



**HAL**  
open science

# Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques

Christelle Despas

► **To cite this version:**

Christelle Despas. Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10285 . tel-01747112

**HAL Id: tel-01747112**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747112v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



LCPE  
Laboratoire de Chimie Physique  
pour l'Environnement

U.F.R. - S.T.M.P.  
G.F.D. : Chimie et Physicochimie  
Moléculaires et Théoriques

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

# Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I Spécialité Chimie et Electrochimie Analytiques

par

Christelle DESPAS

---

## Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques

---

Soutenu publiquement le 5 Novembre 1998  
devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président du jury :	Pr. A. Burneau	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
Rapporteurs :	Dr. J. Ly Pr. J. B. Nagy	Ingénieur de recherche, CEA Saclay Professeur, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur (Belgique)
Examineurs :	Dr. V. Moulin Pr. J. Bessière Dr. A. Walcarius	Ingénieur de Recherche, CEA Saclay Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy Chargé de recherche, CNRS, Nancy



## Remerciements

*« Qu'il est difficile de remercier avec des mots justes et pertinents, sans tomber dans la banalité ou dans la boîte de cirage, toutes les personnes avec lesquelles j'ai travaillé ou simplement bavardé !  
Mais que toutes sachent le plaisir que j'ai éprouvé à travailler à leur contact »*

*Je remercie très sincèrement le Professeur J. Bessière pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de Chimie et Electrochimie Analytiques des Interfaces solide - solution et des Solutions, pour le soutien financier qu'il m'a accordé durant ces trois années de thèse et pour m'avoir fait confiance en me proposant des enseignements comme en me faisant participer à d'autres sujets de recherche. Malgré un emploi du temps chargé, il s'est toujours montré disponible, partageant son expérience et ses larges connaissances. Pour tout cela, merci.*

*Je ne saurais comment exprimer toute ma reconnaissance à A. Walcarius (pensée pour Anne et Kévin) pour avoir suivi de très près ce travail, pour les constants échanges, pour sa bonne humeur (rappelez vous : pas plus de trois « mauvaises » blagues par jours !) et tout, et tout, et tout (sauf quand même pour le désordre !)... Il me manque les mots pour décrire plus justement ces trois années passées dans la même équipe, Oh !, mais il en existe un tout simple, deux syllabes et trois lettres : AMI !*

*Je remercie également vivement Madame V. Moulin (CEA, Paris) ainsi que Messieurs J. Ly (CEA, Paris), Professeur J. B. Nagy (Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur (Belgique)) pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Que C. Louis reçoive à travers ces quelques phrases le témoignage de ma plus authentique gratitude. Je garderai de très bons souvenirs de toutes nos discussions scientifiques ou sur les petites choses du quotidien, de nos débats sur le monde et de notre complicité. Merci pour m'avoir fait goûter au plaisir d'enseigner surtout de m'avoir permis d'en être un vrai acteur.*

*J'exprime ma reconnaissance au Professeur A. Burneau, directeur de l'équipe de Spectrochimie des Interfaces, pour avoir bien voulu présider le jury et pour les discussions constructives que nous avons pu avoir durant le DEA et la thèse. Je le remercie également pour m'avoir donné les différents échantillons de silices (Kieselgel 60 (Merck), Aerosil 200 (Degussa), un échantillon de Silice de Stöber).*

*Je ne saurai oublier A. Labrosse qui a synthétisé et caractérisé l'échantillon de silice de Stöber utilisé pour cette étude et qui, avec bonne humeur (!!!) a toujours été présent pour répondre à mes questions.*

*Je n'oublie pas B. Humbert qui a trouvé du temps pour réaliser, analyser les spectres Raman et corriger le paragraphe qui en expose les résultats dans ce manuscrit. Merci aussi pour avoir pris le temps de répondre à mes questions chaque fois que je venais vous déranger.*

*Je remercie le Professeur M.J. Hudson de l'Université de Reading (Angleterre) pour nous avoir donné l'échantillon de MCM-41.*

*Merci aussi à Madame M. François et Monsieur J.F. Villieras du Laboratoire Environnement - Minéralurgie (Nancy) pour la réalisation de l'isotherme à l'eau sur l'échantillon de la silice de Stöber.*

*Un grand merci à J. Lambert pour les analyses XPS des poudres de silices cuivrées ainsi que sa grande disponibilité et à Monsieur J.J. Ehrhardt, directeur du Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement et de l'équipe de Spectroscopie des Interfaces pour m'avoir aidé à analyser les spectres obtenus.*

*Mes remerciements sont adressés également à Messieurs J.P. Moulin (pensée pour Dali et les enfants) et D. Mulot pour leurs contributions « mécaniques ». Un montage à modifier, une pièce à ajuster, un problème de fuite (Hein ! Jean Paul), toujours ils étaient là. Merci aussi pour votre bonne humeur. Une pensée particulière pour notre coureur de semi-marathon (Rendez-vous pris pour Sedan - Charleville), toutes ses sucreries, ses remontants, sa très très grande gentillesse (je suis quand même toujours un peu vexée pour le pull du 5 Novembre contre la chemise du 13 !!). A notre amitié !*

*Je ne saurais bien sûr oublier :*

*- toutes les autres personnes de l'équipe, du laboratoire ou de l'extérieur avec lesquelles j'ai travaillé ou échangé quelques mots ou simplement un sourire et qui ont rendu ces années agréables : M. Perdicakis (bonjour de Meg. !), Messieurs Antoine et KISSIENNE (SOS électronique et informatique), Marie-Rose, Christelle (les secrétaires), Arlette, Marcel, Monsieur Pariset, M. Alnot, J. Cortot, Thierry D, Fabienne, J. Menaucourt, J. Fusy, Mustapha A., Y. Pillet, Pr. E. Giorghiu, Dr. M. Chehimi, Anna Gonzalo, G. Roy.....*

*- les docteurs passés, présents et futurs : Odile, Lydie, Nathalie, Elodie, Nsoki (pensée pour Rose, Ester et David), Catherine, Pascale, Christian, Lilian, Béatrice, Nadège, Arnaud, Emilie, Jérôme (pensée toute particulière.....), Grégory, Stéphanie, Cédric, Séverine, Francine, Jérôme D., Mathieu..*

*- les stagiaires et étudiants de DEA présents et passés*

*Une pensée particulière pour Tania et David (Hong kong fou fou !), pour deux très grandes personnalités : A. Cassuto et G. Piquard (le gentleman) et pour ceux qui n'ont pas pu venir à la présentation de la thèse mais qui y était par la pensée, Henri W., Lucienne D.....*

*Merci à ceux qui m'ont soutenu et eu confiance en moi : mes parents, ma sœur, Jérôme, ma famille, mes ami(e)s*



*« ...Il y a des gens qui disent que la science est desséchante, qu'elle nous attache à la matière, qu'elle tue la poésie, source unique de tous les sentiments généreux. L'âme qu'elle a touchée se flétrit et devient réfractaire à tous les nobles élans, à tous les attendrissements, à tous les enthousiasmes. Cela, je ne le crois pas... »*

*Henri Poincaré (1854 - 1912), Science et méthode*

*A*  
*mes Parents*  
*Delphine, Jérôme, mes Grands-Parents*



## *Sommaire*



<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>CHAPITRE I : Connaissances Bibliographiques .....</b>	<b>5</b>
--	----------

1. La silice .....	7
1.1 Ses propriétés de surface.....	8
1.1.1 Mesure globale de caractérisation .....	8
1.1.1.1 Caractérisation morphologique.....	8
1.1.1.2 Mesure de la surface spécifique.....	8
1.1.1.3 Notion de porosité.....	9
1.1.1.4 Caractérisation de la réactivité globale .....	9
1.2 Les groupements superficiels.....	11
1.2.1 Les groupements siloxane .....	11
1.2.2 Les groupements silanol .....	13
1.2.2.1 Nature des groupements silanol.....	13
1.2.2.2 Quantification des sites réactifs $\equiv \text{SiOH}$ .....	14
1.2.2.3 Mise en évidence des différentes natures des groupements silanol.....	15
1.2.2.4 Réactivité des groupements silanol.....	16
1.2.2.5 Estimation de la constante d'acidité .....	17
1.3 La stabilité des silices en milieu aqueux.....	18
1.4 Une silice amorphe particulière : la silice de Stöber.....	19
2. Interaction des silices avec les cations .....	21
2.1 Adsorption des cations hydratés .....	21
2.2 Adsorption des hydroxydes.....	22
2.3 Adsorption du cation complexé .....	23
3. Deux nouvelles méthodes applicables au suivi de la fixation de cations métalliques sur la silice en milieu ammoniacal .....	24
3.1 Mesure d'impédance hautes fréquences .....	24
3.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiée par la silice.....	25
4. Références bibliographiques .....	26

<b>CHAPITRE II : Matériaux et méthodes.....</b>	<b>31</b>
---	-----------

1. Matériaux .....	33
1.1 Gel de silice .....	33
1.2 Silice de Stöber .....	34
1.3 Aerosil 200.....	35
1.4 MCM 41.....	35

2. Méthodes .....	37
2.1 Mesures d'impédance hautes fréquences .....	37
2.1.1 Rappel théorique.....	37
2.1.1.1 Phénomènes diélectriques .....	37
2.1.1.2 Phénomènes de polarisation.....	38
2.1.2 Définitions des paramètres diélectriques .....	41
L'impédance complexe.....	41
Permittivité et pertes diélectriques.....	42
Fréquence de relaxation .....	44
Domaine de fréquence pour notre étude .....	45
2.1.3 Théorie des milieux dispersés .....	46
2.1.4 Diagrammes de Nyquist .....	46
2.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiée.....	48
2.2.1 Généralité sur l'électrochimie .....	48
2.2.2 Intérêt des électrodes modifiées chimiquement.....	48
2.2.2.1 Electrodes modifiées à argile .....	49
2.2.2.2 Electrodes modifiées à zéolithe.....	49
2.2.2.3 Les électrodes à silice incorporée.....	51
Principe .....	51
Préparation.....	51
Electrochimie à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par la silice .....	52
2.2.3 Les méthodes électrochimiques.....	52
2.2.3.1 Voltampérométrie "onde carrée" .....	52
Intérêt des techniques pulsées .....	52
Principe de la voltampérométrie à tension carrée .....	53
2.2.3.2 La voltampérométrie cyclique.....	55
2.3 Chromatographie d'échange d'ions .....	57
2.3.1 Principe .....	57
2.3.2 Conditions expérimentales de dosage .....	58
2.4. Spectrométrie d'émission atomique (sources à plasma).....	58
2.4.1 Généralité et principe.....	58
2.4.2 Conditions expérimentales .....	59
3. Références bibliographiques .....	60

## **CHAPITRE III : Etude de l'ionisation des silices .....**

1. Introduction .....	67
2 Le gel de silice.....	68
2.1 Fixation de l'ammoniac .....	68
2.1.1 Mise en évidence in situ de l'ionisation par diélectricité .....	68
2.1.1.1 Caractérisation diélectrique du gel de silice avant ionisation .....	68
Influence de la fréquence .....	68
Influence de la force ionique.....	70

2.1.1.2 Ionisation de la silice par l'ammoniac. Evolution des paramètres diélectriques..	70
Etude en mode statique .....	72
Etude en mode dynamique.....	74
Effet de la force ionique sur la mise en évidence de l'ionisation .....	75
2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac .....	76
2.1.2.1 Résultats diélectriques.....	76
2.1.2.2 Relation entre les pertes diélectriques et la constante apparente de réaction.....	78
2.1.2.3 La spectroscopie Raman.....	81
2.1.3 Influence de la présence d'ions sur le taux d'ionisation.....	86
2.1.3.1 Cas d'un cation monovalent.....	86
2.1.3.2 Cas d'un cation bivalent : l'ion calcium .....	87
2.1.4 Stabilité de la liaison $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ .....	89
2.2 Généralisation de l'ionisation au milieu basique moléculaire et anionique .....	92
2.2.1 Mise en évidence diélectrique de l'ionisation .....	92
2.2.1.1 Les bases qui réagissent avec la silice.....	96
2.2.1.2 Les bases qui réagissent sans variation de la permittivité diélectrique .....	97
2.2.1.3 Les bases incapables d'ioniser la silice .....	98
2.2.2 Quantification .....	99
2.2.3 Modélisation diélectrique .....	102
2.2.3.1 Diagrammes de Nyquist .....	102
2.2.3.2 Application du modèle des milieux dispersés.....	105
2.3 Conclusion .....	106
3. La silice de Stöber .....	107
3.1 Caractérisation diélectrique de la silice de Stöber .....	107
3.2 Mise en évidence de la microporosité de la silice de Stöber par la réaction avec l'ammoniac .....	109
3.3 Propriété de tamis moléculaire des silices de Stöber .....	111
3.3.1 Bases de taille inférieure à 0,3 nm.....	111
3.3.2 Bases de taille comprise entre 0,2 et 0,3 nm .....	114
3.3.3 Bases de taille supérieures à 0,3 nm .....	114
3.4 Influence de la présence d'ions sur l'ionisation de cette silice particulière.....	117
Remarque sur la solubilité de la silice de Stöber .....	120
3.5 Modélisation diélectrique .....	121
4 Conclusion.....	123
5. Références bibliographiques .....	125

## Chapitre IV : Fixation du cuivre(II) sur la silice en milieu ammoniacal.....

1. Introduction .....	127
2. Mise en évidence de la fixation par des méthodes classiques.....	129
2.1 Quantification par l'analyse de la solution de cuivre(II).....	131
2.1.1 Influence de la concentration initiale du cuivre(II).....	131
2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac .....	133
2.1.3 Influence du temps de réaction .....	133
2.1.4 Influence de la présence d'ions dans le milieu réactionnel .....	133
2.1.5 Influence de la nature de la silice .....	135

2.2 Analyse directe de la silice cuivrée ( $\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ .....	136
2.2.1 Analyse par spectrométrie de photoélectron X.....	136
2.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV-visible à fibres optiques .....	138
3 Suivi <i>in situ</i> de l'adsorption par les mesures d'impédance hautes fréquences.....	141
4. Etude par l'électrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiée .....	144
4.1 Une analyse semi - quantitative .....	144
4.1.1 Accumulation du cuivre(II) sur la silice en milieu $\text{NH}_3$ .....	144
4.1.2 Influence du milieu de détection .....	148
4.2 Analyse quantitative par voltampérométrie « onde carrée » .....	152
4.2.1 Influence de la nature de la silice .....	154
4.2.2 Sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre(II) .....	156
4.2.2.1 Influence des cations alcalins et alcalino - terreux.....	156
4.2.2.2 Influence des « métaux de transition » .....	158
4.2.2.3 Influence des ligands.....	158
4.3 Application aux milieux naturels synthétiques .....	160
5. Conclusion.....	163
6. Références bibliographiques .....	164

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES ..... 167

<b>ANNEXES</b> .....	171
1. Mesures diélectriques en mode statique et dynamique.....	173
1.1 Les montages expérimentaux .....	173
Les cellules coaxiales.....	173
La cellule pour l'étude à flux continu .....	174
1.2 Principe des mesures .....	175
Calcul de la permittivité diélectrique .....	175
Remarque : .....	176
1.3 Etalonnage des cellules .....	176
2. Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiée par la silice (SMCPE) .....	177
2.1 Préparation de l'électrode modifiée à silice incorporée.....	177
2.2 Procédure accumulation - détection voltampérométrique .....	177
2.3 Voltampérométrie cyclique.....	179
3. Publications .....	180

# *Introduction Générale*



La silice est abondante en milieu naturel. Ses propriétés de surface, rappelées dans le premier chapitre, lui permettent d'adsorber des espèces très diverses sous forme moléculaire ou chargée. C'est ainsi que l'on retrouve ce minéral dans de nombreuses applications dont nous pouvons citer, par exemple, l'utilisation comme phase stationnaire de chromatographie, comme support catalytique ou encore son intervention dans des phénomènes de séparation ou dans le domaine de la chimie de l'environnement par le biais, par exemple, du transport de polluants ou de métaux lourds. Les interactions avec ces composés chargés positivement peuvent être de nature électrostatique, la silice possédant sur une large gamme de pH ( $2 < \text{pH} < 14$ ) une charge de surface négative, ou procéder par la formation de liaisons hydrogène avec les groupements silanol de surface,  $\equiv \text{SiOH}$ . On dénombre également les interactions par transfert de proton liées à la propriété acide faible des  $\equiv \text{SiOH}$  ( $\text{pK}_a = 6,8$ ). Cette faculté à échanger le proton est largement considérée lors de la fixation des cations métalliques et fait, ici, l'objet de notre préoccupation puisque nous nous intéressons à la fixation des ions cuivriques en milieu ammoniacal sur les silices. L'étude de l'adsorption des cations sur une large gamme de pH a montré que l'accumulation des cations sur ces matériaux est d'autant plus importante que le milieu est basique. La présence de bases organiques complexantes de la famille des amines, que l'on trouve dans les milieux naturels (charbon, produits pétroliers, goudron...) augmente encore la quantité des cations accumulés à la surface de la silice. Même si ces phénomènes ont été décrits pour la première fois au début du siècle, ce n'est que depuis ces deux dernières décennies que le mécanisme de fixation en milieu aminé est étudié : dans une première étape, la silice subit une ionisation par la base présente dans le milieu puis le cation, complexé ou non, s'adsorbe à son tour par échange d'ion. L'étape d'ionisation est d'une grande importance dans ce mécanisme mais très peu d'informations sont disponibles et de nombreuses questions restent posées quant au comportement des silices vis-à-vis des molécules basiques et des cations.

Dans ce but, nous introduisons la notion de surface modèle, rendue nécessaire compte tenu de la complexité et du faible nombre des groupements silanol des silices naturelles. Notre choix s'est porté sur des silices synthétiques, amorphes, à grande aire spécifique et possédant un nombre important de groupements silanol. L'abondance des sites réactifs permet l'utilisation des méthodes classiques d'analyse. Parmi les silices étudiées, nous distinguerons le gel de silice (Merck) et une silice particulière, préparée suivant la méthode de Stöber. Cette dernière se caractérise par la porosité de ses billes comme le montrent sa faible surface spécifique apparente mesurée au krypton et son nombre de  $\equiv \text{SiOH}$ , déterminé par thermogravimétrie, du même ordre de grandeur que le gel de silice.

Nous considérons dans un premier temps l'adsorption de l'ammoniac en solution aqueuse utilisée comme base moléculaire modèle. L'influence de sa concentration sur le degré d'ionisation des silices, la présence de cations dans le milieu basique puis la généralisation de cette étude à d'autres bases moléculaires et anioniques doivent permettre de mieux comprendre la réactivité de ces matériaux en présence de bases et les relations existantes entre le pH, la force de la base et l'évolution du nombre de sites de surface. La confrontation des résultats obtenus sur le gel de silice et la silice de Stöber pourront apporter des précisions quant à la réactivité des groupements silanol suivant leur accessibilité et confirmer chimiquement la notion de porosité dans le cas des silices de Stöber.

La fixation des ions cuivriques sur la silice en milieu ammoniacal est ensuite analysée. Le cuivre(II) présente les avantages d'avoir une spéciation et une chimie en solution bien connue, ainsi que de donner des complexes colorés avec l'ammoniac. Faisant partie des métaux de transition, il est reconnu comme polluant (la quantité limite autorisée dans les eaux superficielles est égale à 0,05 mg l<sup>-1</sup> soit 7,9 10<sup>-7</sup> mol l<sup>-1</sup>, *Gestion des sites (potentiellement) pollués BRGM éditions, 1995*) et se trouve souvent associé à la présence d'autres cations comme le zinc ou le cadmium. La fixation du cuivre(II) en milieu ammoniacal est largement examinée pour la préparation de catalyseur. Mais la nature de l'interaction entre les groupements silanolate et le complexe cuivrique n'est pas élucidée, certains la définissent comme électrostatique,  $2(\text{SiO}^-)\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  et d'autres proposent la formation d'un complexe ternaire  $(\text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ . De plus, peu d'informations sont disponibles sur le comportement du cuivre(II) vis-à-vis des silices suivant les caractéristiques du milieu. Nous considérons alors les effets de la présence d'autres cations alcalins, alcalino terreux et métalliques ainsi que l'influence de complexant fort du cuivre(II) sur l'accumulation des ions cuivriques à la surface de la silice.

De manière générale, les résultats sont obtenus par l'analyse de la solution à l'équilibre et/ou par celle du solide, mais dans tous les cas, il est nécessaire d'isoler le solide de son milieu. Cette opération fait alors disparaître la notion d'interface solide - solution et peut entraîner des modifications de surface. Une meilleure compréhension des équilibres entre les solides et les solutions nécessite le développement de techniques autorisant des études dans des conditions *in situ* et non destructives. Dans le cadre de l'étude de l'ionisation des silices par des bases et de la fixation des ions cuivriques en milieu ammoniacal, nous introduisons deux méthodes répondant à ces exigences : les mesures d'impédance hautes fréquences (ou diélectricité) et l'électrochimie appliquée à des électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice. Ces deux techniques ont déjà montré leur aptitude à caractériser et suivre dans des conditions *in situ* des phénomènes se produisant à l'interface solide - solution. La diélectricité a notamment mis en évidence l'adsorption et la nature de l'interaction des collecteurs sur des minéraux dans le cadre d'opérations de flottation. L'électrochimie au moyen d'électrodes modifiées a déjà permis la construction d'isothermes d'adsorption et l'étude des équilibres d'échange d'ions dans les zéolithes. Ces mesures rapides doivent permettre d'accéder à d'importantes informations concernant la nature des interactions entre les différentes espèces envisagées (la silice, les bases, le complexe cuivre(II) - ammoniac), le degré d'avancement de la réaction, l'influence du milieu. Une connaissance plus complète de la sélectivité du cuivre(II) vis-à-vis de la silice en milieu ammoniacal permet d'envisager l'utilisation de ce matériau pour la mise au point d'un capteur ampérométrique des ions cuivriques.





# *CHAPITRE I*

## *CONNAISSANCES BIBLIOGRAPHIQUES*

1. La silice .....	7
1.1 Ses propriétés de surface .....	8
1.1.1 Mesure globale de caractérisation .....	8
1.1.1.1 Caractérisation morphologique .....	8
1.1.1.2 Mesure de la surface spécifique .....	8
1.1.1.3 Notion de porosité .....	9
1.1.1.4 Caractérisation de la réactivité globale .....	9
1.2 Les groupements superficiels .....	11
1.2.1 Les groupements siloxane .....	11
1.2.2 Les groupements silanol .....	13
1.2.2.1 Nature des groupements silanol .....	13
1.2.2.2 Quantification des sites réactifs $\equiv$ SiOH .....	14
1.2.2.3 Mise en évidence des différentes natures des groupements silanol .....	15
1.2.2.4 Réactivité des groupements silanol .....	16
1.2.2.5 Estimation de la constante d'acidité .....	17
1.3 La stabilité des silices en milieu aqueux .....	18
1.4 Une silice amorphe particulière : la silice de Stöber .....	19
2. Interaction des silices avec les cations .....	21
2.1 Adsorption des cations hydratés .....	21
2.2 Adsorption des hydroxydes .....	22
2.3 Adsorption du cation complexé .....	23
3. Deux nouvelles méthodes applicables au suivi de la fixation de cations métalliques sur la silice en milieu ammoniacal .....	24
3.1 Mesure d'impédance hautes fréquences .....	24
3.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice .....	25
4. Références bibliographiques .....	26





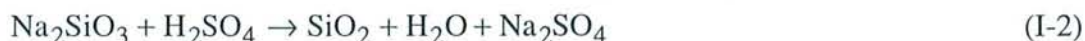
## 1. La silice

La silice est un oxyde de silicium dans lequel l'atome Si est tétracoordiné (à l'exception de la Stishovite de coordinence 6<sup>[1,2]</sup>). Son abondance dans la nature en tant que principal composant (avec les silicates) de l'écorce terrestre et sa multiplicité de structure offrent à ce matériau un large éventail d'applications. On compte parmi les plus importantes son utilisation en tant qu'adsorbant (rétention de polluants<sup>[3,4]</sup>, de métaux lourds<sup>[5]</sup>, traitements des eaux<sup>[6-10]</sup>, phase stationnaire de chromatographie<sup>[11-13]</sup>, support catalytique<sup>[14-20]</sup> ou capteurs<sup>[21, 22]</sup>. Certaines silices se trouvent à l'état naturel, sous forme cristalline, tels le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la stishovite, la mélanophlogite, ou sous forme amorphe comme le verre de silice, les opales, les diatomites (silices biogéniques). Elles peuvent être également synthétisées ; trois voies principales sont alors possibles<sup>[23]</sup> :

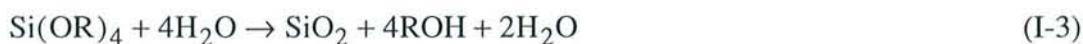
- (i) en phase vapeur à partir d'un halogénure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) décomposé dans une flamme  $\text{H}_2/\text{air}$  atteignant des températures de 1000 à 1100°C (équation I-1). La silice obtenue est appelée silice de combustion, de pyrolyse ou pyrogénique.



- (ii) par une réaction d'hydrolyse - précipitation en milieu acide d'un silicate soluble (principalement  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (équation I-2). Cette méthode conduit, sous contrôle du pH, aux gels de silice ou aux silices de précipitation. Une discussion complète sur la formation et la distinction de ces deux types de silice est donnée par Iler<sup>[2]</sup> et Legrand et ses collaborateurs<sup>[23]</sup>.



- (iii) par hydrolyse - polymérisation d'un alkoxyasilane ( $\text{Si}(\text{OR})_4$  où  $\text{R} = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) (équation I-3). On peut citer les silices de Stöber<sup>[24]</sup> préparées suivant ce principe en milieu alcool /  $\text{NH}_3$ . Les particularités de ce matériau sont décrites au paragraphe 1.4.



Ces divers modes de préparation et les conditions expérimentales qui en dérivent sont autant de facteurs responsables des propriétés physico - chimiques et de la réactivité des silices. Il est cependant établi que les groupements silanol de surface sont principalement à l'origine des interactions entre le solide et les différents substrats.

Dans ce chapitre, nous rappellerons rapidement les propriétés et les méthodes de caractérisation globale des silices et de ses groupements superficiels. Nous résumerons ensuite son comportement en solution aqueuse afin de mieux définir sa réactivité vis-à-vis d'espèces susceptibles d'être adsorbées, et plus précisément des cations métalliques en milieu basique dans le cadre de l'échange d'ions. Finalement, nous discuterons de l'apport de deux nouvelles

méthodes (mesures d'impédance hautes fréquences et l'électrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice) pour la mise en évidence, dans des conditions *in situ* et non destructives, de la réactivité de surface d'un tel matériau.

## 1.1 Ses propriétés de surface

Depuis de nombreuses années, ce souci de définir précisément les propriétés de surface des silices occupe de nombreuses équipes de chercheurs. Ces tentatives de compréhension passent par la caractérisation globale du matériau afin de mieux connaître sa structure et par l'analyse de ses groupements superficiels pour une connaissance plus précise de sa réactivité. L'évolution des méthodes de caractérisation et leur utilisation en complémentarité permet encore aujourd'hui d'éclaircir de nombreux points controversés. Nous nous sommes inspirés principalement des travaux de Iler<sup>[2]</sup>, Navrocki<sup>[13]</sup> et Legrand et ses collaborateurs<sup>[23]</sup> pour répertorier les principales propriétés et méthodes de caractérisation des silices.

### 1.1.1 Mesure globale de caractérisation

La structure des silices amorphes a principalement été étudiée par microscopie, porosimétrie et par des mesures de surface spécifique. Des mesures de potentiel, d'acidité ou de basicité de la surface permettent quant à elles d'appréhender la réactivité générale de la silice.

#### 1.1.1.1 Caractérisation morphologique

La diversité des modes de synthèse des silices divisées amène à plusieurs formes de particules. La microscopie électronique à transmission permet une approche globale de ces différentes morphologies. Les images obtenues des silices de combustion et de précipitation comparées à celle d'une silice de Stöber font apparaître des formes distinctes de particules. Les deux premiers matériaux sont constitués d'ensembles d'agrégats tandis que les particules de silice de Stöber sont des billes de taille monodisperse<sup>[23, 25]</sup>. De ces premières observations, on peut alors s'attendre à des réactivités différentes en fonction de la nature de la silice.

#### 1.1.1.2 Mesure de la surface spécifique

Un paramètre important pour décrire un solide est la surface spécifique. La réactivité des particules solides est directement reliée à cette notion : plus cette surface est importante, plus le solide joue un rôle primordial dans les interactions avec la solution. L'aire spécifique est obtenue à partir des résultats d'adsorption de diverses molécules en phase gazeuse (adsorption d'azote, de gaz rares (He, Ar, Kr), d'eau vapeur) et en phase liquide (tensioactifs cationiques comme le bromure de cétylméthylammonium (CTAB), colorants (tels le bleu de méthylène<sup>[26]</sup>, le rouge de méthyle<sup>[27]</sup>), ou encore à partir de titrages par la soude<sup>[28, 29]</sup>). La quantité de ces molécules

adsorbées sur la silice et le traitement des courbes isothermes d'adsorption - désorption des gaz permettent d'accéder à la valeur de surface spécifique donnée en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ <sup>[30]</sup>. Cependant, Heston et ses collaborateurs<sup>[31]</sup> ont montré que la détermination de l'aire spécifique par le dosage par NaOH devait être prise avec précaution compte tenu de l'impossible saturation de la surface par les ions  $\text{OH}^-$ <sup>[32]</sup> et de la dissolution de la silice.

### 1.1.1.3 Notion de porosité

La mesure de porosité est plus communément effectuée par l'intrusion du mercure dans les particules<sup>[33, 34]</sup> mais la microscopie électronique<sup>[25]</sup>, comme la forme des courbes isothermes d'adsorption - désorption permettent l'appréciation de la nature de la porosité. La comparaison des quantités de molécules de différentes tailles adsorbées permet également de formuler une hypothèse sur la porosité accessible de la silice. Le tableau I-1 précise cette notion de porosité en fonction de la taille de l'ouvertures des pores.

Tableau I.1 : Correspondance entre les différents termes définissant la porosité et l'ouverture des pores

Termes	Taille de l'ouverture des pores [IUPAC]
Macroporosité	> 50 nm
Mésoporosité	2 - 50 nm
Microporosité	0 - 2 nm



### 1.1.1.4 Caractérisation de la réactivité globale

Pour les applications, il est nécessaire d'avoir une idée sur les interactions entre les particules et le milieu utilisé. L'analyse chimique des groupements superficiels permet de décrire ce comportement mais la mesure du potentiel de surface, de l'énergie superficielle et de l'acidité et basicité en donne déjà une vue globale.

Les méthodes électrocinétiques rendent compte de l'évolution de la charge de surface en fonction du potentiel. Il s'agit d'un paramètre important pour mieux connaître d'une part les interactions susceptibles d'avoir lieu en présence de molécules<sup>[35, 36]</sup> et d'autre part la stabilité des particules en solution en fonction du pH, de la force ionique et de la nature de l'électrolyte<sup>[37-40]</sup>. A partir des mesures de potentiel électrocinétique<sup>[41]</sup>, on définit le pH de charge nulle (PCN), pH où la charge de surface est neutre en milieu aqueux. Les silices amorphes possèdent un PCN égal à  $2,5 \pm 0,2$ <sup>[2, 42, 43]</sup> (figure I-1). Cela signifie que pour des pH inférieurs à 2,5, la surface est chargée positivement et la silice devient un échangeur d'anions potentiel (équation I-4(a)) ; au pH supérieur au PCN, sa charge de surface négative autorise la

fixation d'espèces positives (équation I-4(b)). Ce phénomène est directement relié au caractère amphotère des groupements silanol.



Il est également possible de déterminer la densité de charge de surface par dosage potentiométrique. Dans les années 70, Abendroth<sup>[44]</sup> détermine la densité de charge de silices poreuses et non poreuses à partir du titrage par HCl et démontre l'importance du pH ( $2 < \text{pH} < 9$ ) et de la force ionique ( $10^{-2} - 1 \text{ mol l}^{-1}$ ).

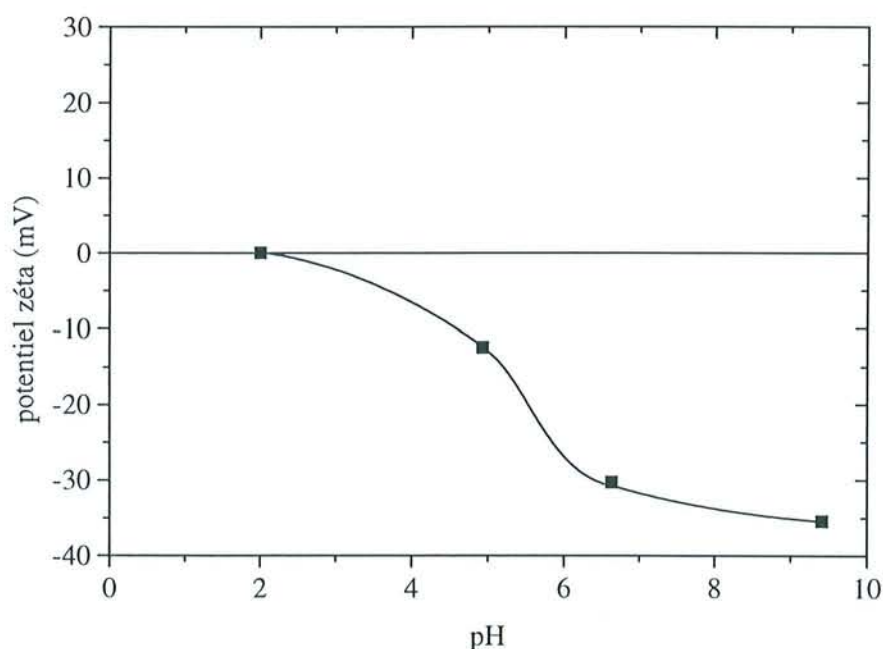


Figure I-1 : Evolution du potentiel zéta du gel de silice en fonction du pH (force ionique  $10^{-2} \text{ M}$  ; appareil zétamètre Zéphyr)

La caractérisation de l'acidité ou basicité de surface est capable de rendre compte de la réactivité de la silice. Ces paramètres dépendent de la nature de l'oxyde, de la charge, de la configuration électronique et du rayon de l'ion métallique le constituant. Pour cela, de multiples techniques sont mises en oeuvre : la spectroscopie infrarouge, la mesure granulométrique, l'utilisation d'indicateurs de Hammett et l'adsorption de molécules comme l'ammoniac, la pyridine ou le dioxyde de carbone<sup>[45-47]</sup>. Tous les résultats tendent à prouver que la silice est un oxyde de faible acidité sans aucun site basique comme en témoigne l'absence d'adsorption du  $\text{CO}_2$ .

L'adsorption de telles molécules, dites molécules sondes, est capable de donner une image de la répartition énergétique de la surface. Les méthodes principalement utilisées pour suivre les phénomènes sont la microcalorimétrie, la spectroscopie infrarouge<sup>[48-50]</sup> et la chromatographie en phase gazeuse<sup>[23]</sup>. Il est mis en évidence que la silice possède une hétérogénéité énergétique de surface provoquée, sans aucun doute, par la présence de sites de réactivités différentes.

En résumé, la silice apparaît comme un matériau aux propriétés complexes. Les différents modes de caractérisation montrent que sa structure est dépendante du mode de préparation. Des silices peuvent se présenter sous formes de particules sphériques monodisperses ou bien d'agrégats, posséder, pour une granulométrie donnée, des surfaces spécifiques importantes (de l'ordre de centaines de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) comme très petites (quelques  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), avoir une porosité de l'ordre du  $\mu\text{m}$  comme de l'angström. L'appréhension de sa réactivité montre une hétérogénéité chimique du matériau. Une connaissance plus complète de cet oxyde est alors obtenue par l'analyse des groupements superficiels.

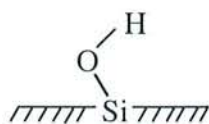
## 1.2 Les groupements superficiels

Trois types de sites sont dénombrés à la surface d'une silice : les groupements silanol ( $\equiv \text{SiOH}$ ) provenant de l'adsorption de molécules d'eau, les groupements siloxane ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ) et une quantité trace de radicaux de surface pouvant provenir de la rupture de la liaison  $\equiv \text{Si} - \text{O}$ <sup>[48]</sup>. Mais ce sont essentiellement les groupements silanol qui conditionnent les propriétés de la silice. Avant leur étude en détail, précisons les quelques propriétés des ponts siloxane.

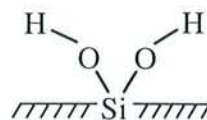
### 1.2.1 Les groupements siloxane

Ces groupements possèdent un caractère hydrophobe et leur configuration électronique engageant les doublets libres de l'oxygène sont responsables de leur faible réactivité. Cependant, ces ponts  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  peuvent intervenir dans la rétention de molécules non polaires. Toutefois, la proportion de molécules ainsi retenues est faible en comparaison avec l'utilisation d'une phase stationnaire alkylée. On notera également que ces groupements peuvent devenir des sites d'activité chimique inhabituelle lorsqu'ils apparaissent à la suite du traitement thermique d'une silice. La déficience en électrons de l'atome de silicium et la tension de cycle autorise une chimisorption dissociative des molécules<sup>[51-53]</sup> (par exemple l'eau, l'ammoniac, le méthanol). La molécule de méthanol, par son adsorption, permet en effet, la formation d'un nouveau groupement silanol ( $\equiv \text{SiOH}$ ) et d'un méthoxysilyle ( $\equiv \text{Si} - \text{OCH}_3$ ).

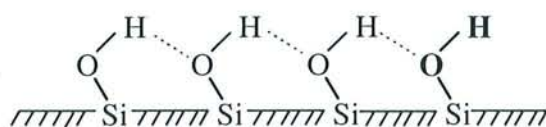
(a) silanol isolé



(b) silanol géminé

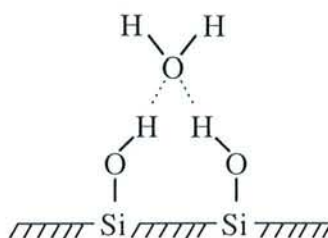


(c) silanol voisin



(d) silanol terminal

(e) eau physisorbée



(f) silanol terminal triple

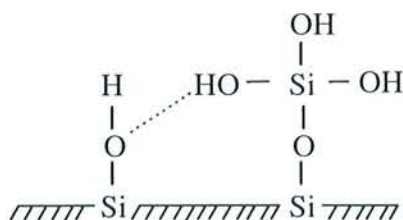


Figure I-2 : Multiplicité des groupements silanol : groupements silanol (a) isolés, (b) géminés, (c) voisins associés par liaison hydrogène, (d) groupement silanol terminal et (f) groupement silanol terminal triple.



Ces groupements interviennent très peu dans la chimie de surface de la silice en solution aqueuse. Ce sont effectivement les groupements silanol qui conditionnent les propriétés de surface.

## 1.2.2 Les groupements silanol

La chimisorption de molécules d'eau à la surface de la silice donne naissance à des entités  $\equiv\text{SiOH}$  appelées groupements silanol. Plusieurs types de ces groupements sont répartis sur la surface de la silice, leurs propriétés respectives composent alors celles de la silice. Dans ce paragraphe, nous décrivons les résultats obtenus par les principales méthodes utilisées pour mettre en évidence les différentes formes de ces groupements ainsi que ceux permettant de connaître leur réactivité. Il faut cependant remarquer qu'il est difficile de séparer les méthodes permettant de mettre en évidence la nature des groupements et celles décrivant leur réactivité : ces deux domaines d'étude sont interdépendants, la réactivité est un bon moyen pour distinguer le type de  $\equiv\text{SiOH}$ , comme la nature de ces derniers peut renseigner sur leur propriété chimique.

### 1.2.2.1 Nature des groupements silanol

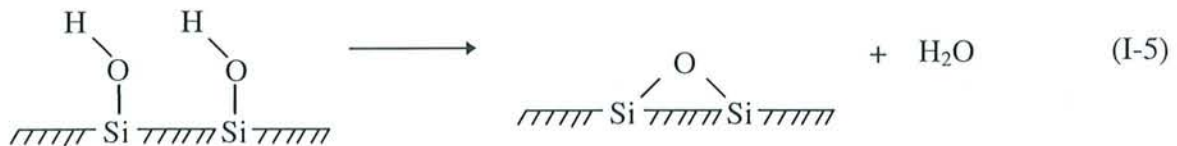
On dénombre plusieurs types de groupements silanol : les groupements silanol isolés,  $\equiv\text{SiOH}$  (figure I-2(a)), les géminés  $\equiv\text{Si}(\text{OH})_2$  (figure I-2(b)) et les voisins (figure I-2(c)) dont on distingue les  $\equiv\text{SiOH}$  terminaux (figure I-2(d)). On note également la présence de  $\equiv\text{SiOH}$  internes formés par le piégeage de groupements silanol pendant la formation des particules et/ou de la pénétration de l'eau dans la structure du solide. Ces groupements sont soumis à des interactions particulières pouvant influencer la réactivité globale du matériau. Les groupements voisins sont capables d'interagir entre eux par des liaisons hydrogène (figure I-2(c)). Les groupements  $\equiv\text{SiOH}$  peuvent interagir avec les molécules d'eau par liaison hydrogène (figure I-2(e)) et se recouvrir d'une ou plusieurs couches d'hydratation. Ces molécules d'eau jouent un rôle important dans la réactivité de surface. En effet, Noller<sup>[54]</sup> émet l'hypothèse que l'eau favorise la polarisation de la liaison  $\equiv\text{SiO}-\text{H}$  et donc le départ du proton. L'eau peut également intervenir comme site d'adsorption par la présence de ses groupements OH. Ces deux interférences principales, réactivité et interaction avec les groupements silanol, ont incité les chercheurs à mieux connaître le rôle de l'eau adsorbée sur la silice<sup>[55-57]</sup>. De même, l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , produit au cours de la dissolution de la silice (cf. I-1.3) peut venir se condenser sur la surface et former une nouvelle espèce où l'atome de silicium est relié à 3 groupements hydroxyle  $\equiv\text{Si}(\text{OH})_3$  (figure I-2(f))<sup>[2]</sup>.

La connaissance du nombre et de la nature des différents groupements  $\equiv\text{SiOH}$  est essentielle pour comprendre la réactivité chimique des silices.

### 1.2.2.2 Quantification des sites réactifs $\equiv \text{SiOH}$

Suivant la nature de la silice, la quantité de groupements silanol en surface est estimée entre 4 et 8,5 OH nm<sup>-2</sup>[2]. La principale méthode pour évaluer le nombre de ces groupements est la thermogravimétrie (encore appelé programmation de désorption thermique, DTP). Les techniques spectroscopiques permettent également cette approche quantitative, le plus souvent couplées à la réactivité des dits groupements. Dans ce paragraphe, nous résumerons les divers principes de détermination quantitative.

L'analyse thermique est basée sur la déshydratation de l'échantillon, les groupes hydroxyle des groupements silanol se condensent pour former des groupements siloxane ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ). Au départ d'une molécule d'eau correspond la formation d'un groupement siloxane à partir de deux groupements hydroxyle (équation I-5). La détermination du nombre de  $\equiv \text{SiOH}$  est réalisée à partir de la perte de masse de l'échantillon rapportée à la surface spécifique.



La présence de molécules d'eau physisorbées peut entraîner, par sa désorption au cours du traitement thermique, la surestimation du nombre de groupements à la surface de la silice, il en est de même pour la présence de certaines espèces adsorbées pendant la synthèse (par exemple la présence résiduelle de groupements éthoxy à la surface de la silice de Stöber). On remarquera aussi que ce procédé de déshydratation peut modifier les caractéristiques de surface. Legrand et coll.<sup>[23]</sup> montrent que la réhydroxylation de la silice après complète désorption n'est pas réversible et entraîne la création majoritaire de groupements silanol essentiellement voisins liés en diminuant la proportion de groupements silanol géminés.

Les méthodes spectroscopiques permettent aussi de quantifier le nombre de  $\equiv \text{SiOH}$  à la surface d'une silice. Humbert<sup>[58]</sup> montre récemment que la spectroscopie RMN couplée à la spectroscopie Raman permet d'estimer plus précisément la densité de groupements silanol à la surface d'une silice pyrogénique.

Une autre voie pour déterminer le nombre des groupements silanol est l'utilisation de leur réactivité. En faisant réagir différentes espèces, on peut espérer obtenir des informations sur les groupements eux-mêmes. La liste, non exhaustive, présentée ci-dessous énumère les réactifs les plus couramment employés à cet effet ainsi que les techniques d'analyse couplées (le plus souvent c'est la méthode spectroscopique IR). Encore une fois, il est difficile de dissocier la quantification des groupements silanol de leur réactivité.

On peut dénombrer les groupements silanol par :

- (i) réaction d'échange D<sub>2</sub>O avec une détection spectroscopie IR ou spectrométrie de masse qui permet d'inclure la quantification des groupements de surface et internes<sup>[59, 60]</sup>
- (ii) réaction avec NaOH<sup>[28, 29]</sup> ou KOH<sup>[61]</sup>
- (iii) réaction d'halogénéation par le chlorure de thionyle, le chlore, le bore<sup>[57]</sup>
- (iv) réaction avec des composés organométalliques, les réactifs de Grignard<sup>[26]</sup>

- (v) réaction d'alkylation à l'aide d'alkylsilane ou alkoxyasilane<sup>[11, 62, 63]</sup>. Cheng<sup>[64]</sup> détermine le nombre de groupements silanol total en analysant la quantité adsorbée de molécules à chaîne alkyle et en dosant par NaOH les groupements  $\equiv \text{SiOH}$  résiduels
- (vi) réaction avec des composés du titane, de l'aluminium, du bore. Marrow détermine la quantité de  $\equiv \text{SiOH}$  isolés ( $1,1 \equiv \text{SiOH nm}^{-2}$ ) sur une silice pyrogénique en utilisant plusieurs molécules sondes ( $\text{ZnMe}_2, \text{BCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{AlMe}_3, \text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ ) et la spectroscopie IR<sup>[65]</sup>
- (vii) adsorption d'alcool de différentes longueurs de chaîne.
- (viii) La chromatographie phase gazeuse permet la quantification de ces groupements par la rétention du benzène et du cyclohexane<sup>[66]</sup>...

### 1.2.2.3 Mise en évidence des différentes natures des groupements silanol

Les principales méthodes mises en jeu dans la reconnaissance des différents groupements  $\equiv \text{SiOH}$  sont les techniques spectroscopiques (spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectroscopie Raman) en couplage avec des réactions chimiques. La réactivité particulière de chacun de ces groupements est utilisée. Dans ce paragraphe, nous ne ferons que décrire succinctement les performances de ces méthodes.

La spectroscopie IR est probablement le plus important des outils employés pour appréhender la chimie de surface de la silice. Elle permet de distinguer les groupements  $\equiv \text{SiOH}$  libres ( $3760\text{-}3735 \text{ cm}^{-1}$ ), les  $\equiv \text{SiOH}$  liés par liaison hydrogène ( $3620\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ), les groupements internes ( $3680 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'eau moléculaire physisorbée. Mais la bande trop large des groupements libres ne permet pas (ou difficilement) la distinction entre les  $\equiv \text{SiOH}$  isolés et géminés<sup>[56, 60]</sup>. La quantification partielle des groupements silanol en surface d'une silice est rendue possible en utilisant la spectroscopie proche infrarouge en transmission qui a la particularité de séparer clairement la bande des  $\equiv \text{SiOH}$  et de l'eau.

Cette méthode est souvent couplée à un traitement thermique pour mieux distinguer les différentes espèces présentes en surface. Le traitement jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  permet d'éliminer l'eau physisorbée. En continuant le chauffage jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , les groupements silanol éliminés sont ceux le plus fortement liés par liaison hydrogène. En continuant le traitement thermique au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , on diminue le nombre de groupements isolés<sup>[67]</sup>, ceux soumis à de plus faibles interactions. Cependant, une constatation générale s'impose, les processus de déshydratation et de déshydroxylation sont complexes, la condensation des groupements silanol peut intervenir avant ou après les plages de température données précédemment.

La spectroscopie IR a permis à Kondo<sup>[68]</sup> de montrer que la nature des groupements silanol n'est pas aussi simple qu'il y paraît. En effet, il fait apparaître l'existence d'un nouveau type de  $\equiv \text{SiOH}$  échangeables à  $\text{D}_2\text{O}$  (comme les  $\equiv \text{SiOH}$  libres) mais non réactif vis-à-vis du méthanol ou du triméthylchlorosilane (contrairement aux  $\equiv \text{SiOH}$  libres). L'espèce  $\equiv \text{SiOH}$  détectée dépend non seulement du traitement thermique imposé mais également du mode de préparation du matériau.

Le développement de la méthode RMN pour l'analyse du solide, permet en application à la silice (RMN CP/MAS du  $^{29}\text{Si}$ ) de distinguer les groupements silanol géminés, les  $\equiv \text{SiOH}$  simples et les ponts siloxane<sup>[58]</sup>. Cette technique vient alors en complément de la méthode IR. D'autre part, il est nécessaire d'employer la RMN MAS  $^1\text{H}$  pour discerner les groupements silanol libres de ceux qui sont liés par liaison hydrogène. L'utilisation de l'échange  $\text{D}_2\text{O}$  en

complément montre la présence de groupements internes, inaccessibles à la modification chimique.

La spectroscopie Raman détecte la présence de groupements  $\equiv \text{SiOH}$  et donne quelques informations sur les groupements siloxane suivant qu'ils se situent dans un arrangement à 5 - 6 ou 3 atomes de silicium<sup>[69-72]</sup>. Une description plus complète de la méthode et de son apport pour l'étude de la silice est donnée au chapitre III, paragraphe 2.1.2.3.

Un aperçu global des sites de surface est obtenu par la spectroscopie ESCA. L'analyse de l'échantillon par le bombardement de photoélectrons X révèle la présence de composantes attribuables aux  $\equiv \text{SiOH}$  (534 eV), à la liaison  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  (523,3 eV), et une troisième donnée témoigne d'une densité électronique importante sur des atomes de silicium (>530,5 eV) ou d'oxygène. L'attribution de cette dernière composante reste encore à l'état d'hypothèse (présence de groupements silanolate  $\equiv \text{SiO}^-$ , de radicaux  $\equiv \text{SiO}^*$  provoqués par le bombardement ionique, ou l'élongation d'un pont siloxane).

L'utilisation de ces techniques en complémentarité permet d'obtenir une bonne image de la surface de la silice. Le couplage avec l'analyse par voie chimique (utilisation de molécules sondes) est aussi un moyen pour définir la nature des groupements superficiels. On notera que la technique IR est largement utilisée pour suivre l'adsorption de ces molécules sur les groupements silanol.

Morrow<sup>[73]</sup> montre que la modification chimique est une méthode puissante pour sonder la nature des  $\equiv \text{SiOH}$ . En faisant réagir de nombreuses molécules comme  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnMe}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{GaMe}_3$ ,  $\text{BEt}_3$ , ou encore  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ , les produits obtenus sont différents suivant la nature des  $\equiv \text{SiOH}$  mis en jeu. Par exemple, le chlorure de titane donne trois produits distincts avec respectivement les groupements silanol isolés, voisins et géminés alors que  $\text{GaMe}_3$  ne réagit pas avec les  $\equiv \text{SiOH}$  géminés libres de liaison hydrogène. Van Cauwelaert<sup>[74]</sup> avait déjà montré au début des années 70, avec le benzène et la triéthylamine, la sélectivité des sites d'adsorption en fonction de la nature de la molécule sonde.

L'autre paramètre important pour décrire les silices est le nombre de groupements silanol présents par unité de surface.

#### 1.2.2.4 Réactivité des groupements silanol

Il est légitime de penser que les différents types de groupements silanol, leur distribution et leur accessibilité influencent la réactivité de ces matériaux. Ce fait vient d'être évoqué en énumérant les diverses méthodes de caractérisation et de quantification de ces groupements utilisant des molécules sondes. La distinction de réactivité est prédominante entre les  $\equiv \text{SiOH}$  libres et liés par liaison hydrogène. La plupart des chercheurs sont d'accord pour dire que les  $\equiv \text{SiOH}$  les plus réactifs sont les groupements isolés<sup>[68, 75, 76]</sup>. Il a été démontré que les  $\equiv \text{SiOH}$  libres interviennent dans la plupart des adsorptions de molécules comme les amines<sup>[50, 76, 77]</sup>, alors que les molécules d'eau sont susceptibles de réagir davantage avec les groupements reliés par liaison hydrogène<sup>[50]</sup>. Cette dernière observation a été précédemment contestée par Kiselev<sup>[60]</sup>. L'utilisation de molécules sondes polyfonctionnelles (polyamines, diols ...) sont

capables de donner des informations sur la répartition des groupements silanol, en addition à leur réactivité. L'ensemble de ces réactions d'adsorption est principalement suivi par les techniques spectroscopiques ; le plus généralement, la surface de la silice est traitée thermiquement avec ou sans effet de pH<sup>[68]</sup>, ou modifiée par l'adsorption de molécules<sup>[75]</sup> afin de sélectionner, au mieux, les groupements silanol à la surface.

La nature des interactions avec les molécules sondes demeure cependant controversée. En effet, si on peut s'attendre à ce que des bases faibles s'adsorbent par la formation de liaisons hydrogène et que les molécules de plus forte basicité le fassent par un transfert de proton, la réalité est moins évidente et c'est sans compter avec les propriétés acides des groupements silanol.

### 1.2.2.5 Estimation de la constante d'acidité

L'analyse globale des propriétés de surface et l'étude électrocinétique concluent à une acidité des groupements de surface faible et à des propriétés amphotères des groupements silanol (équation I-4(a)(b)). Cependant, dans le domaine de pH compris entre 2 et 14, la surface possède une charge négative. Dans les réactions, il ne faudra tenir compte que de la constante de dissociation acide du groupement (équation I-6). Rappelons que le pKa du couple  $\equiv \text{SiOH}_2^+ / \equiv \text{SiOH}$  est égale à  $-2,0$ <sup>[2]</sup>.

Une estimation du pKa des groupements silanol (pKa égal à  $6,8 \pm 0,2$ ) est avancée par Schindler et coll.<sup>[78]</sup> qui utilisent le titrage de la silice en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Cependant, la situation se trouve être plus compliquée, en effet la mesure donne une moyenne du pKa de l'ensemble de tous les groupements silanol et ne reflète pas forcément l'existence de  $\equiv \text{SiOH}$  d'acidité différente. Iler<sup>[2]</sup> reporte des valeurs de pKa des groupements  $\equiv \text{SiOH}$  variant entre 6,5 et 9,2. Zhdanov<sup>[79]</sup> donne une estimation du pKa, en utilisant la triéthylamine comme molécule sonde, égale à 7 pour les  $\equiv \text{SiOH}$  libres alors que les  $\equiv \text{SiOH}$  liés par liaison hydrogène seraient moins acide. Plus récemment, Sonnefeld<sup>[32]</sup> démontre, à partir de données expérimentales et de calculs théoriques, la dépendance du pKa des groupements silanol en fonction de différents paramètres (taille des particules, charge de surface et surtout du degré de dissociation...) avec une échelle de pKa variant de 6 à 10.



En conclusion, la nature, la répartition, le type d'association (liaison hydrogène) ainsi que le nombre de groupements silanol influencent la réactivité de la silice. Une estimation des propriétés de surface peut être rendue par une étude globale (microscopie électronique à transmission, mesure de la surface spécifique, du potentiel de surface...) mais c'est à partir d'une étude plus précise des sites de surface que pourront être définies les caractéristiques de l'échantillon de silice envisagé. Les groupements de surface principaux sont les groupements silanol  $\equiv \text{SiOH}$ . Les méthodes spectroscopiques, le traitement thermique et l'utilisation de molécules sondes permettent d'appréhender au mieux leur nature, leur nombre et leur réactivité. Les principaux résultats montrent que cet oxyde de silicium possède des propriétés d'acide

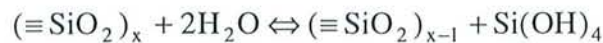
faible, que les groupements silanol isolés sont plus réactifs que ceux liés par liaisons hydrogène et que leur pKa dépend de leur nature et du degré d'avancement de la réaction de dissociation. Les modes de préparation ainsi que les traitements thermiques sont capables de modifier les propriétés de la silice. Chaque échantillon de silice est particulier, ce qui rend difficile la généralisation de leurs propriétés.

Dans le cadre de l'utilisation d'un tel matériau pour la fixation de cations métalliques en milieu basique, il est nécessaire de préciser quelques points sur son comportement en solution aqueuse.

### 1.3 La stabilité des silices en milieu aqueux

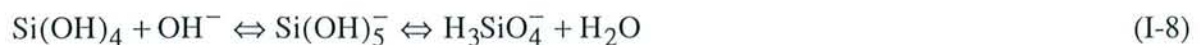
Le plus grand désavantage de la silice est sa solubilité en milieu basique (pH > 8), son domaine de stabilité se situe entre pH 2 et 8, limitant ainsi souvent ses applications.

La dissolution de la silice dans l'eau implique une réaction chimique d'hydratation et de déshydratation catalysée par les ions hydroxyde, OH<sup>-</sup> (équation I-7).



La chimisorption de l'ion OH<sup>-</sup> à la surface entraîne la libération de l'acide monosilicique (ou encore acide orthosilicique) Si(OH)<sub>4</sub>. Il se crée alors un équilibre résultant de la compétition entre la désorption et la réadsorption du monomère à la surface de la silice. La réaction de dissolution tend vers un équilibre. La présence en solution d'un excès d'acide orthosilicique conduit à la formation possible de molécules colloïdales (réaction I-7). Dans ces conditions, la présence d'électrolyte ne perturbe pas ce taux de solubilité.

Lorsque le pH augmente encore (pH > 9), la dissolution de la silice augmente rapidement. Ceci s'explique par la formation d'ions silicate à partir du monomère Si(OH)<sub>4</sub> (pKa = 9,6<sup>[2]</sup>) (équation I-8) provoquant le déplacement de l'équilibre I-7 vers la formation du monomère Si(OH)<sub>4</sub><sup>[2, 80]</sup>. L'équilibre est d'autant plus déplacé qu'il existe en solution des cations venant complexer les silicates formés. La dissolution est d'autant plus importante que la force ionique du milieu est grande<sup>[82]</sup> : NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup><sup>[13]</sup>.



D'une manière générale, la solubilité de la silice à pH basique dépend de la nature de la silice (tableau I-2), de la taille, de la forme, de l'état d'hydratation interne des particules. La présence d'impuretés<sup>[2]</sup> à la surface de la silice intervient également sur les propriétés de surface de la silice et influence la solubilité du matériau. La présence de traces de cations métalliques à la surface (et en particulier l'aluminium) réduit la solubilité<sup>[2, 82]</sup>.

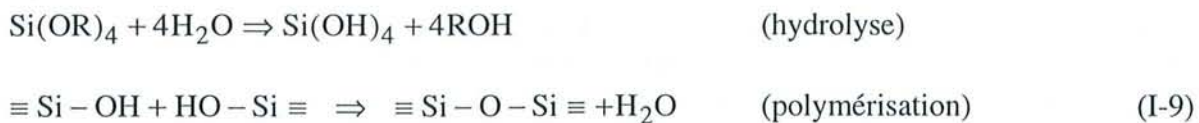
Tableau I-2 : Solubilité de quelques silices<sup>[2]</sup> en équilibre dans l'eau à 25°C

Nature de la silice	solubilité (ppm)	solubilité (mmol l <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>
quartz	7	0,12
verre	92	1,53
silice amorphe	70 à 150	1,16 à 2,50

<sup>(a)</sup> masse molaire de SiO<sub>2</sub> égale 60,08 g mol<sup>-1</sup>

## 1.4 Une silice amorphe particulière : la silice de Stöber

A la fin des années 60, Stöber, Fink et Bohn<sup>[24]</sup> s'intéressent à la possibilité de synthétiser des particules de silice sphériques et monodisperses, comme l'avait observé auparavant Kolbe en faisant réagir le tétraéthylsilicate en milieu eau - alcool - base<sup>[83]</sup>. Stöber et coll.<sup>[24]</sup> étudient l'influence des conditions expérimentales pour synthétiser ces particules de silice à partir de tétraalkoxysilane. Leur préparation se fait selon un processus hydrolyse - condensation dans des mélanges eau - alcool - ammoniac. L'ammoniac joue le rôle de catalyseur morphologique, responsable de la formation des particules sphériques. La réaction peut être schématisée comme suit (équation I-9) :



Ce n'est qu'à la fin des années 80 que de nombreux chercheurs reprennent les travaux de Stöber et coll. voyant l'importance pratique d'un tel matériau. La monodispersité du produit obtenu, la facilité de synthèse, le contrôle de la taille des billes obtenues, grâce aux paramètres expérimentaux adaptables (concentration du tétraalkoxysilane, de l'ammoniac, de la teneur en eau et en alcool de la solution, de la température) en font une poudre modèle<sup>[24, 84, 85]</sup>. Ses domaines d'application peuvent être la chimie des colloïdes pour aider à la modélisation du comportement de suspensions de particules colloïdales compactes, la catalyse, la préparation de membranes céramiques utilisables, par exemple, pour la séparation de gaz à haute température tenant compte que ce matériau inorganique est stable chimiquement et à haute température comparativement aux membranes organiques, actuellement utilisées. De nombreuses équipes de recherche ont alors essayé de mieux comprendre l'influence de chacun des réactifs dans le processus de synthèse mais aussi le mécanisme de formation de ces billes de silice. Deux modèles de croissance des billes sont essentiellement avancés et encore discutés. Matsoukas<sup>[86]</sup> développe un modèle d'accroissement des particules suivant un mécanisme d'addition de monomères : (1) l'hydrolyse du tétraéthoxysilane produit les espèces réactives, (2) ces espèces se condensent, dans une étape appelée nucléation, pour former des monomères de silice et (3) la

taille de ces particules croît par addition de monomères, gouvernée par la diffusion de ces monomères et la réaction de surface.

De son côté, Bogush<sup>[84, 87-90]</sup> décrit, comme mécanisme de formation des particules, un modèle de croissance par agrégation en deux étapes : (1) il y a formation de particules solides dans le milieu liquide (mélanges eau - éthanol - ammoniac) puis (2) la taille de ces particules solides croît par agrégation de petites particules (diamètre inférieur à 1 nm) et non par collision de plus grosses particules. Ce processus d'agrégation est, en quelque sorte, contrôlé par la taille des agrégats ou en d'autres termes par leur charge de surface caractérisant leur stabilité colloïdale. Sur ce schéma de mécanisme, Burneau et coll.<sup>[59]</sup> proposent un ion silanolate intermédiaire à 10 silicium. La synthèse en milieu basique provoque la déprotonation des particules intermédiaires et permet la condensation intraparticulaire ; une réorganisation peut éventuellement avoir lieu. Les billes deviennent plus denses et colloïdalement stables grâce à la déprotonation des groupements silanol de surface. Ce phénomène augmente la charge négative des particules et la croissance par agrégation de nouvelles particules. Malgré toutes les démarches entreprises pour connaître le mécanisme de formation, ce dernier n'est pas entièrement élucidé. La confrontation des différents résultats donne les deux modèles précédemment décrits comme possibles (addition de monomères et modèle d'agrégation) et probablement une combinaison de ces deux processus rendrait le mieux compte du mécanisme de formation. Le mécanisme et les conditions expérimentales gèrent les propriétés de cette silice.

La caractérisation de ces silices sur le plan physico-chimique soulève une grande particularité de ces matériaux en plus de leur caractère physique intéressant (particules sphériques et une monodispersité) : ces silices sont poreuses. La porosité a été soupçonnée par Bogush et coll.<sup>[84]</sup> qui conçoivent que le modèle d'agrégation peut entraîner une porosité. Burneau et coll.<sup>[59]</sup> montrent que la RMN, IR et l'échange au D<sub>2</sub>O corroborent la présence d'une porosité interne des billes de silice de Stöber. La RMN donne un nombre de groupements silanol incompatible ( $1300 \text{ OH nm}^{-2}$ ) avec les faibles surfaces spécifiques de ce matériau (aire inférieure à  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mesurée au Kr). En considérant un nombre raisonnable de groupements hydroxyle ( $4 - 8,5 \text{ OH nm}^{-2}$ ), les groupements silanol sont en majorité à l'intérieur de la structure. L'échange au D<sub>2</sub>O montre qu'ils sont accessibles pour 96% d'entre eux<sup>[59]</sup>. La confrontation des spectres IR et la valeur de densité comparable à celle des silices à grande aire spécifique montrent que les pores de la silice doivent être très petits, voire fermés. Gieshe<sup>[85]</sup> a confirmé la microporosité de ces silices amorphes en se reportant aux travaux de Reichert<sup>[91]</sup> sur la détermination des aires spécifiques par adsorption de différents gaz. Il montre que les aires spécifiques obtenues sont différentes en fonction de la taille de la molécule du gaz utilisé. L'hélium et l'argon offrent une mesure de surface spécifique beaucoup plus importante que celles obtenues par adsorption de krypton ou de xénon. La taille d'ouverture des pores est estimée à 0,3 nm. Récemment, Labrosse<sup>[25]</sup> conclut également à la microporosité de ces silices en utilisant la microscopie électronique à transmission et les isothermes d'adsorption. La combinaison d'autres techniques telles la thermogravimétrie, la spectroscopie Raman, infrarouge et RMN, permet d'apporter des informations sur la structure poreuse de billes de silice et confirme le diamètre d'ouverture des pores inférieur ou égal à 0,3 nm.



## 2. Interaction des silices avec les cations

La présence de groupements silanol confère à la silice d'importantes propriétés adsorbantes. Sa charge de surface négative, dans la gamme de pH comprise entre 2 et 14, autorise les interactions avec des ions de charge positive, et la faible acidité de ses groupements  $\equiv \text{SiOH}$  en fait un échangeur de cations potentiel. En raison de la faible acidité des groupements silanol, les cations hydratés ne sont pas capables de s'adsorber spontanément sur la silice mais nécessitent la présence d'une base. Cette base peut ou non posséder des propriétés complexantes vis-à-vis du cation considéré.

L'adsorption de cations sur la silice est reportée dès le début du siècle par Patrick et coll.<sup>[92]</sup> qui montrent en 1925 l'adsorption des cations sodium et potassium sur le gel de silice à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium, respectivement. Ces cations sodium ou potassium initialement fixés peuvent ensuite s'échanger avec d'autres cations tels que les ions argent, cuivre. Quelques années plus tard, Kolthoff<sup>[93, 94]</sup> décrit l'adsorption des ions baryum, calcium sous leur forme hydroxylée et celle des ions cuivriques en milieu ammoniacal. Dès cette époque, il apparaît clairement que la fixation des cations s'accompagne de la libération de protons. Les groupements silanol sont les sites d'adsorption privilégiés et les groupements silanolate ( $\equiv \text{SiO}^-$ ) agissent comme des complexants de surface vis-à-vis des cations. La dépendance de l'adsorption en fonction du pH est très vite mise en évidence : plus le pH augmente, plus la quantité d'ions adsorbée est grande en relation avec le nombre de groupements  $\equiv \text{SiOH}$  ionisés. Le cation est capable de s'adsorber sur la surface de la silice sous trois formes, chacune dépendant des conditions expérimentales : avec son cortège de molécules d'eau (cation hydraté), hydroxylé ou encore complexé par des ligands organiques ou inorganiques présents en solution. Une grande attention est portée à la compréhension des mécanismes d'adsorption de ces cations sur la silice, essentielle pour la meilleure connaissance fondamentale des phénomènes interface solide - solution et pratique pour la préparation de catalyseurs, le contrôle du transport, de la distribution des métaux lourds entre les eaux naturelles et les minéraux (ou autres surfaces colloïdales). Malgré des efforts importants et le déploiement de nombreuses techniques pour résoudre cette question, il subsiste encore des incertitudes quant aux mécanismes réels.

Dans la suite de ce paragraphe, nous exposons les principaux travaux menés en chromatographie, catalyse ou encore dans le domaine de l'environnement qui ont contribué à répondre à ce problème.

### 2.1 Adsorption des cations hydratés

Leur adsorption est largement gouvernée par le pH de la solution. Plus le pH augmente, plus la quantité de cations fixée croît en accord avec le degré d'ionisation des groupements silanol de la silice. Si l'adsorption de ces espèces est majoritaire en milieu basique, une faible quantité est fixée par attraction électrostatique entre pH 2 et 7. Dugger<sup>[95]</sup> décrit l'adsorption de 17 cations sous leur forme hydratée comme la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements silanol suivie de la complexation des cations avec les groupements silanolate. Il calcule ensuite les constantes de formation de ces différents complexes surface - métal après le dosage à l'équilibre des cations restés en solution, de la mesure du pH et de la valeur moyenne du  $\text{pK}_a$  apparent des groupements superficiels de la silice ( $\text{pK}_{a\equiv\text{SiOH}} = 6,8 \pm 0,2$ <sup>[78]</sup>). Ces résultats

montrent que la stabilité des complexes croît avec le degré de valence du cation. Lobov<sup>[96]</sup> reprend cette étude en déterminant, cette fois, la quantité d'ions fixée sur la silice par la désorption des ions nickel, cobalt et cuivre par titrage acide (HCl). Contrairement à Dugger<sup>[95]</sup>, il trouve une stabilité des complexes  $\equiv \text{SiOCu} \gg \equiv \text{SiOCu} > \equiv \text{SiONi}$ . Le cation n'est lié qu'à un seul groupement silanol. L'état de coordination des cations métalliques dépend de la taille de ces derniers : les plus petits se fixent sur deux groupements  $\equiv \text{SiOH}$  voisins alors que les plus gros ne réagissent qu'avec un seul de ces groupements. Il apparaît également que l'adsorption se fait par attraction électrostatique<sup>[97]</sup>. Schindler<sup>[98]</sup> confirme que le rapport entre le nombre de  $\equiv \text{SiOH}$  et celui des ions fixés est au maximum égal à 2 pour des raisons stériques. Plus récemment, Liu<sup>[99]</sup> développe une approche thermodynamique de l'adsorption des cations zinc et cadmium sur silice et montre l'adsorption favorable du cation de plus grande taille hydratée (le zinc). L'interaction entre la surface et ces ions est de nature électrostatique, il existe une attraction entre la charge négative de surface du matériau et positive du cation. L'influence de la fixation des cations sur silice en terme de modification de charge, est reportée récemment par Zevenhoven<sup>[100]</sup>. L'adsorption du cation calcium réduit la charge négative de la silice et autorise, à forte teneur, d'envisager l'adsorption d'anions.

La rétention de cations sous leur forme hydratée, par interaction électrostatique sur la silice, trouve son application en chromatographie d'échange d'ions. Elle permet la séparation de composés inorganiques (équation I-10) entre pH 4 et 7 en fonction de leur sélectivité de valence et la quantification de ces derniers notamment dans les eaux naturelles, le whisky ou encore le ketchup<sup>[101-105]</sup>.



## 2.2 Adsorption des hydroxydes

L'adsorption des cations augmente avec le pH. Notons aussi que lorsque le milieu devient plus basique, il peut apparaître en solution de nouvelles espèces comme les hydroxydes. Leur participation à la fixation de l'espèce métallique<sup>[106-112]</sup> ainsi que les caractéristiques de réaction sont alors différentes de celles des cations hydratés. Ahrlund<sup>[113]</sup> observe une cinétique d'adsorption plus lente des hydroxydes comparée à celle des cations hydratés. Le mécanisme d'adsorption de ces composés est assimilé à une réaction acide faible - base forte par Greenberg<sup>[114]</sup> mais c'est en terme d'adsorption - précipitation (équation I-11) qu'elle sera le plus souvent caractérisée. James<sup>[107]</sup> observe l'importance des groupes OH liés au cation dans la création d'un lien avec la surface. Farley<sup>[115]</sup> propose ce modèle pour expliquer l'adsorption continue de cations à la surface d'un oxyde par une succession de réactions adsorption - hydrolyse. Lorsque le cation est adsorbé à la surface de la silice, un nouvel hydroxyde de surface se forme autorisant ainsi d'autres adsorptions.

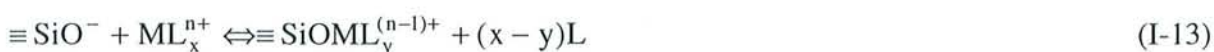


avec S, symbole de la surface de la silice

## 2.3 Adsorption du cation complexé

L'adsorption de cations sur la silice est largement affectée par la présence de molécules complexantes. Kolthoff<sup>[94]</sup> reporte la fixation du cuivre(II) en présence d'ammoniac et remarque que la teneur en cuivre(II) de la silice croît jusqu'à atteindre un maximum lorsque la concentration initiale en ammoniac augmente. Osaki<sup>[116]</sup> observe que la présence d'éthylènediamine favorise une adsorption plus importante du cobalt(II) sur silice. Le milieu basique complexant pour fixer des cations sur la silice est couramment utilisé pour la préparation de catalyseurs avec une bonne distribution de particules métalliques en surface<sup>[14]</sup> et de phases stationnaires pour chromatographie<sup>[117-121]</sup>.

Les interactions des complexes cation - ligands avec les oxydes hydratés font l'objet de nombreuses études, le mécanisme d'adsorption de tels composés est encore aujourd'hui controversé. Certains l'expriment en terme d'attraction électrostatique (équation I-12)<sup>[122-125]</sup> et d'autres l'expliquent en évoquant la formation de complexes ternaires de surface (équation I-13)<sup>[126-129]</sup> avec ou sans première étape d'ionisation des groupements silanol. Dans ce dernier modèle, la liaison peut être de nature covalente ou très polaire.



Clause<sup>[130]</sup> montre la complexité des mécanismes d'adsorption lors de la préparation d'un catalyseur à partir du cuivre complexé par l'éthylènediamine (en). La nature de la liaison évolue au cours de la fixation du complexe : après la formation d'une paire d'ions par attraction électrostatique ( $(\equiv SiO^-)_2, Cu(en)_2^{2+}$ ), les groupements silanolate pénètrent dans la sphère de coordination grâce au départ d'un ligand ; il y a alors formation d'un complexe de surface d'interaction forte. Un peu plus tard, Park<sup>[131, 132]</sup> montre que les mécanismes d'adsorption d'un complexe cation métallique - ligand sur une même surface sont fonction de la concentration initiale en cation et du pH.

Une autre préoccupation est la nature du complexe adsorbé. Des études montrent la dissociation du complexe pendant l'adsorption. Tominaga<sup>[133]</sup> suggère que le complexe cuivre - ammoniac s'adsorbe sous plusieurs formes, intermédiaires entre  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  et  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ . La dissociation du complexe pendant sa fixation est confirmée par des études de la structure électronique du cation, deux ligands ammoniac sont libérés et remplacés par deux groupements silanolate de surface<sup>[134, 135]</sup> pour former un complexe de surface ternaire.

Malgré la mise en oeuvre de nombreuses méthodes permettant l'analyse de la surface (EXAFS (X-ray absorption fine structure spectrometry), ESR (electron spin resonance), microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X, mesures calorimétriques) ou de la solution (dosages des cations et des complexants à l'équilibre, spectroscopie UV - visible, proche IR, spectroscopie d'absorption atomique, pHmétrie) pour mieux comprendre la nature du cation adsorbé, les mécanismes ne sont pas entièrement élucidés. Ces techniques nécessitent le plus souvent, l'isolement du solide du milieu réactionnel ou un prétraitement de l'échantillon, ce qui peut conduire à une modification de la surface du solide ou favoriser le déplacement des équilibres. Il est donc nécessaire de trouver des méthodes applicables directement sur le système solide - solution. Nous proposons l'utilisation de méthodes permettant de suivre la fixation de cations métalliques sur la silice et en particulier en milieu ammoniacal, dans des conditions *in situ* et non destructives. Ces techniques sont la diélectricité à hautes fréquences et l'électrochimie appliquée aux électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice.

### 3. Deux nouvelles méthodes applicables au suivi de la fixation de cations métalliques sur la silice en milieu ammoniacal

#### 3.1 Mesure d'impédance hautes fréquences

La technique diélectrique hautes fréquences, basée sur la mesure de la permittivité diélectrique  $\epsilon^*$ , apparaît comme un outil performant pour suivre l'adsorption de composés organiques ou inorganiques sur des solides conducteurs ou isolants<sup>[136-143]</sup>. Elle permet une approche des phénomènes d'interaction à l'interface solide - liquide de manière *in situ*, non destructive et rapide, contrairement à la plupart des autres techniques qui n'autorisent l'étude que dans des conditions généralement perturbatrices pour l'échantillon. La méthode est applicable à de nombreux processus d'adsorption. Bessière et ses collaborateurs<sup>[136-139]</sup> ont montré son aptitude à suivre l'adsorption de collecteurs et de déprimants sur des minéraux conducteurs et non conducteurs, en particulier la galène et la malachite. Cette méthode est également bien adaptée pour étudier l'activation ou la désactivation de la blende,  $ZnS$ <sup>[140]</sup>, de la sphalérite<sup>[141, 142]</sup>, ou de la malachite<sup>[143]</sup> par des solutions contenant les ions appropriés. La méthode d'impédance hautes fréquences s'applique aussi en galénique<sup>[44, 145]</sup>, au suivi du comportement de résines échangeuses d'ions<sup>[146]</sup> comme l'ont montré initialement les travaux de Hanai<sup>[147-149]</sup>. Il ressort de ces études, la capacité de cette méthode à faire la distinction entre des adsorptions d'ordre physique et chimique.

En raison des performances obtenues lors de la caractérisation de ces différents phénomènes d'adsorption de plusieurs composés sur des solides variés, la technique d'impédance hautes fréquences apparaît comme un outil performant pour des études dans des conditions *in situ*. Il semble donc intéressant d'adapter cette technique pour suivre et caractériser les interactions entre l'ammoniac, les cations cuivrriques et la silice.

### 3.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice

Le concept original d'électrodes chimiquement modifiées apparaît au milieu des années 70<sup>[150]</sup> et combine les propriétés intrinsèques des modifiants avec les méthodes électrochimiques. Citons le cas des électrodes à pâte de carbone modifiées par des zéolithes où sont alliées ses propriétés intrinsèques de tamis moléculaire et les techniques électrochimiques<sup>[151, 152]</sup>. En plus des applications possibles de ces électrodes (dosage ampérométrique<sup>[153-155]</sup> et biocapteurs<sup>[156, 157]</sup>), de nombreux chercheurs utilisent cette technique pour mieux comprendre les mécanismes d'échange et de transfert électroniques<sup>[158-161]</sup>. Les électrodes modifiées par la silice n'apparaissent qu'au milieu des années 80 malgré des propriétés de surface intéressantes du matériau (capacité d'adsorption, chimie acide - base, stabilité thermique, réactivité des groupements de surface) et son utilisation importante en chromatographie pour la préparation de nouvelles phases stationnaires, en catalyse ou encore en tant qu'adsorbant ou complexant. La silice incorporée dans des électrodes joue essentiellement le rôle de support pour des composés électroactifs ou non<sup>[162-175]</sup>.

Néanmoins, très peu d'études emploient les électrodes à silice incorporée pour ses propriétés de surface (des espèces électroactives peuvent s'accumuler à sa surface<sup>[176-179]</sup>). Les électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice pure sont employées avec succès pour le dosage de composés organiques<sup>[177-180, 182]</sup> n'utilisant ainsi que les propriétés adsorbantes. Walcarius et coll.<sup>[181]</sup> tirent avantage de la chimie de surface de la silice en milieu ammoniacal pour montrer l'aptitude des électrodes à silice incorporée à accumuler du cuivre(II) à l'état de trace. Ce même groupe de chercheurs montre, très récemment, qu'il est possible d'obtenir dans des conditions *in situ* et rapides des isothermes d'adsorption. L'étude de l'adsorption du Hg(II) à pH 5 sur silice au moyen de ces électrodes modifiées montre la possibilité d'obtenir un capteur ampérométrique sélectif du mercure(II) dans ces conditions<sup>[183]</sup>.

Les électrodes à pâte de carbone à silice incorporée apparaissent comme un nouvel outil pour le développement de nouveaux capteurs électrochimiques mais ces études récentes déterminent également son aptitude à apporter des précisions sur la chimie de surface de la silice elle-même en utilisant des espèces électroactives. A partir de ces considérations, il nous paraît intéressant d'utiliser cette nouvelle technique pour apporter des précisions sur les interactions ayant lieu à l'interface silice - solution de cuivre(II) en présence d'ammoniac.



## 4. Références bibliographiques

- [1] P. Pascal, « *Nouveau traité de Chimie Minérale* », tome VIII, Ed. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1965
- [2] R.K. Iler, « *The Chemistry of Silica* », Wiley interscience, 1979
- [3] B. Shah, A.K. Rakshit, S. Devi, *J. Surface Sci. Technol.*, 8(1), 1992, 37
- [4] M.N. Ahmed, R.N. Ram, *Environmental Pollution*, 77, 1992, 79
- [5] C. P. Huang, H.A. Elliott, R.M. Ashmead, *Journal WPCF*, 1977, 745
- [6] S. Akman, H. Ince, U. Köklü, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 1992, 187
- [7] D.E. Leyden, G.H. Luttrell, *Anal. Chem.*, 47(9), 1975, 1612
- [8] J.S. Fritz, J.N. King, *Anal. Chem.*, 48(8), 1976, 570
- [9] H. Ince, S. Akman, U. Köklü, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 1992, 560
- [10] U. Köklü, *Chimica Acta Turcica*, 12, 1984, 265
- [11] K.K. Unger, K. Berg, *Z. Naturforschung*, 24b(4), 1969, 454
- [12] R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, « *Chromatographie en phase liquide et supercritique* », Masson, Paris, 1991
- [13] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A*, 779, 1997, 29
- [14] E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, « *Characterization and Chemical modification of silica surface* », Elsevier, The Netherland, 1995
- [15] K. Ogura, T. Koreishi, J. Yano, K. Mine, *Journal of Molecular Catalysis*, 79, 1993, 47
- [16] A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, *J. Chem. Faraday Trans. 1*, 79, 1983, 127
- [17] T.A. Dorling, B.W.J. Lynch, R.L. Moss, *Journal of catalysis*, 20, 1971, 190
- [18] M.A. Kohler, H.E. Curry-Hyde, A.E. Hugues, B.A. Sexton, N.W. Cant, *Journal of Catalysis*, 108, 1987, 323
- [19] Z.X. Cheng, C. Louis, M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91(preparation of catalysts VI), 1995, 1027
- [20] A.A. Slinkin, A.L. Klyachko, E.S. Shpiro, G.I. Kapustin, T.N. Kucherova, A. Y. Stakheev, L.V. Ermolov, *Kinetics and Catalysis*, 32(3), 1991, 649
- [21] J. Lin, C.W. Brown, TRAC, *Trends Anal. Chem.*, 16, 1997, 200
- [22] K.S. Alber, J.A. Cox, *Mikrochim. Acta*, 127, 1997, 131
- [23] A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Cernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J.P. Gallas, J.F. Hemidy, J.C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Advances in Colloid and Interface Science*, 33, 1990, 91-330
- [24] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 26, 1968, 62
- [25] A. Labrosse, A. Burneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 221, 1997, 107
- [26] A. Meier, H. Gamsjäger, *Reactive Polymers*, 11, 1989, 155
- [27] I. Shappiro, I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, 776
- [28] A. Meffert, A. Langenfeld, *Z. Anal. Chem.*, 249, 1970, 231
- [29] G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, 28(12), 1956, 1981
- [30] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, 309
- [31] W.M. Heston, R.K. Iler, G.W. Sears, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, 147
- [32] J. Sonnefeld, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 155, 1993, 191
- [33] A.J. Lecloux, J. Bronckart, F. Noville, C. Dodet, P. Marchot, J.P. Pirard, *Colloids and Surfaces*, 19, 1986, 359
- [34] A.R. Minihan, D.R. Ward, W. Whitby, *Advances in Chemistry Series*, 234, 1994, 341
- [35] M.W. Rutland, R.M. Pashley, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 130(2), 1989, 448

- [36] Z. Huang, Z. Yan, T. Gu, *Colloids and Surfaces*, 36, 1989, 353
- [37] S. Kittaka, T. Morimoto, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 55(2), 1976, 431
- [38] G.H. Bolt, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, 1166
- [39] J. Sonnefeld, A. Göbel, W. Vogelsberger, *Colloids Polym. Sci.*, 273, 1995, 926
- [40] J. Sonnefeld, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 183, 1996, 597
- [41] R.J. Hunter, « *Zeta Potential in Colloid Science* », Academic Press Inc., San Diego, 1988
- [42] G.R. Wiese, R.O. James, T.W. Healy, *Disc. Farad. Soc.*, 52, 1971, 302
- [43] G.A. Parks, *Chem. Rev.*, 65, 1965, 177
- [44] R.P. Abendroth, *J. Phys. Chem.*, 76(18), 1972, 2547
- [45] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.*, 94, 1990, 6371
- [46] K.G. Proctor, D.E. Leyden, *Chem. Modif. Surf.*, 3, 1990, 137
- [47] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 118, 1997, 113
- [48] B. Fubini, V. Bolis, A. Cavenago, E. Garrone, P. Ugliengo, *Langmuir*, 9, 1993, 2712
- [49] T.W. Boyle, W.J. Gaw, R.A. Ross, *J. Chem. Soc.*, 1965, 240
- [50] M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 59(3), 1977, 532
- [51] B.C. Bunker, D.M. Haaland, T.A. Michalske, W.L. Smith, *Surface Science*, 222, 1989, 95
- [52] R. Sokoll, H. Hobert, I. Schmuck, *Journal of Catalysis*, 121, 1990, 153
- [53] B.A. Morrow, I.A. Cordy, *J. Phys. Chem.*, 80(18), 1976, 1998
- [54] H. Noller, B. Mayerböck, G. Zundel, *Surface Science*, 33, 1972, 82
- [55] A. Burneau, J. Lepage, G. Maurice, *J. Non-Cryst. Solids*, 217, 1997, 1
- [56] J. Lepage, A. Burneau, N. Guyot, G. Maurice, *J. Non-Cryst. Solids*, 217, 1997, 11
- [57] I. Shapiro, H.G. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, 219
- [58] B. Humbert, *J. Non-Cryst. Solids*, 191, 1995, 29
- [59] A. Burneau, B. Humbert, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 75, 1993, 111
- [60] A.V. Kiselev, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 1971, 14
- [61] A.K. Ganguly, *J. Phys. Chem.*, 55, 1951, 1417
- [62] K. Yoshinaga, H. Yoshida, Y. Yamamoto, K. Takakura, M. Komatsu, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 153(1), 1992, 207
- [63] W. K. Lowen, E.C. Broge, *J. Phys. Chem*, 65, 1961, 16
- [64] W. Cheng, M. McCown, *Journal of Chromatography*, 318, 1985, 173.
- [65] B.A. Morrow, A. J. Mc Farlan, *Langmuir*, 7, 1991, 1695.
- [66] T. Takeuchi, T. Miwa, N. Nagae, *Chromatographia*, 35(7/8), 1993, 375
- [67] A. Burneau, B. Humbert, O. Barrès, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, *The Colloid Chemistry of Silica*, 234, 1994, 199
- [68] S. Kondo, M. Igarashi, K. Nakai, *Colloids and Surfaces*, 63, 1992, 33
- [69] L.L Hensh, J.K. West, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 25, 1995, 37
- [70] S. Wallace, *PhD Thesis*, Univ. Gainesville, 1991
- [71] S. Wallace, J.K. West, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 152, 1993, 101
- [72] B. Humbert, A. Burneau, J.P.Gallas, J.C. Lavalley, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 1992, 75
- [73] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, *J. Non-Cryst. Solids*, 120, 1990, 61
- [74] F.H. Van Cauwelaert, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 76(10), 1972, 1434
- [75] M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 73(12), 1969, 4269
- [76] T.I. Titova, L.S. Kosheleva, *Colloids and Surfaces*, 63, 1992, 67
- [77] F.H. Van Cauwelaert, F. Vermoortele, J.B. Uytterhoeven, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 1971, 66

- [78] P. Schindler, H.R. Kamber, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, 1781
- [79] S.P. Zhdanov, L.S. Kosheleva, T.I. Titova, *Langmuir*, 3, 1987, 960
- [80] J.D. Rimstidt, H.L. Barnes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1980, 1683
- [81] S.S. Jørgensen, *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 1968, 335
- [82] J. Falkenhagen, P.G. Dietrich, *Am. Lab.*, 26, 1994, 48.
- [83] G. Kolbe, « *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure* », Dissertation, Jena, 1956
- [84] G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, 1988, 95
- [85] H. Gieshe, *Journal of the European Ceramic Society*, 14, 1994, 189
- [86] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 132(1), 1989, 13
- [87] G. Bogush, C. Zukoski « *The colloid Chemistry of graving silica sphere* » (ceramic microstructure '86), N Y, 1987
- [88] G. Bogush, C. Zukoski, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 142, 1991, 1
- [89] G. Bogush, C. Zukoski, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 142, 1991, 17
- [90] S. Kim, C. Zukoski, *J. Coll Interfac. Sci.*, 139, 1990, 198
- [91] H. Reichert « *Adsorptionsuntersuchungen an SiO<sub>2</sub>-Agglomeraten* », Diplomarbeit, Universität Mainz, 1988
- [92] W.A. Patrick, E.H. Barclay, *J. Phys. Chem.*, 29, 1925, 1400
- [93] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, 36
- [94] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 38(4), 1933, 475
- [95] D.L. Dugger, J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W. W. Cummings, R.W. Maatman, *J. Phys. Chem.*, 68(4), 1964, 757
- [96] B.I. Lobov, I.G. Vinogradova, N.G. Belotserkovskaya, V.V. Bekman, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 31(12), 1986, 1753
- [97] K. Tanigushi, M. Nakajima, S. Yoshida, K. Tarama, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ, 49(4), 1971, 212
- [98] P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P.U. Wolf, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 55(2), 1976, 469
- [99] J. Liu, S.M. Howard, K.N. Han, *Langmuir*, 9, 1993, 3635
- [100] M.F.J. Zevenhoven-Onderwater, J. Røgsenqvist, K.H. Karlsson, *Bioceram. Proc. Int. Symp. Ceram Med.*, 8, 1995, 497
- [101] R.L. Smith, D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, 56, 1984, 610
- [102] T. Iwachido, K. Ishimaru, S. Motomizu, *Analytical Sciences*, 4, 1988, 81
- [103] T. Iwachido, T. Ikeda, M. Zenki, *Analytical Sciences*, 6, 1990, 593
- [104] P. Janos, K. Stulik, V. Pacakova, *Talanta*, 38(12), 1991, 1445
- [105] E. Munaf, R. Zein, T. Takeuchi, T. Miwa, *Analytica Chimica Acta*, 334, 1996, 39
- [106] T.W. Healy, R.O. James, *Advan. Chem.* 79, 1968, 62
- [107] R.O. James, T.W. Healy, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 40(1), 1972, 42
- [108] R.O. James, T.W. Healy, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 40(1), 1972, 65
- [109] V.M. Tsukanova, K.P. Tikhomolova, *Colloid Journal*, 58(5), 1996, 665
- [110] E. Guibal, R. Lorenzelli, T. Vincent, P. Le Cloirec, *Environmental Technology*, 16, 1995, 101-114
- [111] S. Osaki, C. Kikunaga, S. Sugihara, Y. Takashima, *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University Ser. C*, 81(1) 1991, 13
- [112] B.- H. Lee, J.D. Hands, *Pangason Pango Hakhoechi*, 15(2), 1990, 7
- [113] S. Ahrland, I. Grenthe, B. Noren, *Acta Chemica Scandinavica*, 14, 1960, 1059
- [114] S. A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 325
- [115] K.J. Farley, D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 106(1), 1985, 226



- [116] S. Osaki, Y. Kuroki, S. Sugihara, Y. Takashima, *The Science of the Total Environment*, 99, 1990, 93
- [117] M.M Mohamed, E.F. Vansant, *Thermochimica Acta*, 217, 1993, 91
- [118] R. Aigner, H. Spitzzy, R.W. Frei, *Analytical Chemistry*, 48(1), 1976, 2
- [119] F. Guyon, A. Foucault, M. Caude, R. Rosset, *Carbohydrate Research*, 140, 1985, 135
- [120] F. Federici, P. Lionetti, A. Messina, I. Nicoletta, M. Sinibaldi, *Analytical Letters*, 23(7), 1990, 1265
- [121] M. Okamoto, K. Nobuhara, D. Ishii, *Chromatographia*, 39(1/2), 1994, 29
- [122] G. W. Smith, H.W. Howard, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 1008
- [123] M. Che, O. Clause, L. Bonneviot, *Proc 9<sup>th</sup> Inst. Congr. Catal. Calgary*, 4, 1988, 1750
- [124] L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catalysis Today*, 6, 1989, 39
- [125] O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 4709
- [126] F. Vydra, V. Markova, *J. Inorg. Chem.*, 26, 1964, 1319
- [127] A.C.M. Bourg, P. W. Schindler, *Chimica*, 32(5), 1978, 166
- [128] S. Ikoma, S. Takano, E. Nomoto, H. Yokoi, *J. Non - Cryst. Solids*, 113, 1989, 130
- [129] F. Guyon, J. Desbarres, R. Rosset, *Anal. Chim. Acta*, 170, 1985, 311
- [130] O. Clause, L. Bonnevoit, M. Che, M. Verdagner, F. Villain, D. Bazin, H. Dexpert, *Journal de Chimie Physique*, 86(7/8), 1989, 1767
- [131] Y. J. Park, K.-H. Jung, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 160, 1993, 324
- [132] Y.P. Park, K. Jung, K.K. Park, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 172, 1995, 447
- [133] H. Taminaga, Y. Ono, T. Keii, *Journal of Catalysis*, 40, 1975, 197
- [134] T. Ichikawa, H. Yoshida, L. Kevan, *J. Chem. Phys.*, 75(6), 1981, 2485
- [135] M.A. Kohler, H.E. Curry-Hyde, A.E. Hugues, B.A. Sexton, N.W. Cant, *Journal of Catalysis*, 108, 1987, 323
- [136] J. Bessière, J.M. Thiébaud, K. Chlihi, M. El Housni, *Ind. Minér. Mines Carrières Tech.*, Août-sept. 57, 1989
- [137] J. Bessière, A. Etahiri, *Int. J. Miner. Process.*, 38, 1993, 125
- [138] J. Bessière, M. Kayar, *Int. J. Miner. Process.*, 39, 1993, 107
- [139] J. Bessière, A. Etahiri, *Int. J. Miner. Process.*, 42, 1994, 241
- [140] J.M. Thiébaud, K. Chlihi, J. Bessière, G. Roussy, *J. Electroanal. Chem.*, 262, 1989, 131
- [141] J. Bessière, K. Chlihi, J.M. Thiébaud, *Electrochim. Acta*, 31, 1986, 63
- [142] J. Bessière, K. Chlihi, J.M. Thiébaud, G. Roussy, *Int. J. Miner. Process.*, 28, 1990, 1
- [143] J. Bessière, M. El Housni, J.J. Prédali, *Int. J. Miner. Process.* 33, 1991, 165
- [144] E. Benoit, P. Maincent, J. Bessière, *Int. J. Pharm.*, 84, 1992, 283
- [145] E. Benoit, O. Prot, P. Maincent, J. Bessière, *Pharm. Res.*, 4, 1994, 585
- [146] J. Bessière, A. Kléber, I. Sutapa, M. Perdicakis, *Sensors & Actuators B*, 26-27, 1995, 411
- [147] T. Hanai, *Kolloid Z.*, 171, 1960, 23
- [148] T. Hanai, *Kolloid Z.*, 175, 1961, 61
- [149] A. Ishikawa, T. Hanai, N. Koizumi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 62 1984, 251
- [150] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 47, 1975, 1882
- [151] D.R. Rolison, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 867
- [152] M.D. Baker, C. Senaratne, « *The Electrochemistry of Novel Materials* », J. Lipkowski and P.N. Ross, Eds., VCH Publishers, Inc., N.Y., 1994
- [153] A. Walcarius, L. Lamberts, E.G. Derouane, *Electroanalysis*, 7, 1997, 120
- [154] A. Walcarius, L. Lamberts, *Anal. Lett.*, 31, 1998, 585

- [155] C.E. Marshall, *J. Phys. Chem.*, 43, 1939, 1155
- [156] J. Wang, A. Walcarius, *J. Electroanal. Chem.*, 404, 1996, 237
- [157] H. Kotte, B. Gründig, K.-D. Vorlop, B. Strehlitz, U. Stottmeister, *Anal. Chem.*, 67, 1995, 65
- [158] D.R. Rolison, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85, 1994, 543
- [159] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.*, 144, 1995, 39
- [160] D.R. Rolison, C.A. Bessel, M.D. Baker, C. Senaratne, J. Zhang, *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 8610
- [161] P.K. Dutta, M. Ledney, *Progress. Inorg. Chem.*, 44, 1997, 209
- [162] G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, E. Benvenuto, S.C. de Castro, A. Vasquez, *Electrochim. Acta*, 39, 1994, 33
- [163] G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 318, 1991, 247
- [164] L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 37, 1992, 2477
- [165] S. Denofre, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, *Europ. J. Sol. State Inorg. Chem.*, 28, 1991, 1295
- [166] G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 337, 1992, 165
- [167] L.L. Lorencetti, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem.*, 4, 1993, 788
- [168] L.T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 362, 1993, 219
- [169] L.T. Kubota, Y. Gushikem, J. Perez, A.A. Tanaka, *Langmuir*, 11, 1995, 1009
- [170] C.R.M. Peixoto, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Anal. Proc.*, 32, 1995, 503
- [171] L.T. Kubota, F. Gouvea, A.N. Andrade, B.G. Milagres, G. de Oliveira Neto, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 1465
- [172] C.A.B. Garcia, G. de Oliveira Neto, L.T. Kubota, L.A. Grandin, *J. Electroanal. Chem.*, 418, 1996, 147
- [173] L.T. Kubota, B.G. Milagres, F. Gouvea, G. de Oliveira Neto, *Anal. Lett.*, 29, 1996, 893
- [174] Y. Gushikem, C.R.M. Peixoto, U.P. Rodrigues Folho, L.T. Kubota, E. Stadler, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 184, 1996, 236
- [175] R.F. Rochas, S.S. Rosatto, R.E. Bruns, L.T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 433, 1997, 73
- [176] M. Kopanica, V. Stara, *Electroanalysis*, 3, 1991, 13
- [177] M.A. Ruiz Barrio, J.M. Pingarron, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 344, 1992, 34
- [178] R.J. Barrio, Z.G. de Balugera, M.A. Goicolea, *Anal. Chim. Acta*, 273, 1993, 93
- [179] A. Arranz, S.F. de Betono, J.M. Moreda, A. Cid, J.F. Arranz, *Mikrochim. Acta*, 127, 1997, 273
- [180] A. Arranz, M.F. Villalba, S.F. de Betono, J.M. Moreda, M.F. Villalba, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 1997, 768
- [181] A. Walcarius, J. Bessière, *Electroanalysis*, 9(9), 1997, 707
- [182] V. Stara, M. Kopanica, *Electroanalysis*, 1, 1989, 251
- [183] J. Devoy, DEA de Chimie et Physico-chimie Moléculaires, Université de Nancy I, 1998

# CHAPITRE II

## MATERIAUX ET METHODES

1. Matériaux .....	33
1.1 Gel de silice.....	33
1.2 Silice de Stöber .....	34
1.3 Aerosil 200.....	35
1.4 MCM 41.....	35
2. Méthodes.....	37
2.1 Mesures d'impédance hautes fréquences .....	37
2.1.1 Rappel théorique.....	37
2.1.1.1 Phénomènes diélectriques.....	37
2.1.1.2 Phénomènes de polarisation.....	38
2.1.2 Définitions des paramètres diélectriques .....	41
L'impédance complexe .....	41
Permittivité et pertes diélectriques .....	42
Fréquence de relaxation .....	44
Domaine de fréquence pour notre étude .....	45
2.1.3 Théorie des milieux dispersés.....	46
2.1.4 Diagrammes de Nyquist.....	46
2.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées .....	48
2.2.1 Généralité sur l'électrochimie.....	48
2.2.2 Intérêt des électrodes modifiées chimiquement .....	48
2.2.2.1 Electrodes modifiées à argile .....	49
2.2.2.2 Electrodes modifiées à zéolithe .....	49
2.2.2.3 Les électrodes à silice incorporée .....	51
Principe.....	51
Préparation.....	51
Electrochimie à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiées par la silice .....	52
2.2.3 Les méthodes électrochimiques .....	52
2.2.3.1 Voltampérométrie "onde carrée" .....	52
Intérêt des techniques pulsées .....	52
Principe de la voltampérométrie à tension carrée .....	53
2.2.3.2 La voltampérométrie cyclique .....	55
2.3 Chromatographie ionique .....	57
2.3.1 Principe.....	57
2.3.2 Conditions expérimentales de dosage.....	58
2.4. Spectrométrie d'émission atomique (sources à plasma).....	58
2.4.1 Généralité et principe .....	58
2.4.2 Conditions expérimentales.....	59
3. Références bibliographiques .....	60



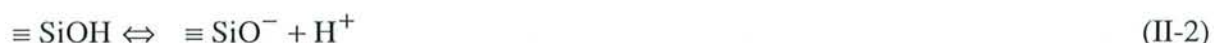
# 1. Matériaux

## 1.1 Gel de silice

La plupart des gels de silice sont formés à partir de l'acide silicique ou de particules de silice colloïdales (diamètre inférieur à 5 nm). La formation d'un gel de silice procède schématiquement en deux étapes : (1) l'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$  se condense pour former des particules colloïdales élémentaires et (2) ces particules s'agrègent de manière à former une structure tridimensionnelle continue (figure II-1(A)). La deuxième étape est qualifiée de 'polymérisation', dans le sens le plus large du terme, que ce soit pour décrire la croissance d'une particule sphérique ou l'agrégation de particules par condensation des groupements silanol (équation II-1)



La formation du gel est basée sur l'étape de collision entre les particules possédant chacune une charge de surface faiblement négative résultant de l'ionisation des groupements silanol de surface (équation II-2). Ces particules entrant en contact, forment des ponts siloxane, cette réaction nécessite l'intervention d'un ion hydroxyle comme catalyseur (ou d'une déshydratation de la surface de la silice (équation II-1)<sup>[1]</sup> (figure II-1(B)).



La gélification peut avoir lieu en solution acide ou basique. Ces différents mécanismes sont discutés par Kruyt et coll.<sup>[2]</sup>.

Le gel de silice étudié est une silice amorphe de type chromatographique (Kieselgel 60, Merck) dont la taille des particules élémentaires est de 60 Å. Une fois mises en suspension en milieu aqueux, ces particules s'agrègent pour former des petits amas de  $125 \pm 25 \mu\text{m}$ . La porosité de ce type de silice est de 60 Å. Sa surface spécifique est mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller) à  $425 \pm 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  par adsorption d'azote et  $290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  par adsorption au krypton.

La concentration de groupements silanol est de  $3,8 \text{ mmol g}^{-1}$ <sup>[3]</sup> ce qui correspond à une population en groupements hydroxyle de surface égale à  $5,6 \text{ OH nm}^{-2}$ .

Cette silice a été choisie pour ces caractéristiques qui en font un matériau à grande surface spécifique et à forte capacité d'échange (en relation avec les nombreux groupements silanol comparativement aux silices naturelles). Ce gel de silice est, de ce fait, utilisé comme surface modèle pour mieux comprendre les interactions solide - solution.

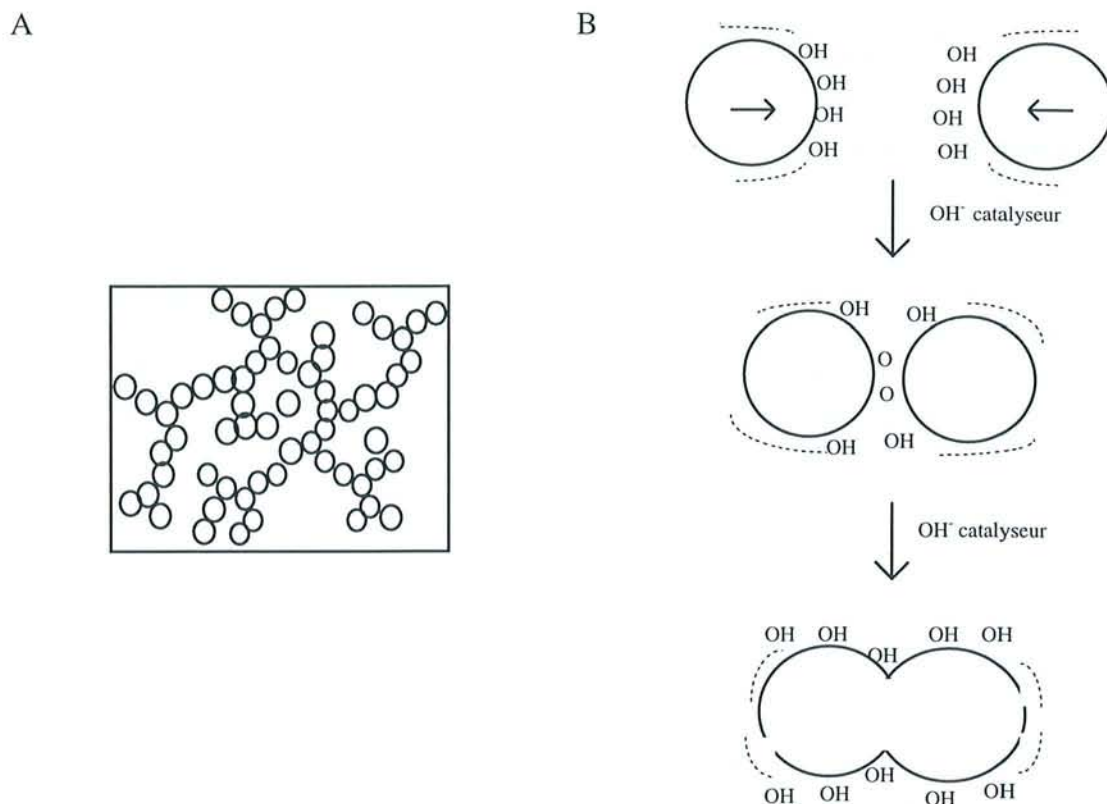


Figure II-1 : (A) Représentation de la structure du gel de silice et (B) liaison inter-particulaire par formation de ponts siloxane catalysée par une base

## 1.2 Silice de Stöber

Rappelons que cette silice est préparée à partir du modèle d'hydrolyse - condensation d'un tétraalkoxysilane en milieu eau - alcool - ammoniac décrit par Stöber et coll.<sup>[4]</sup>. Il s'agit d'une silice amorphe, à particules sphériques (l'ammoniac présent lors de la synthèse est rendu responsable de cette géométrie) avec une distribution monodisperse de taille de particules, à faible surface spécifique mais possédant un nombre de groupements hydroxyle important. Une description complète du matériau est donnée au chapitre I, paragraphe 1.4.

La silice utilisée pour cette étude a été synthétisée par l'équipe du Professeur A. Burneau, (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, Nancy). Le tétraéthoxysilane (TEOS :  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) ( $0,28 \text{ mol l}^{-1}$ ) est hydrolysé en milieu eau ( $9,5 \text{ mol l}^{-1}$ ) - éthanol ( $12,4 \text{ mol l}^{-1}$ ) - ammoniac concentré ( $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ). Après une réaction de plusieurs jours sous agitation, le mélange est laissé à l'air jusqu'à totale évaporation du solvant. Les billes ainsi obtenues ont un diamètre de 620 nm et une surface spécifique, mesurée au krypton, de  $4,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>. Une mesure thermogravimétrique sur cet échantillon révèle que le nombre de groupements hydroxyle est de  $5,2 \text{ mmol g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>. Ce nombre de groupements silanol est très largement supérieur à ce que peuvent autoriser la mesure de la surface spécifique BET et le nombre de groupements -OH possible à la

surface ( $7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ ) si l'on tient compte de leur encombrement (4 à 8,5 OH  $\text{nm}^{-2}$ <sup>[11]</sup>). On montre ainsi la porosité d'un tel matériau. Ce résultat particulier, déjà mentionné au chapitre premier (cf. I-1.4), sera plus amplement discuté dans le chapitre III.

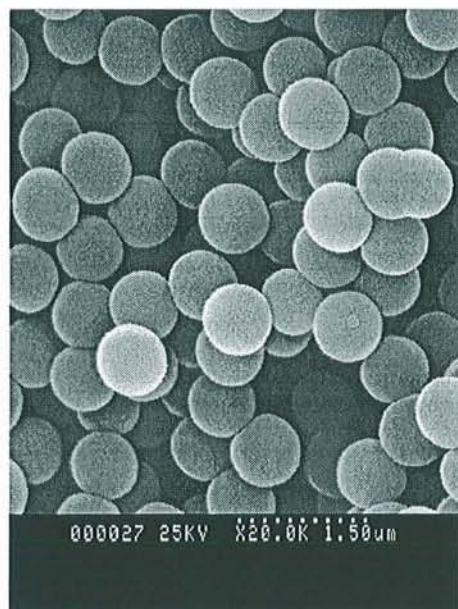


Figure II-2 : Image MEB (Microscopie électronique à balayage) de la silice de Stöber.

### 1.3 Aerosil 200

La silice pyrogénique est préparée par condensation de silice en phase vapeur à haute température. La vapeur de silice est produite par (a) vaporisation directe de  $\text{SiO}_2$ , (b) réduction de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{SiO}$  volatil qui sera réoxydé, (c) oxydation de composés silicium volatils (composé ester ou chlorure) ou par (d) phase vapeur de  $\text{SiF}_4$ .

La silice Aerosil 200 (Degussa) (surface spécifique mesurée par BET :  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) est préparée par vaporisation directe de silice dans un plasma à très haute température. La poudre très fine obtenue possède, à sec, une surface pauvre en hydroxyle de surface ( $1,3 \text{ mmol g}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Cependant l'équilibre de ce matériau avec l'eau, ouvre des ponts siloxane, il y a hydratation de la surface ce qui augmente le nombre de groupements silanol. Leur concentration a été évaluée par les méthodes RMN, spectroscopie FTIR et Raman à  $4,4 - 5 \text{ mmol g}^{-1}$ <sup>[6]</sup>

### 1.4 MCM 41

Ce nouveau composé de la famille des zéotypes M41S, synthétisé pour la première fois en 1992 par des chercheurs de la Mobil Oil Compagny<sup>[7, 8]</sup> est né de la nécessité d'adsorbants uniformes. Ils préparèrent ce composé aluminosilicate mésoporeux et monodisperse par

précipitation hydrothermale d'un mélange silice - alumine en présence de tensioactifs cationiques, type ammonium quaternaire. A la fin de la synthèse, le tensioactif est enlevé de la phase solide par extraction ou chauffage. La MCM-41, ainsi obtenue, se présente sous forme de petits cylindres réguliers de géométrie hexagonale. Leur diamètre peut aller de 1,5 à 10 nm, la longueur des cylindres atteint le micromètre et l'épaisseur des parois inter-cylindre est constituée de silice amorphe<sup>[9]</sup>. L'arrangement régulier de ses cylindres dans l'espace donne l'image d'un nid d'abeille (figure II-3). Ce matériau se caractérise par une grande aire spécifique de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et un nombre de groupements silanol présents sur la surface interne de ces 'tubes' égal à 17- 20 % des atomes de silicium de la structure<sup>[10]</sup>. Zhao<sup>[11]</sup> et coll. dénombrèrent une moyenne de 2,5 à 3 OH  $\text{nm}^{-2}$ , par les techniques FTIR et RMN. Ces groupements silanol sont de trois natures différentes : des groupements silanol isolés ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), géminés ( $\equiv\text{Si}(\text{OH})_2$ ) et des groupements silanol liés entre eux par liaison hydrogène ( $\equiv\text{SiOH}\cdots\cdots\text{HOSi}\equiv$ ). L'adsorption de pyridine et la réaction de silylation montrent que tous les groupements silanol sont réactifs. Les propriétés d'un tel matériau sont très dépendantes du mode de synthèse. Cheng et coll.<sup>[12]</sup> ont montré l'importance de divers paramètres (nature et concentration des réactifs, température, temps de réaction et de vieillissement, pH) pour la préparation d'une MCM-41 de qualité (taille définie et monodisperse). De nombreux autres chercheurs se sont intéressés à ces facteurs de synthèse déterminants<sup>[13-16]</sup>.

Ces nouveaux composés à grande surface spécifique, à grande porosité avec une taille des pores bien définie, monodisperse et contrôlable, possédant une bonne stabilité thermique, mécanique<sup>[17]</sup>, hydrostatique et un nombre important de groupements silanol, offrent un domaine d'application important. Ils font de remarquable support de catalyse<sup>[18]</sup>, peuvent être utilisés en chromatographie ionique ou d'exclusion, sont d'excellents tamis moléculaires (séparation de protéines, distillation du pétrole, traitement des effluents par l'adsorption sélective de grosses molécules) ou entrer dans la synthèse de nouveau matériau composite<sup>[19]</sup>. La monodispersité de la MCM-41, son pouvoir adsorbant permettent de modéliser l'adsorption et ainsi, d'améliorer l'exploitation théorique des isothermes d'adsorption obtenues (méthode BET, BJH, correction de l'équation de Kelvin)<sup>[20]</sup>.

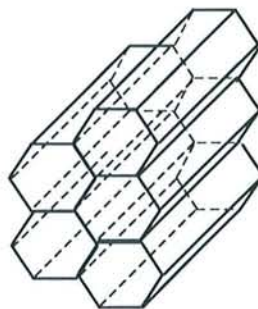


Figure II-3 : Représentation schématique de la MCM-41

La MCM-41 utilisée a été préparée à partir de silice pure par le laboratoire du Professeur M.J. Hudson (department of Chemistry, The University of Reading, England), sa surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est de  $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , son diamètre de pore est de 2,9 nm et sa population de groupements silanol est estimée à  $8 \text{ mmol g}^{-1}$ .



## 2. Méthodes

### 2.1 Mesures d'impédance hautes fréquences

La demande de condensateurs de fortes capacités, et de manière générale, le besoin pratique d'isolants a nécessité le développement et une meilleure connaissance des matériaux diélectriques. Le diélectrique, matériau isolant par définition, est une substance capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique sous l'effet d'un champ électrique élevé.

Toutefois, on parle souvent des propriétés diélectriques de matériaux non isolants (semi-conducteurs, métaux...). Il s'agit alors des propriétés liées au déphasage observé entre le champ et l'induction électriques, résultant du déplacement des charges et/ou de leurs associations dans le champ sinusoïdal.

#### 2.1.1 Rappel théorique

##### 2.1.1.1 Phénomènes diélectriques

Le matériau isolant est capable de retenir des charges : un champ électrostatique se crée autour de ce dernier. Tout objet entrant alors en contact avec ce champ devient chargé par induction électrostatique. La valeur induite peut être évaluée par la mesure de permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) encore appelée pouvoir inducteur spécifique.

La mesure de la permittivité du matériau est généralement réalisée en mesurant les variations de la capacité d'un condensateur lorsqu'un diélectrique est placé dans l'espace inter-électrode initialement vide du condensateur. L'augmentation de la capacité ainsi provoquée est directement liée à la nature de l'isolant<sup>[21]</sup> (équation II-3) et à son aptitude à se polariser dans un champ alternatif<sup>[22]</sup> (équation II-4). Le tableau II-1 regroupe quelques exemples de valeurs de permittivité.

$$C / C_0 = \epsilon \quad (\text{II-3})$$

C capacité du condensateur avec l'isolant  
 $C_0$  capacité du condensateur sans isolant

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E} \quad (\text{II-4})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide  
 $\vec{E}$  est le champ électrique  
 $\vec{P}$  vecteur de polarisation

Tableau II-1 : Permittivité relative de divers isolants et solvants

Permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) à 25°C	
vide	8,8.10 <sup>-12</sup>
verre <sup>(a)</sup>	4,0 à 10,0
ébonite <sup>(a)</sup>	2,7 à 3,0
caoutchouc <sup>(a)</sup>	2,2
eau <sup>(b)</sup>	80,4
méthanol <sup>(b)</sup>	32,6
benzène <sup>(b)</sup>	2,3
cyclohexane <sup>(b)</sup>	2,0

<sup>(a)</sup> référence [23]  
<sup>(b)</sup> référence [24]

### 2.1.1.2 Phénomènes de polarisation

A l'échelle moléculaire, la présence de porteurs de charges mobiles sur le diélectrique explique la polarisation de ce corps sous l'action d'un champ électrique<sup>[25]</sup>.

Même en imaginant l'isolant totalement dépourvu de charges mobiles, le contact avec le champ induit leur apparition et une conductivité en résulte<sup>[22]</sup>.

Ces porteurs de charges mobiles peuvent être :

- des charges libres qui se déplacent dans la direction du champ si elles sont positives ou vice versa
- des charges liées, maintenues par des forces de rappel, tendant à se déplacer
- des dipôles essayant de s'aligner suivant le champ afin de minimiser leur énergie potentielle, freinés par l'agitation thermique.

Chaque type de charge ou de groupement de charges se déplace ou se déforme avec des caractéristiques qui lui sont propres (vitesse, forces...) mais qui dépendent également de la température, de l'intensité et de la fréquence du champ appliqué. Il existe donc différents phénomènes de polarisation :

- La polarisation électronique intervient lorsque le champ électrique agit sur les électrons. En effet, la matière est constituée d'atomes possédant un noyau chargé positivement autour duquel gravite le nuage électronique. Sous l'influence du champ, les électrons peuvent se déplacer légèrement par rapport au noyau.
- Dans le cas de la polarisation d'une molécule, on distingue plusieurs effets de champ possible :

- (a) Le champ modifie la position d'équilibre des atomes et donc leur inter-distance, on parle de *polarisation atomique*
- (b) Le déplacement à la fois des électrons et des atomes donnera naissance à une *polarisation de déplacement*
- (c) Une molécule constituée de deux atomes différents possède un moment dipolaire permanent dû à la répartition inégale du nuage électronique autour de la liaison. Sous l'influence d'un champ électrique, le dipôle va s'orienter alors qu'en absence de champ, son orientation est irrégulière et constamment variable à cause de l'agitation thermique. Il s'agit ici de la *polarisation dipolaire* (figure II-4).

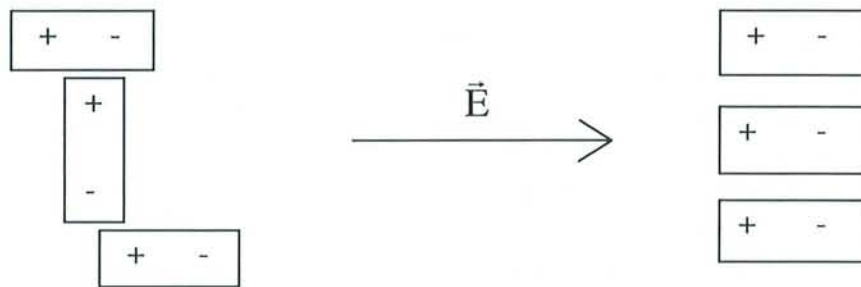


Figure II-4 : Schéma de la polarisation dipolaire sous l'influence d'un champ électrique

Ayant décrit les différentes polarisations possibles, il faut indiquer le domaine de fréquences où ils prédominent (figure II-5).

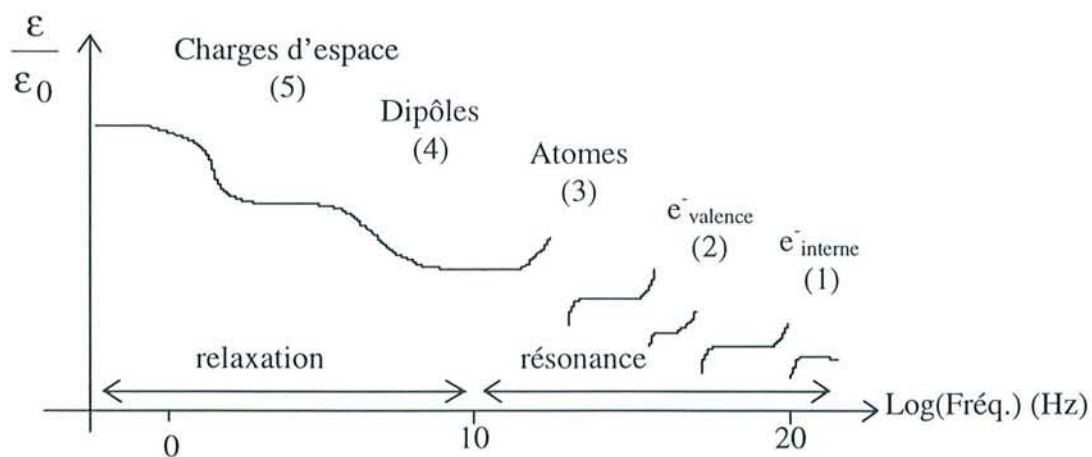


Figure II-5 : Résumé des différents modes d'interactions d'une onde électromagnétique avec la matière. Domaine de fréquence de  $10^{-2}$  Hz à  $10^{20}$  Hz<sup>[26]</sup>

Aux très grandes fréquences ( $10^{11}$  à  $10^{20}$  Hz), on observe le *mécanisme de résonance*. Les charges considérées comme liées élastiquement à leur position d'équilibre rejoignent en effectuant des oscillations leur position d'équilibre. Leur mouvement est uniquement freiné par les forces de rappel. Ce mécanisme a lieu pour les polarisations électronique et atomique.

Ainsi, les électrons des couches internes des atomes, liés au noyau par des forces importantes, ont des mouvements propres extrêmement rapides dont la période est de  $10^{-19}$  seconde, correspondant à celle du rayonnement X. La permittivité ( $\epsilon$ ) est proche de celle du vide (point 1 sur la courbe).

En abaissant encore la fréquence (fréquence du visible ou de l'ultraviolet), ce sont les électrons de valence (point 2 sur la courbe) qui se mettent à vibrer et une nouvelle polarisation a lieu : la permittivité continue d'augmenter.

Lorsque la fréquence devient suffisamment petite (inférieure à celle des vibrations atomiques (point 3 sur la courbe)), le mécanisme observé est celui de la *relaxation*. Considérons le cas des dipôles orientés dans un champ appliqué et supposons que le champ s'annule brusquement. En l'absence des forces de rappel, ce sont les collisions avec les particules voisines qui permettent à ces dipôles de retrouver leur orientation initiale quelconque. Contrairement au cas du mécanisme de résonance, les termes de frottement deviennent prédominants sur les forces relatives à l'inertie. Il existe deux types importants de relaxation :

- La *relaxation dipolaire* se produit pour des fréquences allant de  $10^7$  à  $10^{10}$  Hz (point 4 sur la courbe).
- La *relaxation des charges d'espace* (point 5 sur la courbe), associée à l'accumulation de charges mobiles :
  - (a) dans le volume du diélectrique (polarisation interfaciale - effet Maxwell Wagner) à des fréquences comprises entre  $10^5$  à  $10^8$  Hz (figure II-6).

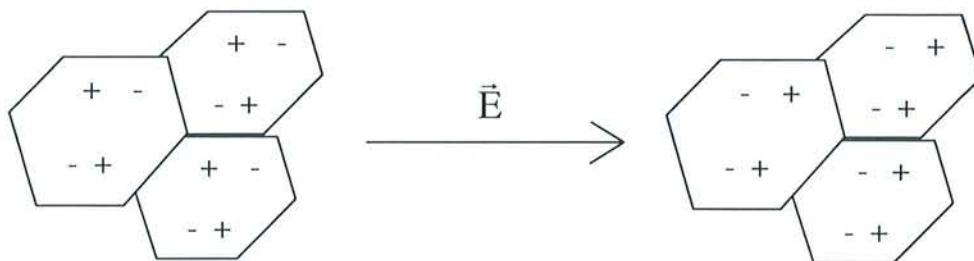


Figure II-6 : Représentation schématique de la polarisation interfaciale sous l'effet d'un champ électrique

- (b) aux interfaces des diélectriques (polarisation de double couche) (figure II-7)

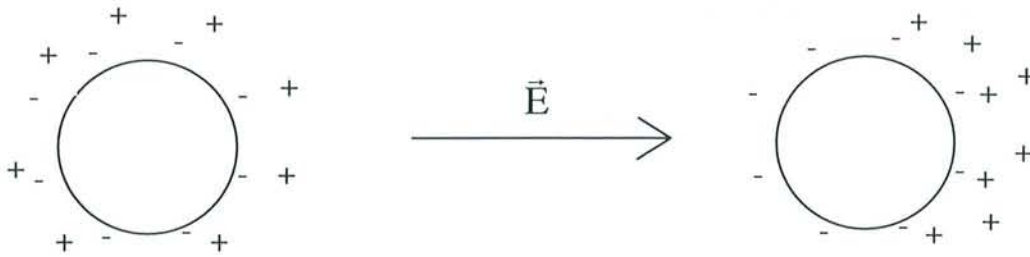


Figure II-7 : Représentation schématique de la polarisation de double couche. Exemple d'un grain de résine anionique

## 2.1.2 Définitions des paramètres diélectriques

### L'impédance complexe

Imaginons un condensateur (de capacité  $C_0$  dans le vide) à armatures parallèles et planes où l'espace compris entre ces armatures est comblé par un diélectrique supposé parfait (de permittivité  $\epsilon$ ) (figure II-8).

Les mesures d'impédance hautes fréquences sont réalisées en appliquant un champ électrique alternatif de faible amplitude ( $1 \text{ V}_{\text{efficace}}$ ) et de fréquence  $\omega$  connue à travers ce système, le courant résultant est mesuré. En pratique, on obtient le module de l'impédance  $Z$ , rapport entre la tension appliquée et l'intensité mesurée, et l'angle de déphase (ou dit "de perte")  $\theta$ , caractéristique du déphase entre l'intensité et la tension.

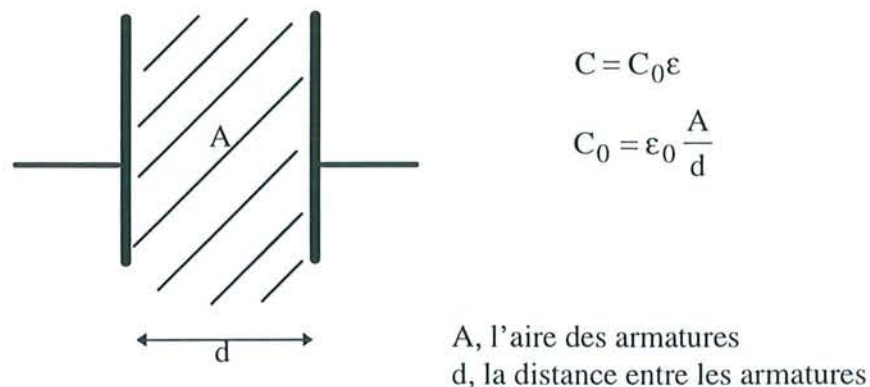


Figure II-8 : Schéma d'un condensateur plan rempli d'un diélectrique supposé parfait

Le courant mesuré possède, en fait, une composante quadrature ( $i_c$ ), caractéristique du courant traversant un condensateur classique et une composante en phase ( $i_p$ ) avec la tension (figure II-9).

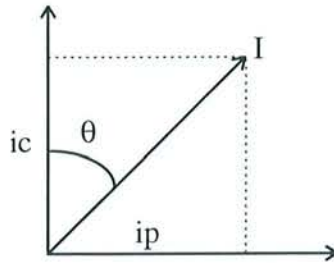


Figure II-9 : Représentation graphique de l'angle de perte

Cette intensité  $i_p$  représente le courant dissipatif amené par l'insertion du diélectrique entre les armatures du condensateur<sup>[27]</sup>. Ces pertes peuvent avoir deux origines :

- le travail irréversible nécessaire à l'établissement de la polarisation
- La conduction ohmique résiduelle du diélectrique.

L'impédance  $Z$  doit tenir compte de ce terme : on parle maintenant d'impédance complexe  $Z^*$

$$Z^* = \frac{U}{I} = Z' - jZ'' \quad (\text{II-5})$$

### Permittivité et pertes diélectriques

De la même manière, l'expression de la permittivité diélectrique doit tenir compte du facteur dissipatif introduit par la nature même du matériau diélectrique et devient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{II-6})$$

$\varepsilon'$  représente la *permittivité diélectrique* liée au degré d'orientation des dipôles

$\varepsilon''$ , *pertes diélectriques* ou conductivité diélectrique, mesure l'énergie de dissipation dans le processus d'orientation et dans le mouvement des ions<sup>[28]</sup>.

Pour relier la mesure pratique d'impédance et la permittivité diélectrique, utilisons le modèle des circuits équivalents. Reprenons l'exemple du condensateur à diélectrique : le condensateur peut être traité comme une capacité parfaite  $C_1$  et le diélectrique comme une capacité  $C_2$  possédant des pertes matérialisées par une résistance  $R_2$  (figure II-10).

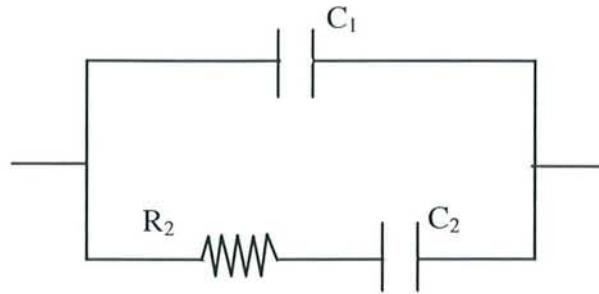


Figure II-10 : Schéma électrique équivalent d'un condensateur rempli d'un diélectrique

L'impédance d'un tel circuit s'écrit :

$$Z(\omega) = j\omega c_1 + \frac{j\omega c_2}{1 + j\omega r_2 c_2} = j\omega c_1 + \frac{j\omega c_2}{1 + j\omega \tau_2} \quad (\text{II-7})$$

avec  $C_1, C_2, R_2$ , respectivement, la capacité du condensateur, celle du diélectrique et la résistance du diélectrique.  $\tau_2$  est le temps de relaxation, caractéristique du matériau étudié.

Lorsque l'on impose un courant alternatif, on mesure en réalité une admittance, inverse de l'impédance. L'admittance d'un condensateur à diélectrique, de manière générale, s'écrit

$$Y(\omega) = j\omega c_0 \epsilon^* \quad (\text{II-8})$$

où  $\epsilon^*$  représente la permittivité complexe du diélectrique.

$$\epsilon^* = \frac{c_1}{c_0} + \frac{c_2}{c_0} \frac{1}{1 + j\omega \tau_2} \quad (\text{II-9})$$

Deux valeurs particulières de  $\epsilon^*$  sont introduites : la permittivité à fréquence nulle notée

$$\epsilon'_s = \frac{c_1 + c_2}{c_0} \text{ et la permittivité à fréquence infinie, } \epsilon'_\infty = \frac{c_1}{c_0}. \text{ L'équation II-9 s'écrit alors :}$$

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + j\omega \tau_2} \quad (\text{II-10})$$

Il s'agit de l'équation de Debye relative à la relaxation dipolaire des matériaux diélectriques. On obtient ainsi les expressions de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ).

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (\text{II-11})$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \omega \tau_2 \quad (\text{II-12})$$

Le terme de conductivité est souvent utilisé à la place des pertes diélectriques (équation II-13).

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 = \varepsilon'' 2\pi f \varepsilon_0 \quad (\text{II-13})$$

### *Fréquence de relaxation*

Ces deux équations montrent que les grandeurs diélectriques varient avec la fréquence. La figure II-11 décrit l'évolution de ces paramètres diélectriques en fonction de la fréquence (figure II-11). On distingue sur la courbe trois parties. Aux petites fréquences (partie 1), les charges subissent une tension électrique alternative de grande période. Ces entités ont alors la possibilité de suivre le champ. Par contre, lorsque la fréquence imposée est élevée (partie 3), la période de la tension est petite, les charges ne peuvent plus suivre le champ. La période de transition (partie 2) montre une diminution assez importante de la permittivité avec une augmentation de la conductivité  $\sigma$ . Ceci est caractéristique des phénomènes de relaxation. Rappelons que la relaxation est un retour vers l'équilibre thermodynamique d'un ensemble de particules en interaction (dipôles par exemple), après suppression d'une perturbation (champ électrique, par exemple). Ce phénomène existe pour les dipôles et les charges d'espace. En d'autres termes, les molécules pouvant se déplacer dans le champ sont subitement incapables de le faire lorsque l'on dépasse une certaine valeur de fréquence. Le retour lent de ces entités vers leur état initial explique l'allure amortie de la partie 2 de la courbe. Le point d'inflexion correspond une fréquence définie comme étant la *fréquence de relaxation* ( $f_r$ ), il est commun aux deux courbes. Ce terme est directement relié au *temps de relaxation*  $\tau$  (équation II-14), caractéristique du matériau étudié dans le milieu donné.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{II-14})$$



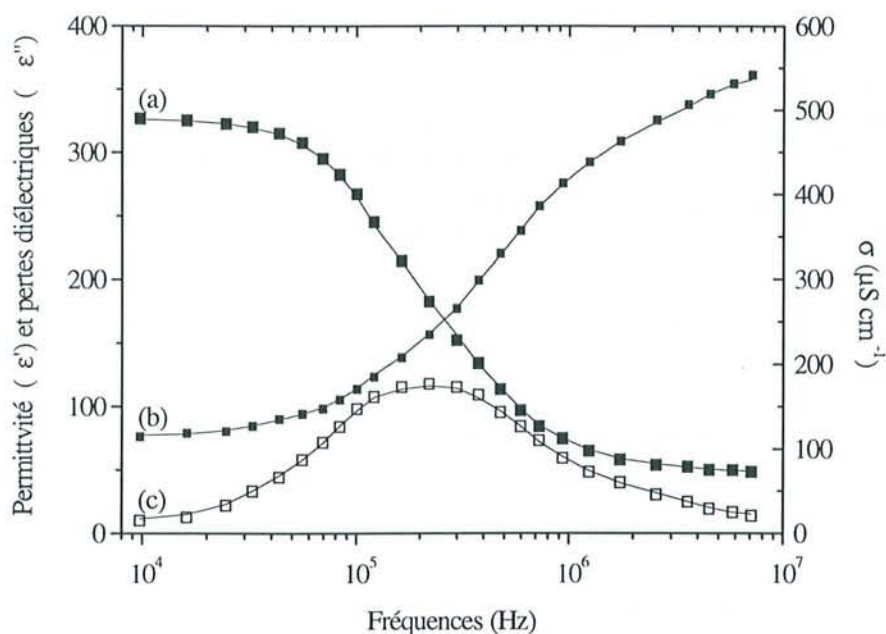


Figure II-11 : Evolution théorique de la (a) permittivité diélectrique,  $\epsilon'$ , (b) de la conductivité,  $\sigma$  et (c) des pertes diélectriques,  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence<sup>[29]</sup>

### Domaine de fréquence pour notre étude

Le système que nous étudions, ici, porte sur les phénomènes d'adsorption sur des solides divisés et dans des conditions *in situ*. Il se compose donc d'une phase solide (la silice, dans notre cas) et d'une phase liquide (phase aqueuse). Les phénomènes de polarisation et de relaxation sont donc liés aux propriétés électriques de chacune des phases d'une part, et à la présence d'une interface d'autre part. Il est important de définir la gamme de fréquence où il est possible de suivre l'évolution de la polarité du système solide en équilibre avec la phase liquide.

La gamme de fréquence choisie est comprise entre 0,4 et 100 MHz ; de cette manière, nous réduisons l'influence des charges libres que sont les ions en solution sur la réponse diélectrique, réponse prédominante à basse fréquence, et nous évitons les phénomènes de relaxation dipolaire de la molécule d'eau se produisant à plus hautes fréquences (au-delà de 150 MHz).

La gamme de fréquence 0,4 à 100 MHz semble la mieux adaptée pour mettre en évidence, expérimentalement, les changements de propriétés superficielles du matériau en contact avec une solution ionique.

### 2.1.3 Théorie des milieux dispersés

Si l'on considère un minéral divisé sous forme de grains sphériques dans un milieu liquide, il est possible d'évaluer la constante diélectrique du système en utilisant les modèles de Maxwell-Wagner et Hanai-Bruggeman<sup>[30-32]</sup>. Maxwell<sup>[30]</sup> a été le premier à calculer la conductivité des suspensions diluées de particules sphériques lorsque l'on applique un courant continu. Wagner<sup>[31]</sup> a étendu ce calcul au cas d'un courant alternatif. La permittivité du mélange devient fonction de chaque constituant (équation II-15).

$$\epsilon^* = \epsilon_c^* \frac{2(1-\phi)\epsilon_c^* + (1-2\phi)\epsilon_d^*}{(2-\phi)\epsilon_c^* + (1-\phi)\epsilon_d^*} \quad (\text{II-15})$$

$\epsilon_c^*$  : permittivité de la phase continue

$\epsilon_d^*$  : permittivité de la phase dispersée

$\phi$  : fraction volumique du solide

Cette équation est applicable seulement dans le cas de suspensions diluées lorsque les interactions électriques entre particules sont négligeables. Lorsque la concentration de la phase dispersée devient plus importante, le calcul devient plus difficile. Pour essayer de résoudre ce problème, Bruggeman (travaux reportés par Foster et coll.<sup>[33]</sup>) et plus tard Hanai<sup>[34]</sup> considèrent que la particule et son environnement immédiat (comprenant ainsi les interactions inter-particulaires) constituaient un milieu fictif homogène. La permittivité complexe  $\epsilon^*$  s'écrit alors :

$$\left[ \frac{\epsilon^* - \epsilon_d^*}{\epsilon_c^* - \epsilon_d^*} \right] \left[ \frac{\epsilon_c^*}{\epsilon^*} \right]^{1/3} = 1 - \phi \quad (\text{II-16})$$

Pour simplifier l'exploitation de cette équation, on peut y introduire les valeurs diélectriques à fréquence infinie,  $\epsilon_\infty$  (équation II-17) :

$$\left[ \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_d}{\epsilon_c - \epsilon_d} \right] \left[ \frac{\epsilon_c}{\epsilon_\infty} \right]^{1/3} = 1 - \phi \quad (\text{II-17})$$

Ces deux dernières équations conduisent en général à de meilleurs résultats que la théorie de Wagner lorsque la concentration de la phase dispersée est importante.

### 2.1.4 Diagrammes de Nyquist

Une autre manière d'exploiter les valeurs diélectriques mesurées est une représentation graphique des différents termes de l'impédance. Il est possible de caractériser l'évolution de l'interface solide - solution en considérant uniquement les valeurs réelle ( $Z'$ ) et imaginaire ( $Z''$ ) de

l'impédance complexe, sans calculer les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . On est alors conduit à passer par les schémas électriques équivalents. Le circuit équivalent modélisant le mieux l'interface solide - solution des systèmes étudiés est le suivant :

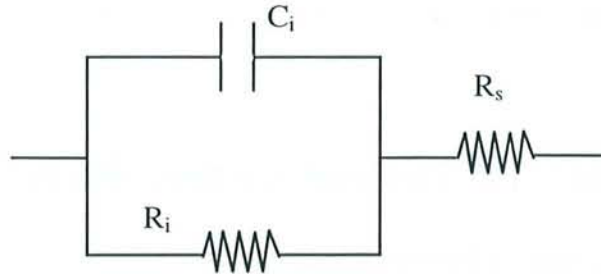


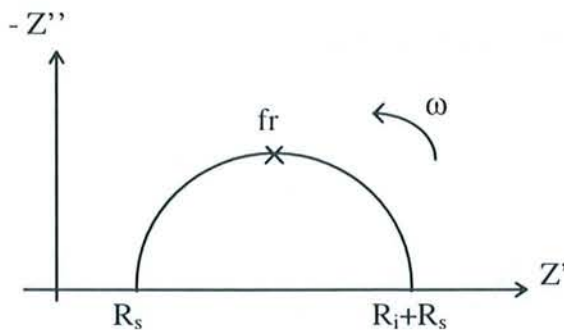
Figure II-12 : Schéma électrique équivalent considéré pour représenter de l'interface solide - solution

Le condensateur  $C_i$  en parallèle avec la résistance  $R_i$  modélise l'interface solide - solution, et la résistance  $R_s$  mise en série par rapport à ces deux composants, décrit la solution en contact avec cette interface. L'impédance d'un tel circuit s'écrit :

$$Z^* = Z' - jZ'' = R_s + \frac{R_i}{1 + jR_i C_i \omega} \quad (\text{II-18})$$

L'établissement du diagramme de Nyquist (figure II-13) permet d'évaluer les différentes valeurs de  $R$  et de  $C$ . Ce diagramme traduit la réponse du système à une excitation donnée par un champ électrique<sup>[35]</sup>.

La partie imaginaire ( $-Z''$ ) est portée en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ) pour chaque fréquence d'excitation. L'allure de la courbe obtenue est un demi-cercle. Lorsque l'on impose des fréquences faibles, l'impédance diminue et tend vers  $R_s + R_i$  et lorsque la fréquence augmente, la valeur limite correspond à  $R_s$ . Le sommet du demi cercle permet d'accéder à la fréquence de relaxation ( $f_r$ ) où  $C_i R_i 2\pi f_r = 1$  et donc à la valeur théorique de la capacité  $C_i$ .



La fréquence de relaxation est donnée par :  $R_i C_i 2\pi f_r = 1$

Figure II-13 : Diagramme de Nyquist

Il est important au niveau de la conception d'un détecteur de pouvoir suivre l'évolution de l'interface solide - solution au cours d'une réaction chimique en analysant directement les paramètres  $Z'$ ,  $Z''$ ,  $|Z|$ ,  $\theta$  où les deux derniers paramètres sont, respectivement, l'argument et le module de l'impédance complexe  $Z^*$ . Leur détermination ne demande pas de modèle particulier et donc pas de calculs élaborés comme pour celle de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ .

## 2.2 Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées

### 2.2.1 Généralité sur l'électrochimie

L'électrochimie, fondée sur les lois de diffusion (Fick, 1855) et de l'électrolyse (Faraday, 1838), a connu et connaît encore un essor important. Les progrès de l'instrumentation électronique, l'apparition de nouveaux matériaux conducteurs et l'élaboration de nouvelles électrodes ont permis d'élargir son champ d'application. On la retrouve dans des disciplines aussi diverses que l'électrolyse, l'électrochimie industrielle, l'électrocatalyse, la corrosion. Grâce à la naissance de la polarographie (1950)<sup>[36, 37]</sup>, au développement des techniques impulsionnelles<sup>[38, 39]</sup> (1960 et 1970), à la diversification des techniques voltampérométriques<sup>[40-42]</sup> et à la possibilité de modifier des électrodes conventionnelles<sup>[44]</sup> (1980), elle occupe une place de choix parmi les méthodes analytiques aux titres de sa spécificité, sa sélectivité et sa sensibilité. Il faut ajouter que depuis le début des années 1990, se développent l'ultramicroélectrochimie, et la microscopie électrochimique<sup>[44, 45]</sup>.

L'électrochimie<sup>[40, 41, 46-48]</sup> s'intéresse aux processus et aux facteurs qui influencent le transfert de charge à travers une interface conductrice électronique (une électrode) et un conducteur ionique (la solution électrolytique). Elle permet d'obtenir des renseignements sur la solution et sur les phénomènes se produisant à l'électrode, d'atteindre des grandeurs fondamentales d'ordre thermodynamique (potentiel normal  $E^\circ$ , constante d'équilibre...) ou cinétique (formations d'espèces nouvelles), de concevoir de nouveaux générateurs (piles, accumulateurs...) ou appareils de synthèse ou d'analyse. Le transfert de charge est directement lié au potentiel et plus exactement à une différence de potentiel.

### 2.2.2 Intérêt des électrodes modifiées chimiquement

Les électrodes conventionnelles (Hg, Pt, Au, C) sont sujettes à certains phénomènes parasites limitant leur champ d'application à la fois en analyse et en synthèse. Les plus importants d'entre eux sont d'une part, la dégradation de la surface de l'électrode consécutive à des processus de précipitation ou d'adsorption non désirés et d'autre part, l'extrême lenteur de certaines transformations électrochimiques pour lesquelles une forte surtension doit être appliquée. De plus, si un grand nombre de molécules électroactives sont susceptibles d'être détectées<sup>[49]</sup>, il n'en demeure pas moins que bien des substances intéressantes sur le plan pharmaceutique, clinique et analytique sont en général peu ou pas réactives au niveau des électrodes conventionnelles.

C'est pourquoi, vers le milieu des années 70, on vit apparaître le concept et la réalisation pratique d'électrodes modifiées chimiquement<sup>[50]</sup> visant à pallier ces inconvénients. Les études concernant ces électrodes modifiées chimiquement se sont multipliées et diversifiées et sont encore en plein essor aujourd'hui, comme en témoignent plusieurs centaines d'articles.

Ces électrodes peuvent être modifiées entre autre par des entités organiques<sup>[51-53]</sup>, des polymères électroactifs<sup>[54-58]</sup>, des microparticules solides<sup>[59, 60]</sup>, des agents complexants<sup>[61]</sup>, des argiles<sup>[62]</sup>, des zéolithes<sup>[63]</sup>, de la silice<sup>[64-77]</sup>.

Avant d'aborder une étude plus complète des électrodes à silice incorporée, rappelons les propriétés des électrodes modifiées par de l'argile et par de la zéolithe, ces matériaux ayant des propriétés proches de celles de la silice.

### 2.2.2.1 Electrodes modifiées à argile

Les électrodes à argile utilisent les propriétés de concentration d'espèces et d'adsorption du matériau. Les argiles (montmorillonites, kaolinites, hectorites<sup>[77, 79]</sup>...), naturelles pour la plupart, se présentent sous la forme de feuillets d'aluminosilicates hydratés, constitués d'atome de silicium et d'aluminium reliés entre eux par des atomes d'oxygène, dans une géométrie respectivement tétraédrique pour le silicium et octaédrique pour l'aluminium. Certains éléments de charpente ( $\text{Si}^{4+}$  et/ou  $\text{Al}^{3+}$ ) peuvent être substitués par d'autres cations ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , par exemple). L'excès de charges négatives générées par cette substitution est contrebalancée par l'adsorption d'autres cations échangeables tel  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  à la surface du feuillet. Des cations électroactifs peuvent être insérés dans cette structure et un suivi électrochimique peut être réalisé en incorporant l'argile dans une électrode. La complexité de la structure autorise plusieurs types d'adsorption des espèces<sup>[80]</sup> : (1) entre les feuillets, (2) à la surface des feuillets, (3) sur les arêtes des feuillets, (4) dans les pores des canaux ou (5) formation de paires d'ions. De ce fait, on dénombre deux modes de transfert de matière<sup>[81]</sup> : (1) les espèces arrivent à la surface de l'électrode sous l'influence d'un gradient de concentration et (2) il y a 'saut d'électrons' d'une espèce électroactive à une autre, de site en site au sein de l'électrode. Ces modes de transfert sont responsables des faibles valeurs des coefficients de diffusion (de  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) au sein d'une telle électrode. Le domaine d'application de ces électrodes à argile incorporée est très étendu : électropolymérisation<sup>[82]</sup>, électrocatalyse<sup>[83, 84]</sup>, photoélectrochimie<sup>[85]</sup>, électroanalyse<sup>[86]</sup> ...

### 2.2.2.2 Electrodes modifiées à zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés aux propriétés acide-base particulières. Elles possèdent une capacité d'échange ionique appréciable gouvernée par une sélectivité de taille, de forme et de charge. Une quarantaine de variétés de zéolithes naturelles sont aujourd'hui répertoriées sans compter celles qu'il est possible de synthétiser en laboratoire<sup>[87, 88]</sup> et de modifier. L'assemblage de tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  et  $\text{SiO}_4$  reliés par des sommets oxygène forme dans l'espace un réseau tridimensionnel de cavités, de cages et de canaux (figure II-14). Les charges négatives apportées par l'aluminium sont contre balancées par l'insertion d'un cation, facilement échangeable. Ce n'est qu'à partir des années 80 que la zéolithe est incorporée dans des électrodes

pour ses propriétés d'échangeur d'ions et plus exactement comme donneur et capteur d'électrons dans des réactions limitées par le transfert de matière<sup>[89, 90]</sup>. Il existe de nombreuses méthodes de préparation de ces électrodes : évaporation de suspensions polymérique<sup>[91-97]</sup>, insertion de la zéolithe dans une matrice composite<sup>[89, 90, 98-108]</sup>, coélectrodéposition<sup>[109, 110]</sup>, par lien chimique à la surface d'une électrode<sup>[92, 111]</sup>, pastillage de zéolithe ou insertion entre deux électrodes solides<sup>[112-114]</sup>.

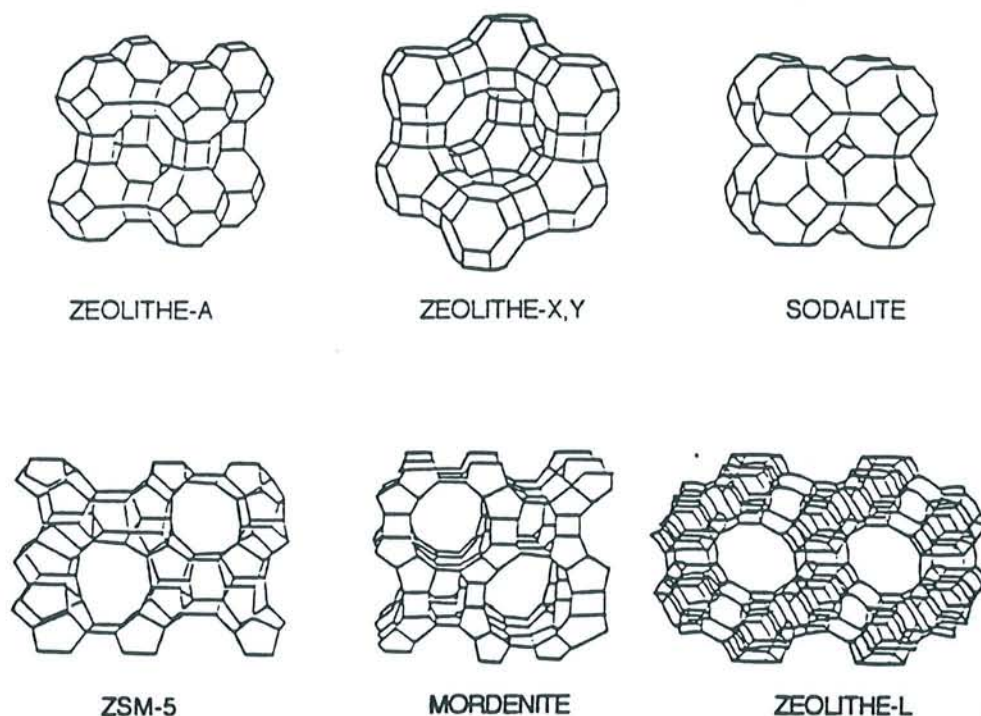


Figure II-14 : Représentation de quelques structures de zéolithes<sup>[115]</sup>

Pour la réalisation d'un capteur à zéolithe incorporée, l'électrode à pâte de carbone modifiées par une zéolithe s'avère être la mieux adaptée (stabilité en milieu aqueux, reproductibilité supérieure à 95% des mesures électrochimiques, polissage de la surface facilement réalisée sur une feuille de papier). La zéolithe est capable d'insérer dans sa structure des cations métalliques, des cations organiques tels que celui du méthylviologène,  $MV^{2+}$ , (herbicide de la famille des dérivés bipyridine<sup>[39, 40, 116, 117]</sup>). Une étude détaillée du comportement électrochimique de ce composé a été réalisée grâce à ce type d'électrode<sup>[115]</sup>. Des mécanismes de transfert de charges ont pu être proposés suite à une étude complète *in situ* de la réactivité électrochimique du  $MV^{2+}$ , de son échange ionique avec l'ion  $Na^+$ . L'ensemble des résultats expérimentaux montre qu'une telle électrode peut être utilisée pour la détermination ampérométrique à potentiel constant de cations non électroactifs.

### 2.2.2.3 Les électrodes à silice incorporée

Etant donné que la plupart des matériaux modifiant les électrodes conventionnelles sont choisis sur la base de leur capacité d'adsorption sélective d'analytes, de leur qualité d'échangeur d'ions électroactifs et de leurs propriétés électrocatalytiques, la silice, de par ses propriétés échangeuses d'ions, est ici retenue comme agent modifiant. Ce qui paraît étonnant c'est que, jusqu'ici, la silice insérée dans les électrodes a été essentiellement utilisée non pas comme agent réactif mais comme support adsorbant<sup>[64,77]</sup>.

#### Principe

Comme la silice est un matériau isolant, elle doit être mise en contact avec un système conducteur (ou semi-conducteur) pour qu'un processus électrochimique puisse avoir lieu. On peut distinguer deux principaux types de préparation d'une électrode à silice incorporée :

- (1) par *évaporation de suspensions polymériques de silice*. Les particules de silice sont dispersées au sein d'un film de polystyrène, ce polymère étant choisi par analogie avec la préparation d'électrodes à argile incorporée<sup>[118]</sup>. La silice est mise en suspension dans une solution de polystyrène dissous dans du tétrahydrofurane ou du dichlorométhane. Quelques gouttes de ce mélange sont ensuite déposées à la surface d'une électrode solide, le solvant s'évapore et le polystyrène à particules de silice incorporées s'y dépose. Ce mode de préparation présente l'avantage d'être facile et rapide mais la faible résistance mécanique du système, le faible contact électrode - silice, la dissolution du dépôt en milieu organique et la faible reproductibilité de la préparation en décrivent les limites.
- (2) par *incorporation de la silice à une matrice composite*. On réalise un mélange particules minérales et matrice conductrice. Communément, les particules de silice sont mélangées à une poudre de graphite. Le liant utilisé est une huile minérale<sup>[95, 102-106]</sup>, organique<sup>[107, 119]</sup> ou un copolymère de styrène et divinylbenzène<sup>[108]</sup>. Les avantages de la pâte de carbone à matériau incorporé sont bien connus<sup>[118]</sup>, notamment la régénération aisée de sa surface à condition que le mélange silice - carbone - huile soit homogène. Ce mode de préparation augmente le contact électrique avec les particules de silice via les particules de carbone. La silice se trouve plus dispersée que dans le cas de son incorporation au polystyrène.

#### Préparation

Le mode de préparation choisi est celui de la silice incorporée à une matrice graphite. Il faut savoir que la réponse d'une telle électrode est très dépendante de la composition de la pâte. Walcarius<sup>[120]</sup> a étudié la variation de la réponse électrochimique d'électrodes à pâte de carbone à silice incorporée en fonction de la quantité de silice introduite. La sensibilité de la réponse électrochimique se trouve être affectée par la proportion de silice. A partir de 15% en masse de silice dans la pâte, la réponse électrochimique atteint un maximum qui est à la fois le résultat d'une diminution de la conductivité de l'électrode (la silice, matériau isolant, se trouve être en quantité importante dans la pâte) et d'une diminution de la surface réelle (la silice en grande quantité fait que la quantité de carbone, visible par la solution, est plus petite : les phénomènes électrochimiques seront moins 'nombreux'). La valeur de 10% en silice a été choisie comme le

meilleur compromis entre une sensibilité suffisamment élevée et un polissage facile de l'électrode (plus il y a de silice en surface, plus cette dernière est rugueuse et difficile à lisser).

La préparation détaillée des électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice utilisées dans le cadre de cette étude est donnée en annexe 2.

### ***Electrochimie à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiées par la silice***

L'insertion de la silice dans des électrodes exploite surtout ses capacités d'adsorbant ou de support de catalyse mais elle n'engage jamais la fixation de l'analyte par réaction chimique sur ses groupements silanol. En effet, le gel de silice est inséré dans des électrodes à pâte de carbone pour jouer le rôle de support du Bleu de Meldola et du ferrocène, médiateurs électroniques pour la réduction du glucose<sup>[73, 121]</sup>. On trouve également des particules de silice pyrogénique, bon adsorbant et électrocatalyseur, dispersées dans une électrode à pâte de carbone pour accroître les performances de capteurs biologiques<sup>[122, 123]</sup>. Des particules de silice monodisperse, telle la silice de Stöber, permettent d'immobiliser la glucose oxydase et de préparer des électrodes à enzyme<sup>[124]</sup>. Il est étonnant que la silice ne soit pas introduite dans des électrodes pour sa capacité à échanger des cations métalliques. Cette possibilité, offerte par la réactivité des groupements silanol, est connue depuis de très nombreuses années. Les groupements silanol sont des groupements à acidité faible et l'échange du proton peut s'effectuer avec un cation métallique, par exemple, spécialement à pH élevé et surtout sous la forme de complexes aminés<sup>[1, 125-129]</sup> (cf. I-2). Son utilisation en tant qu'échangeur de cations, devrait permettre de développer de nouveaux capteurs avec, par exemple, une détection voltamétrique. Une récente étude a été menée sur un gel de silice incorporée dans une électrode à pâte de carbone. En utilisant les propriétés de surface de la silice, la fixation du cuivre (II) en milieu ammoniacal a été suivie à la fois par voltampérométrie cyclique et en appliquant le principe accumulation - détection voltampérométrique<sup>[124]</sup>.

## **2.2.3 Les méthodes électrochimiques**

### **2.2.3.1 Voltampérométrie "onde carrée"**

#### ***Intérêt des techniques pulsées***

De manière générale, la voltampérométrie est une méthode électroanalytique dans laquelle l'information concernant l'analyte est obtenue à partir de la mesure de courant en fonction de la tension à l'électrode de travail. Cette méthode est utilisée sur le plan fondamental pour la compréhension des mécanismes des réactions d'oxydation et de réduction dans des milieux différents et l'étude des processus d'adsorption, de transfert d'électrons sur des surfaces modifiées chimiquement. Au début des années 60, on voit apparaître divers développements pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de ces méthodes voltampérométriques. En effet, la présence d'un courant de charge non négligeable, lié à la double couche représentée par l'interface électrode - solution, limite considérablement l'application de cette technique pour l'analyse. Le courant capacitif, résultant du comportement de la double couche comme un condensateur, est très difficile à éliminer. Plusieurs solutions furent avancées grâce au progrès de l'électronique et



à la mise au point de circuits de détection adéquats. Ainsi, pour différencier le courant faradique (directement lié au transfert d'électrons) et le courant capacitif (lié à la double couche représentée par l'interface électrode - solution), divers signaux ont été surimposés à la tension continue habituellement appliquée. Ces techniques appelées alternative, impulsionnelle, et impulsionnelle différentielle servirent en premier lieu au développement de la technique polarographique puis furent appliquées aux méthodes voltampérométriques. Le gain sur la limite de détection est très appréciable (d'un facteur  $10^2$  et  $10^3$ ).

La première méthode polarographique impulsionnelle a été développée par Barker<sup>[130, 131]</sup> dès 1957. Mais c'est à R. et J. Osteryoung<sup>[132-141]</sup> ainsi qu'à leurs collaborateurs que nous devons la majeure partie du développement de l'ensemble des techniques impulsionnelles. On distingue quatre groupes de techniques à impulsion de courant :

- *Polarographie à tension alternative surimposée*<sup>[142, 143]</sup> : l'électrode de travail est soumise à un potentiel continu  $E_{cc}(t)$  variant linéairement en fonction du temps, auquel est surimposée une tension alternative,  $e_0$ , le plus souvent sinusoïdale.
- *Polarographie impulsionnelle normale (dite à amplitude croissante)*<sup>[130]</sup> : l'électrode de travail est maintenue à un potentiel initial  $E_i$  constant, les impulsions imposées sont d'amplitude croissante et d'incrément constants (de 1 à 6 mV).
- Polarographie et voltampérométrie impulsionnelle différentielle (ou à impulsion constante) : on superpose une impulsion périodique carrée à une « rampe de balayage » linéaire.
- *Polarographie et voltampérométrie à tension carrée*<sup>[138, 139]</sup>

### **Principe de la voltampérométrie à tension carrée**

Le signal d'excitation est obtenu en superposant à un « escalier » de potentiel, de hauteur  $\Delta E_p$ , une onde carrée symétrique d'amplitude  $\Delta E_s$  en phase avec la fréquence des « marches de l'escalier » (figure II-15). Le courant est échantillonné pendant des intervalles de temps très courts à la fin de chaque impulsion là où le courant de charge est pratiquement constant. Le voltampérogramme résultant (figure II-16) correspond en fait à la différence des courants anodiques et cathodiques échantillonnés ( $\Delta i = i_1 - i_2$ ), éliminant ainsi le courant capacitif. La hauteur de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive, et le potentiel de pic correspond au potentiel de demi-vague observé en polarographie normale.

Le pas de potentiel  $\Delta E_p$ , la période de pas  $\tau$  et l'amplitude de l'impulsion  $\Delta E_s$  sont trois paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est à dire le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode.



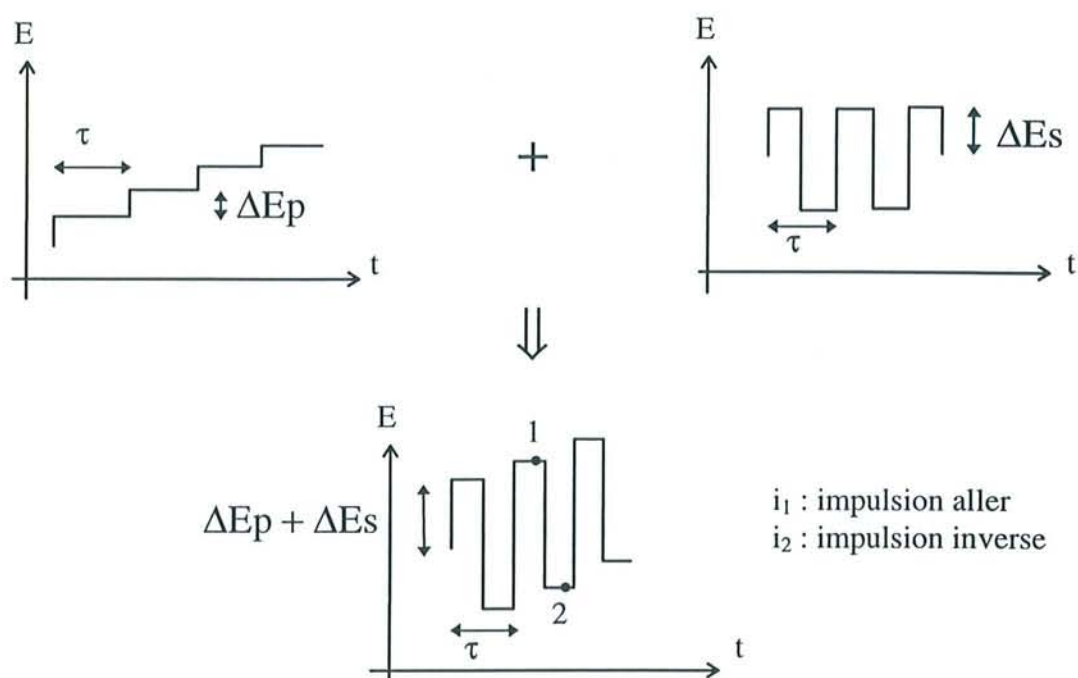


Figure II-15 : Allure de la tension imposée en fonction du temps. Assemblage d'une tension imposée en escalier et d'une tension carrée symétrique

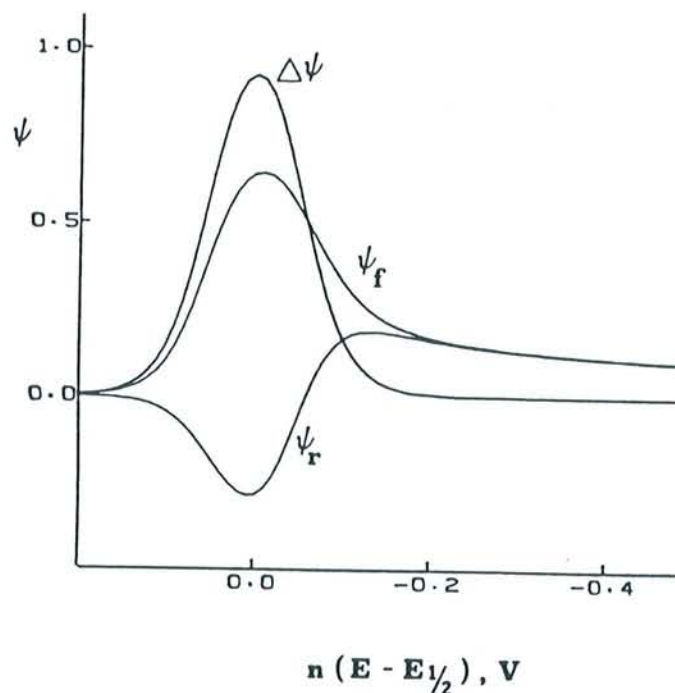


Figure II-16 : Voltampérogramme résultant d'une impulsion « ondes carrées ».  $\psi_f$ ,  $\psi_r$  et  $\Delta\psi$  représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants  $\psi_f$  et  $\psi_r$  pour un couple Oxydant-reducteur,  $E_p = 50 \text{ mV}$  et  $E_s = 10 \text{ mV}$

### 2.2.3.2 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique<sup>[40, 41, 144]</sup> est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des systèmes électrochimiques. La principale propriété de cette méthode est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction se produisant à l'électrode de travail<sup>[145-149]</sup>. Elle permet aussi la détection d'intermédiaires réactionnels labiles et contribue à préciser des cinétiques de réaction<sup>[150]</sup>. Lors de l'analyse, seules les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode subissent d'importantes variations, tandis que les concentrations au sein de la solution ne sont pratiquement pas affectées<sup>[41]</sup>.

La voltampérométrie cyclique est une technique impliquant un balayage triangulaire de potentiel c'est à dire un balayage aller à partir d'un potentiel à courant nul,  $E_i$ , jusqu'à une valeur finale,  $E_f$ , suivi du balayage retour au potentiel initial  $E_i$  (figure II-17).

Le courant est mesuré, à l'électrode de travail, en milieu non agité, pendant le balayage en potentiel. La courbe résultant de l'enregistrement du courant en fonction du potentiel imposé est appelée voltampérogramme cyclique (figure II-18).

Le domaine de potentiel imposé est choisi pour que ce dernier devienne suffisamment négatif pour permettre la réduction de l'espèce Ox. Le courant mesuré est cathodique : sa valeur augmente. L'espèce oxydante est consommée à l'électrode et s'y épuise (la matière n'arrive plus à l'électrode par convection), la valeur de courant commence à décroître. L'espèce Red produite à l'électrode s'y accumule. Lorsque le potentiel final  $E_f$  est atteint, le balayage retour commence, la réaction de réduction continue jusqu'à ce que le potentiel imposé soit suffisamment positif pour permettre l'oxydation de Red accumulé à l'électrode. Un courant anodique apparaît, un deuxième pic se dessine.

Dans le cas d'un système réversible (transfert de charge très rapide), la réponse se présente sous la forme de deux pics. Deux courants de pic sont définis :  $i_{pa}$ , courant de pic anodique et  $i_{pc}$ , courant de pic cathodique. La relation de Randles-Sevcik<sup>[40]</sup> exprime le courant de pic  $i_p$  :

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} a D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (\text{II-19})$$

$v$  : vitesse de balayage ( $\text{V cm}^{-1}$ )

$C^*$  : concentration de l'espèce électroactive ( $\text{mmol l}^{-1}$ )

$n$  : nombre d'électrons échangés

$a$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est utile pour tester le caractère réversible d'un système rédox donné.

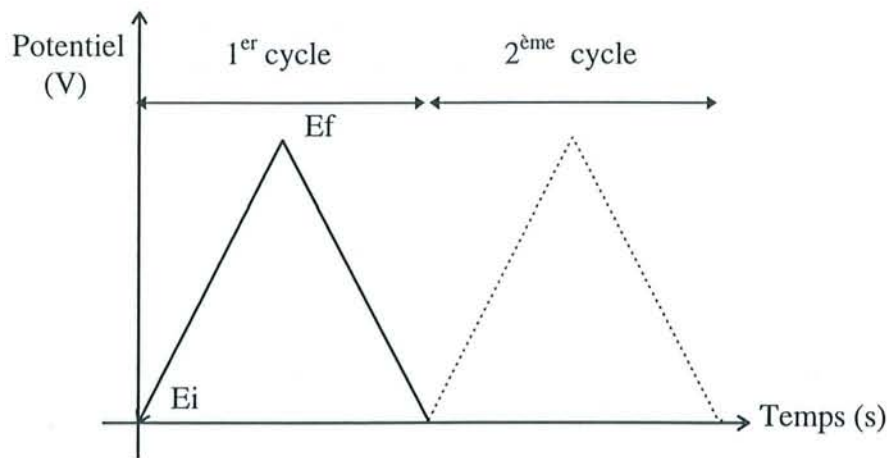


Figure II-17 : Signal potentiel- temps typique de la voltampérométrie cyclique

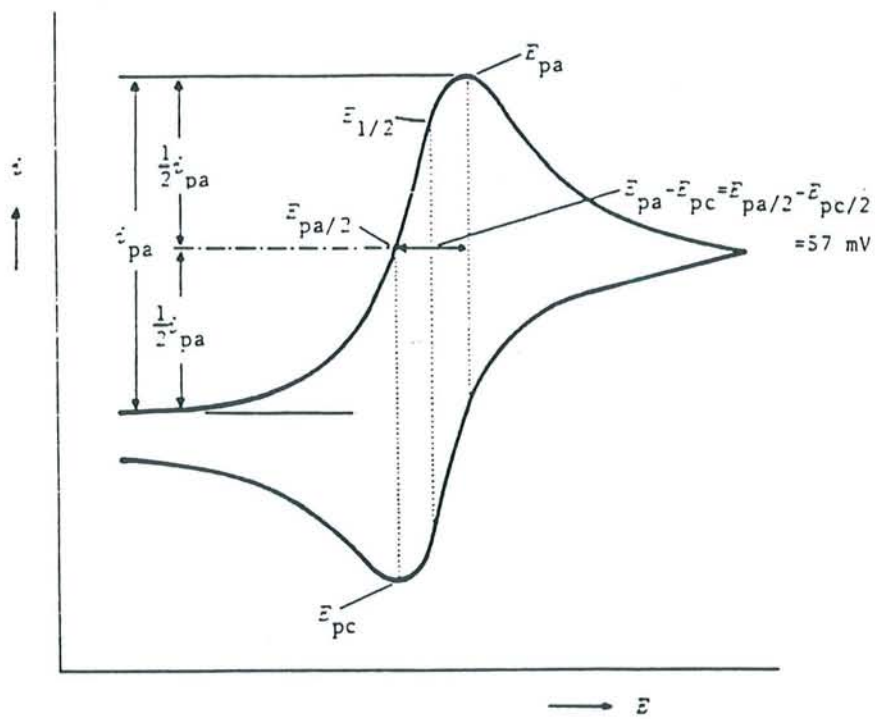


Figure II-18 : Exemple d'un voltampérogramme cyclique

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,058}{n} \quad (\text{II-20})$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0,029}{n}$$

$$E_{pc} = E_{1/2} - \frac{0,029}{n}$$

$E_{1/2}$  : potentiel de demi vague du couple rédox considéré

Lorsque la méthode est appliquée à un *système irréversible*, l'expression donnant l'intensité du courant de pic (équation II-19) n'est plus adaptée. La vitesse du transfert électronique étant plus faible que celle du transfert de matière, on introduit le paramètre  $n_a$ , nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante (équation II-21).

$$i_p = (2,6910^5) n (\alpha n_a)^{1/2} a D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (\text{II-21})$$

Les réactions *quasi réversibles* correspondent à des systèmes dans lesquels le transfert de charge est lent et pour lesquels la réaction inverse doit être prise en compte. L'intensité des pics n'est plus strictement linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

## 2.3 Chromatographie ionique

L'analyse d'ions présents dans des phases mobiles aqueuses peut être réalisée par *chromatographie ionique*.

### 2.3.1 Principe

La chromatographie ionique est décrite pour la première fois en 1975 et est actuellement une technique très employée pour la détermination qualitative et quantitative de différentes espèces chargées inorganiques et organiques<sup>[151-153]</sup>.

La phase stationnaire est un échangeur d'ions, c'est à dire un solide électriquement neutre comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes et porteurs de charges négatives ou positives, et des ions mobiles de signe contraire. Ces ions présents au voisinage des groupements fonctionnels sont retenus par des forces électrostatiques et sont échangeables avec ceux d'une solution. Les échangeurs sont des polymères (comme les résines échangeuses d'ions) ou encore des silices le plus souvent greffées.

En pratique la solution contenant les ions à analyser est injectée à la tête de la colonne chromatographique. La phase mobile éluente contient en général le même ion que celui se trouvant initialement sur l'échangeur. La séparation est basée sur les différences d'affinité des ions de l'échantillon et de la phase mobile pour les groupements fonctionnels de la phase stationnaire.



Plusieurs méthodes de détection sont employées, parmi les plus courantes, on peut citer la conductométrie avec ou sans<sup>[153-155]</sup> neutralisation de l'éluent, la réfractométrie (basée sur la variation des indices de réfraction de l'effluent de la colonne), la spectrophotométrie UV, l'électrochimie. Pour améliorer encore la sensibilité des mesures, de nouveaux détecteurs sont développés comme la fluorimétrie indirecte, la spectroscopie d'absorption atomique ou la spectrométrie de masse.

### 2.3.2 Conditions expérimentales de dosage

Cette technique a été utilisée pour la quantification de la fixation des bases sur les silices ainsi que certains cations utilisés pour cette étude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ...). L'analyse a été faite sur la solution après contact avec la silice et après protonation des amines par dilution dans l'éluent chromatographique. L'éluent est préparé à partir d'EDTA acide (Ethylenediaminetetracetic acid 99,5%, A.C.S. reagent, Aldrich)  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  et d'acide nitrique (nitric acid 70%, A.C.S. reagent, Aldrich)  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  puis filtré sur membrane (diamètre des pores :  $0,45 \mu\text{m}$ ) pour séparer l'EDTA solide restant et assurer son dégazage. La colonne utilisée (IC-Pak CM/D ( $3,6 \times 150 \text{ mm}$ ), Waters) est remplie avec une silice greffée (copolymère polybutadiène - acide maléique). Il s'agit d'un échangeur cationique faible permettant une analyse simultanée des cations alcalins et alcalinoterreux. La taille des particules de silice est de  $5 \mu\text{m}$ , et la capacité d'échange du matériau est de  $1,5 \pm 0,2 \text{ meq g}^{-1}$ . La chaîne chromatographique (Waters) est composée d'une pompe - injection (modèle 501, HPLC pump, Waters), d'un détecteur conductimétrique (modèle 430 conductivity detector, Waters) utilisé en mode inverse. L'acquisition et l'exploitation des données sont faites sous millennium Software 2010 version 2.15.

## 2.4. Spectrométrie d'émission atomique (sources à plasma)

### 2.4.1 Généralité et principe

La spectrométrie atomique s'applique à l'analyse qualitative et quantitative d'environ 70 éléments. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend du ppm au ppb. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité et le coût modéré de l'appareillage constituent autant d'atouts de la méthode. Le dosage spectrométrique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans le milieu gazeux pour que les atomes individuels soient bien séparés les uns des autres. La première étape de l'analyse est l'atomisation, processus par lequel l'échantillon est volatilisé et décomposé de manière à obtenir un gaz atomique. Il existe plusieurs façons d'atomiser les échantillons : (1) par atomisation de flamme, (2) par électrothermie, (3) par plasma à courant continu et (4) par plasma à couplage inductif, méthode utilisée pour l'analyse des différentes espèces mises en jeu dans notre étude.

Les atomiseurs à plasma apparaissent sur le marché au milieu des années 70, ils offrent des avantages sur les atomiseurs de flamme<sup>[156-158]</sup>. La très haute température obtenue (2 à 3 fois supérieure à celle des flammes les plus chaudes) permet une atomisation plus complète de l'échantillon et donc une meilleure sensibilité et moins d'effets de matrice.

De manière très succincte, la source de plasma se présente de la manière suivante : trois tubes coaxiaux en quartz, où circule l'argon, sont entourés d'une bobine d'induction, refroidie par l'eau. Cette dernière est alimentée par un générateur de fréquence radio capable de fournir quelques kilowatts. L'ionisation du flux d'argon est amorcée par la décharge de la bobine. Les ions créés interagissent avec le champ magnétique, l'échauffement produit par effet joule permet d'atteindre des températures très élevées ( $T \approx 10000\text{K}$ ). L'échantillon, entraîné par un courant d'argon, est amené pour être atomisé jusqu'au plasma. L'analyse se fait grâce à un spectrophotomètre à réseau UV - visible de grande qualité. La zone d'observation se situe entre 15 et 20 mm au dessus de la bobine d'induction.

## 2.4.2 Conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées avec un spectromètre Perkin Elmer (Emission Spectrometer, Plasma 2000). Le dosage des cations alcalins, alcalino-terreux, métalliques est effectué par étalonnage externe. Des solutions de titre connu sont préparées dans les mêmes conditions que celles qui sont mises en contact avec la silice pour éviter au maximum les effets de matrice. Le silicium fait exception à ce principe de préparation, la solution étalon est obtenue en dissolvant 0,02 g. de gel de silice dans une solution de KOH  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  (250 ml) pendant une journée.

Une optimisation des paramètres de l'appareil (réglage de la hauteur de plasma, puissance du générateur, débit du nébuliseur...) est effectuée avant l'analyse de chacun des éléments. En général, le débit du nébuliseur est de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ , la hauteur de vue est égale à 19 mm et la puissance du générateur est de 1160 Watts.

### 3. Références bibliographiques

- [1] R.K. Iler, « *The Chemistry of silica* », Wiley, New York, 1979
- [2] H.R. Kruyt, J. Postma, *Rev. Trav. Chem*, 44, 1925, 765
- [3] B. Humbert, Thèse de doctorat, Université Nancy I, 1991, p 82
- [4] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 26, 1968, 62
- [5] A Labrosse, A. Burneau, *J. Non - Cryst. Solids*, 221, 1997, 107
- [6] B. Humbert, *J. Non - Cryst. Solids*, 191, 1995, 29
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature (London)*, 359, 1992, 710
- [8] J.S Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D.Schmitt, C.T-W Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 10834
- [9] J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 16742
- [10] B.P. Feuston, J.B. Higgins, *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 4459
- [11] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar and H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem.*, 101, 1997, 6525
- [12] C-F Cheng, D.H. Park, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(1), 1997, 193
- [13] C-F Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *Chemical Physics Letter*, 263, 1996, 247
- [14] Z. Luan, C-F Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 1018
- [15] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Adv. Mater.*, 9(3), 1997, 254
- [16] K.J. Edler, J.W. White, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1995, 155
- [17] V.Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G.L. Haller, J.A. O'Brien, *J. Phys. Chem.*, 100(6), 1996, 1985
- [18] A.Corma, V. Formès, H. Garcia, M.A. Miranda, M.J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 9767
- [19] C. Hubert, K. Moller, T.J. Bein, *Chem. Soc., Chem, Commun.*, 1994, 2619
- [20] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 13, 1997, 6267
- [21] J.C. Anderson, « *Diélectriques* », Dunod, Paris, 1966
- [22] R. Coelho, B. Aladenize, « *Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants* », traité des nouvelles technologies : série matériaux, Eds. Hermes, 1993
- [23] P. Fleury , JP Mathieu, « *Electrostatique, Courants continus, Magnétisme* », ed. Eyrolles, 1962
- [24] Handbook of chemistry and Physics, 1991-1992
- [25] A. Von Hippel, « *Dielectrics and Waves* », N.Y., J Wiley et Sons, Inc., 1954, 1
- [26] M. Kayar, Thèse de doctorat, université de Nancy I, 1993
- [27] P. Robert, « *Matériaux de l'électrotechnique* », Editions Georgi, 1979, pp 225-295
- [28] S.A. Evans, A.P. Mackenzie, N.G. Lordi, *PDA J. Pharm. Sci. and Tech.*, 49, 1995, 2
- [29] A. Ishikawa, T. Hanaï, N. Koizumi , *Bull. Inst. Chem. Kyoto Univ.*, 62(4), 1984, 251
- [30] J.C. Maxwell, « *Treatise on electricity and magnetism* », Oxford University Press, London, 1873
- [31] K.W. Wagner, *Arch. Electrochem.* 2, 1914, 371
- [32] A. Ishikawa, T. Hanaï, N. Koizumi, *Japanese J. Appl. Phys.*, 20, 1981, 79
- [33] K.R. Foster, H.P. Schwan, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 17, 1989, 25
- [34] T. Hanai, *Kolloid Z.*, 175, 1961, 61
- [35] S.G. Canagaratna, A.G.R. Karunathilaka, *J. Electroanal. Chem.*, 48, 1973, 183



- [36] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 16, 1922, 256
- [37] J. Heyrovsky, *Philos. Mag. J. Sci.*, 45, 1923, 303
- [38] J.H. Christie, R.A. Osteryoung, *Z. Anal. Chem.*, 173, 1960, 79
- [39] A. Bond « *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry* », Marcel Dekker, N.Y., 1980
- [40] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann, « *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* », Marcel Dekker Inc., N.Y., 1984
- [41] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications* », Wiley, N.Y., 1980
- [42] B. Trémillon, « *Electrochimie analytique et réaction en solution* », tome 2, Masson, Paris, 1993
- [43] R.W. Murray, « *Electroanalytical Chemistry* », Vol. 13, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, N.Y., 1984, p191
- [44] A.J. Bard, F.R. Fan, M.V. Mirkin, « Scanning Electrochemical microscopy », dans « *Electroanalytical Chemistry* », A.J. Bard éditeur, Volume 18, p243, Marcel Dekker, INC., N.Y., 1994
- [45] R.M. Wightman, D.A. Wipf, « Voltammetry at ultramicroelectrodes » dans « *Electroanalytical Chemistry* », A.J. Bard éditeur, Volume 15, p267, Marcel Dekker, INC., N.Y., 1989
- [46] J. O'M Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, « *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* », 10 volumes, Plenum Press, 1980 - 1985
- [47] J. Koryta, J. Dvorak, « *Principles of Electrochemistry* », Wiley, Chichester, 1987
- [48] P.A. Christensen, A. Hammett, « *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry* », Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1994
- [49] D.M. Radzik, S.M. Lunte, *CRC Critical Reviews in analytical Chemistry*, 20, 1989, 317
- [50] R.W. Murray, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14, 1984, 145
- [51] A.N.K. Lau, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983, 5271
- [52] D.C.S. Tse, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 50, 1978, 1315
- [53] C. Udea, D.C.S. Tse, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 54, 1982, 850
- [54] P. Burgmayer, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 1982, 335
- [55] A.J. Bard, *J. Chem. Educ.*, 60, 1983, 302
- [56] A.N.K. Lau, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 1233
- [57] R.A. Bull, F.R. Fan, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1984, 687
- [58] H.S. White, J. Leddy, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 4811
- [59] P. Germain, N. Burteau, R.R. Crichton, *Chim. Nouv.*, 6, 1988, 662
- [60] J. Wang, *Anal. Chem.*, 65, 1993, 450A
- [61] R.P. Baldwin, J.K. Christensen, K. Kryger, *Anal. Chem.*, 58, 1986, 1790
- [62] A. Fitch, *Clays and Clay Miner.*, 38, 1990, 391
- [63] D.R. Rolison, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 867
- [64] G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, E. Benvenuti, S.C. de Castro, A. Vasquez, *Electrochim. Acta*, 39, 1994, 33
- [65] G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 318, 1991, 247
- [66] L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 37, 1992, 2477
- [67] S. Denofre, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, *Europ. J. Sol. State Inorg. Chem.*, 28, 1991, 1295
- [68] G.A.P. Zaldivazr, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 337, 1992, 165
- [69] L.L. Lorencetti, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem.* 4, 1993, 788

- [70] L.T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 362, 1993, 219
- [71] L.T. Kubota, Y. Gushikem, J. Perez, A.A. Tanaka, *Langmuir*, 11, 1995, 1009
- [72] C.R.M. Peixoto, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Anal. Proc.*, 32, 1995, 503
- [73] L.T. Kubota, F. Gouvea, A.N. Andrade, B.G. Milagres, G. de Oliveira Neto, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 1465
- [74] C.A.B. Garcia, G. de Oliveira Neto, L.T. Kubota, L.A. Grandin, *J. Electroanal. Chem.*, 418, 1996, 147
- [75] L.T. Kubota, B.G. Milagres, F. Gouvea, G. de Oliveira Neto, *Anal. Lett.*, 29, 1996, 893
- [76] Y. Gushikem, C.R.M. Peixoto, U.P. Rodrigues Folho, L.T. Kubota, E. Stadler, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 184, 1996, 236
- [77] R.F. Rochas, S.S. Rosatto, R.E. Bruns, L.T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 433, 1997, 73
- [78] H. Van Olphen, « *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* », Wiley, N.Y., 1977
- [79] G.W. Brindley, « *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Diffraction* », Ed. G. Brown, Mineral Soc. Monogr.5, Londres, 1980
- [80] A.J. Bard, T. Mallouk, « *Molecular Design of Electrode Surfaces* », Ed. R.W. Murray, Techniques of Chemistry Series, vol. XXII, Wiley, N.Y., 1992
- [81] J.R. White, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 197, 1986, 233
- [82] H. Inoue, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.*, 233, 1987, 291
- [83] P.K. Ghosh, A.W.-H. Mau, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 169, 1984, 315
- [84] N. Oyama, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 199, 1986, 467
- [85] J.F. Rusling, C.-N. Shi, S.L. Suib, *J. Electroanal. Chem.*, 245, 1988, 331
- [86] T. Wielgo, A. Fitch, *Electoanalysis*, 2, 1990, 449
- [87] R.M. Barrer, « *Hydrothermal Synthesis of Zeolites* », Academic Press, N.Y., 1982
- [88] R.M. Barrer, *Zeolites*, 1, 1980, 130
- [89] J.P. Pereira Ramos, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1982
- [90] J.P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Périchon, *J. Electroanal. Chem.*, 146, 1983, 157
- [91] B. de Vismes, F. Bédioui, J. Devynck, C.Bied-Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, 187, 1985, 197
- [92] J.S. Krueger, C. Lai, Z. Li, J. Mayer, T.E. Mallouk, *Proc. Fifth Inst. Symp. Includ. Phenom. Mol. Recogn.*, Orange Beach, 1988
- [93] H.A. Gemborys, B.R. Shaw, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 1986, 95
- [94] B.R. Shaw, K.E. Creasy, C.J. Lanczycki, J.A. Sargeant, M. Tirhado, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 1988, 869
- [95] Z. Li, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, 643
- [96] Z. Li, C.M. Wang, L. Persaud, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, 92, 1988, 2592
- [97] K.L.N. Phani, S. Pitchumani, *Electrochim. Acta*, 37, 1992, 2411
- [98] G. Johansson, L. Risinger, L. Faelth, *Anal. Chim. Acta*, 119, 1977, 25
- [99] G. Johansson, L. Risinger, L. Faelth, *Hung. Sci. Inst.*, 49, 1980, 3697
- [100] M. Demertzis, N.P. Evmiridis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82(1), 1986, 3647
- [101] N.P. Evmiridis, M. Demertzis, A.G. Vlessidis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 1991, 145
- [102] P. Hernandez, E. Alda, L. Hernandez, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 327, 1987, 676
- [103] K.E. Creasy, B.R. Shaw, *Electrochim. Acta*, 33, 1988, 551
- [104] J. Wang, T. Martinez, *Anal. Chim. Acta*, 207, 1988, 95
- [105] N. El Murr, M. Kerkeni, A. Sellami, Y. Ben Taarit, *J. Electroanal. Chem.*, 246, 1988, 461
- [106] S. De Castro-Martins, S. Khouzami, A. Tuel, Y. Ben Taarit, N. El Murr, A. Sellami, *J. Electroanal. Chem.*, 350, 1993, 15

- [107] M.D. Baker, C. Senaratne, *Anal. Chem.*, 64, 1992, 700
- [108] B.R. Shaw, K.E. Creazy, *J. Electroanal. Chem.*, 243, 1988, 209
- [109] C.G. Murray, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164, 1984, 205
- [110] D.R. Rolison, R.J. Nowak, T.A. Welsh, C.G. Murray, *Talanta*, 38, 1991, 27
- [111] Z. Li, C. Lai, T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.*, 28, 1989, 178
- [112] M. Susic, N. Petranovic, *Electrochim. Acta*, 23, 1978, 1271
- [113] M. Susic, N. Petranovic, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. Sci. Math. Nat.*, 90, 1985, 69
- [114] K.E. Creazy, B.R. Shaw, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1990, 2353
- [115] A. Walcarius, *thèse de doctorat*, Facultés Universitaires Notre - Dame de la Paix, Namur, 1994
- [116] J.H. Prescott, *Chem. Eng.*, 1965, 238
- [117] L.L. Bott, *Hydrocarbon Proc.*, 44, 1965, 115
- [118] R.N. Adams, « *Electrochemistry at Solid Electrodes* », Marcel Dekker, N.Y., 1969
- [119] M. Xu, W. Horsthemke, M. Schell, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 919
- [120] A. Walcarius, J. Bessière, *Electroanalysis*, 9(9), 1997, 707
- [121] B.G. Milagres, L.T. Kubota, G. de Oliveira Neto, *Electroanalysis*, 8, 1996, 489
- [122] J. Wang, J. Liu, *Anal. Chim. Acta*, 284, 1993, 385
- [123] J. Wang, N. Naser, *Electroanalysis*, 6, 1994, 571
- [124] Q. Yang, P. Atanasov, E. Wilkins, R.C. Hughes, *Anal. Lett.*, 28, 1995, 2439
- [125] G.W. Smith, L.H. Reyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, 2584
- [126] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, 2113
- [127] G.W. Smith, H.W. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1956, 1008
- [128] D.L. Dugger, J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings, R.W. Maatman, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, 757
- [129] F. Guyon, J. Desbarres, R. Rosset, *Anal. Chim. Acta*, 170, 1985, 311
- [130] G.C. Barker, A.W. Gardner, *Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind.*, St Andrews, 1991, 957
- [131] G.C. Gardner, A.W. Gardner, *Z. Anal. Chem.*, 173, 1960, 79
- [132] E.P. Parry, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 36, 1964, 1366
- [133] E.P. Parry, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 37, 1965, 1634
- [134] H.E. Keller, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 43, 1971, 342
- [135] J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Amer. Lab.*, 4, 1972, 8
- [136] J.H. Christie, R.A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 49, 1974, 301
- [137] D.J. Myers, R.A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 46, 1974, 2089
- [138] J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 57, 1985, 101A
- [139] J.J. O'Dea, J. Osteryoung, « *Electroanalytical Chemistry* », vol 14, Ed. A.J. Bard, Dekker, N.Y., 1986
- [140] Z. Stojek, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 63, 1991, 839
- [141] J. Osteryoung, *Acc. Chem. Res.*, 26, 1993, 77
- [142] B. Breyer, H.H. Bauer, « *Alternating current polarography and tensammetry* », Wiley Interscience, 1963
- [143] H. Matsuda, *Z. Elektrochem.*, 1958, 977
- [144] S. Gilman, « *Electroanalytical Chemistry* », Vol. 2, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, N.Y., 1967, 111
- [145] D.K. Gosser, « *Cyclic Voltammetry : Simulation and Analysis of reaction mechanisms* », VCH, N.Y., 1994
- [146] D.H. Evans, *Acc. Chem. Res.*, 10, 313, 1977

- [147] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 23, 831, 1984
- [148] D.H. Evans, K.M. O'Donnell, R.A. Peterson, M.J. Kelley, *J. Chem. Educ.*, 60, 1983, 290
- [149] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60, 1983, 702
- [150] R.S. Nicholson, I. Schain, *Anal. Chem.*, 36, 1964, 706
- [151] J.S. Fritz, *Anal. Chem.* , 59, 1987, 335A
- [152] H. Schall, « *Ion Chromatography* », N.Y., Plenum Press, 1989
- [153] R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, « *Chromatographies en phases liquide et supercritique* », Masson, Paris, 1991
- [154] R.M. Becker, *Anal. Chem.*, 52, 1980, 1510
- [155] J.R. Benson, *Amer. Lab.*, 6, 1985, 30
- [156] P.W.J.M. Boumans, « *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy* », 1<sup>st</sup> et 2<sup>nd</sup> parts, Ed. Wiley, N.Y., 1987
- [157] D.W. Golightly, « *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy* », Ed. VCR Publishers, N.Y., 1987
- [158] M. Thompson, J.N. Walsh, « *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectroscopy* », Eds. Chapman and Hall, N.Y., 1989

# Chapitre III

## ETUDE DE L'IONISATION DES SILICES

1. Introduction.....	67
2 Le gel de silice .....	68
2.1 Fixation de l'ammoniac .....	68
2.1.1 Mise en évidence in situ de l'ionisation par diélectricité.....	68
2.1.1.1 Caractérisation diélectrique du gel de silice avant ionisation .....	68
Influence de la fréquence .....	68
Influence de la force ionique.....	70
2.1.1.2 Ionisation de la silice par l'ammoniac. Evolution des paramètres diélectriques.....	70
Etude en mode statique .....	72
Etude en mode dynamique .....	74
Effet de la force ionique sur la mise en évidence de l'ionisation .....	75
2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac.....	76
2.1.2.1 Résultats diélectriques .....	76
2.1.2.2 Relation entre les pertes diélectriques et la constante apparente de réaction .....	78
2.1.2.3 La spectroscopie Raman .....	81
2.1.3 Influence de la présence d'ions sur le taux d'ionisation .....	86
2.1.3.1 Cas d'un cation monovalent.....	86
2.1.3.2 Cas d'un cation bivalent : l'ion calcium.....	87
2.1.4 Stabilité de la liaison $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ .....	89
2.2 Généralisation de l'ionisation au milieu basique moléculaire et anionique .....	92
2.2.1 Mise en évidence diélectrique de l'ionisation.....	92
2.2.1.1 Les bases qui réagissent avec la silice .....	96
2.2.1.2 Les bases qui réagissent sans variation de la permittivité diélectrique .....	97
2.2.1.3 Les bases incapables d'ioniser la silice .....	98
2.2.2 Quantification .....	99
2.2.3 Modélisation diélectrique .....	102
2.2.3.1 Diagrammes de Nyquist.....	102
2.2.3.2 Application du modèle des milieux dispersés .....	105
2.3 Conclusion.....	106
3. La silice de Stöber.....	107
3.1 Caractérisation diélectrique de la silice de Stöber .....	107
3.2 Mise en évidence de la microporosité de la silice de Stöber par la réaction avec l'ammoniac .....	109
3.3 Propriété de tamis moléculaire des silices de Stöber.....	111
3.3.1 Bases de taille inférieure à 0,3 nm .....	111
3.3.2 Bases de taille comprise entre 0,2 et 0,3 nm.....	114
3.3.3 Bases de taille supérieures à 0,3 nm .....	114
3.4 Influence de la présence d'ions sur l'ionisation de cette silice particulière ....	117
Remarque sur la solubilité de la silice de Stöber .....	120
3.5 Modélisation diélectrique .....	121
4 Conclusion .....	123
5. Références bibliographiques .....	126



## 1. Introduction

L'étape d'ionisation est une réaction importante et préliminaire à la fixation des cations par échange d'ions sur la silice, la présence d'une base à propriété complexante ou non est nécessaire compte tenu de la faible acidité des groupements silanol ( $pK_a = 6,8^{(1)}$ ). Si ce mécanisme d'adsorption est maintenant connu, peu d'études se sont intéressées à la réactivité des bases seules vis-à-vis des silices en milieu aqueux. Il est donc important de mieux connaître l'influence des paramètres tels que la concentration initiale de la solution, le  $pK_a$ , la taille de la molécule basique pour mieux comprendre la fixation des cations.

Dans ce chapitre, nous considérons dans un premier temps l'ionisation du gel de silice. Les bases envisagées sont essentiellement des amines aliphatiques possédant une longueur de chaîne carbonée croissante, une étude plus complète est réalisée avec l'ammoniac qui est pris ici comme molécule basique modèle. Quelques bases anioniques seront également considérées comme par exemple la soude ou l'hydroxyde de tétrabutylammonium. L'importance de la concentration initiale de la solution basique sur le degré d'avancement de la réaction d'ionisation ainsi que l'influence du  $pK_a$ , de la taille de la base en seront déduites.

Dans une seconde partie, un autre type de silice est considéré, il s'agit de la silice préparée selon la méthode de Stöber (cf. I-1.4) qui se distingue du gel de silice par sa monodispersité de taille, de forme de particule mais surtout par sa microporosité. Ses groupements silanol (nombreux si on considère la mesure thermogravimétrique) se situent essentiellement à l'intérieur des billes. La mise en équilibre de cette silice avec un milieu basique est un moyen de démontrer la réactivité chimique de ces groupements et de dévoiler des propriétés particulières de ce matériau.

Un nouvel outil de mesure est introduit pour caractériser et suivre l'ionisation de ces silices dans des conditions *in situ* et non destructives, ce sont les mesures d'impédance hautes fréquences appliquées aux solides décantés en contact avec leur solution d'équilibre. Nous suivrons l'évolution des données électriques effectivement mesurées et celle des paramètres diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) afin de montrer la validité de la technique pour la caractérisation des phénomènes se produisant à l'interface d'un tel système. Quelques expériences par spectroscopie Raman sont réalisées pour suivre le taux de déprotonation des groupements silanol en fonction de la concentration initiale en ammoniac, la méthode permettant une mise en œuvre directe sur le solide laissé au contact de l'ammoniac.

## 2 Le gel de silice

### 2.1 Fixation de l'ammoniac

Au début des années 30, Smith et coll.<sup>[2]</sup> furent les premiers à attirer l'attention sur l'adsorption marquée et inhabituelle de complexes ammoniacés du cuivre et du nickel sur un gel de silice. Par la suite, plusieurs chercheurs se sont intéressés aux différents facteurs influençant la fixation de cations en milieu ammoniacal<sup>[3,4]</sup>. Ils arrivèrent tous à la même conclusion : la quantité de cations adsorbés est liée à la concentration de la base en solution. Mais ce n'est que plus de cinquante ans plus tard qu'apparaît la description du mécanisme complet de fixation de l'ion cuivrique en milieu ammoniacal<sup>[5,6]</sup>. La relativement faible stabilité de la silice en solution basique peut expliquer cette étude tardive de la réaction d'ionisation des silices. Guyon<sup>[5]</sup> donne une estimation de la constante d'équilibre de l'ionisation des groupements silanol par l'ammoniac égale à  $10^{-0,2}$ , constante obtenue par un programme de calcul et par des mesures indirectes de l'ionisation (dosage de la solution après équilibre et/ou mesure du pH).

#### 2.1.1 Mise en évidence *in situ* de l'ionisation par diélectricité

Le principe de la technique diélectrique est décrit au chapitre II. L'étude diélectrique est réalisée à la fois en mode statique (réacteur fermé) et en mode dynamique (colonne) (annexe 1). Les paramètres suivis sont la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) et les pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) respectivement et globalement liées à l'évolution de la polarité et la conductivité du système silice - solution.

Avant de suivre l'adsorption de l'ammoniac en milieu aqueux sur le gel de silice, il est nécessaire de caractériser diélectriquement le matériau de départ.

##### 2.1.1.1 Caractérisation diélectrique du gel de silice avant ionisation

Les paramètres importants pouvant influencer la réponse diélectrique sont (1) le choix de la fréquence du champ électrique appliqué et (2) la force ionique de la solution en contact avec la silice. Les résultats de ce paragraphe ont été obtenus en mode statique sur 1g de gel de silice décanté en équilibre avec 10 ml d'eau distillée. Le temps nécessaire à une bonne décantation est de 15 minutes.

#### *Influence de la fréquence*

La figure III-1 montre l'évolution des paramètres diélectriques  $\epsilon'$ , permittivité diélectrique, et  $\epsilon''$ , pertes diélectriques, en fonction de la fréquence.

Les faibles valeurs de permittivité et de pertes diélectriques ( $\epsilon' = 60$  ;  $\epsilon'' = 13$ , fréquence 10 MHz) sont caractéristiques d'un matériau isolant dispersé dans l'eau<sup>[7]</sup>.



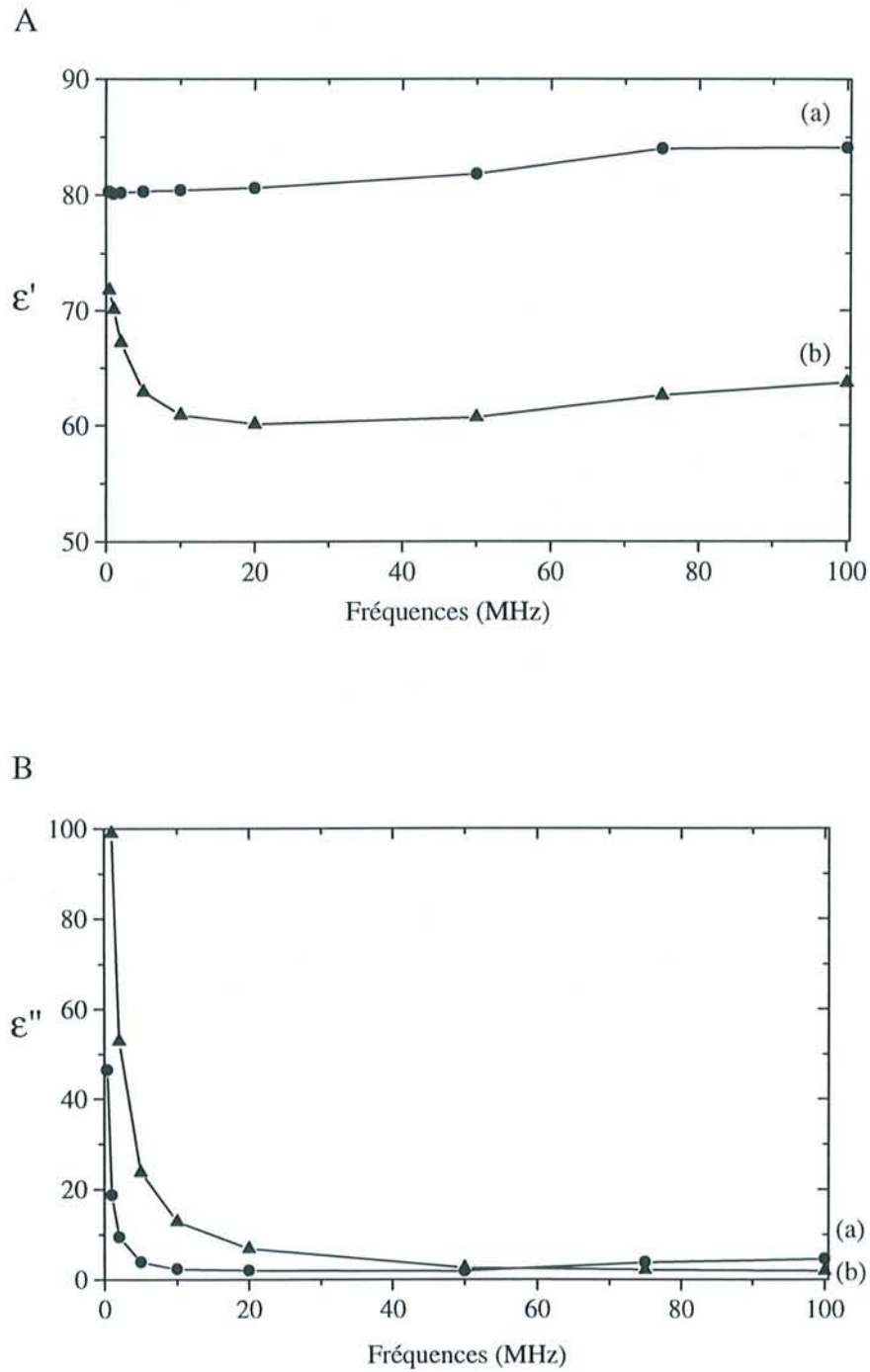


Figure III-1 : Influence de la fréquence sur (A) la permittivité,  $\epsilon'$  et (B) les pertes diélectriques,  $\epsilon''$  de (a) l'eau distillée et de (b) Ig de gel de silice en équilibre dans 10 ml d'eau distillée

Les pertes diélectriques de la silice sont cependant plus élevées que celle de l'eau ( $\epsilon'' = 2$ , fréquence 10 MHz), ceci s'explique par la présence d'une petite quantité de charges négatives à la surface de la silice. La faible conductivité, mesurée par  $\epsilon''$ , est due à la réaction de dissociation des groupements silanol ( $pK_a = 6,8 \pm 0,2$  <sup>[1]</sup>) dans l'eau distillée ( $pH = 5,5 \pm 0,5$ ) (équation III-1).



Ces valeurs ont été obtenues pour un gel de silice acidifié puis lavé (de nombreuses fois) pour éliminer les impuretés présentes dans le matériau commercial et qui pourraient modifier les propriétés de surface de la silice<sup>[8]</sup>. Ce gel de silice présente 1% d'impuretés basiques provenant du traitement réalisé en fin de synthèse ( $\equiv \text{SiO}^- \text{M}^+$  avec  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+ \dots$ ); aussi les valeurs diélectriques d'un échantillon de gel de silice non traité montre une conductivité plus élevée ( $\epsilon'' = 63$ , fréquence 10 MHz).

Dans la gamme de fréquences étudiées (0,4 à 100 MHz), les paramètres diélectriques de la silice, comparativement à ceux de l'eau qui restent invariants, diminuent lorsque la fréquence imposée augmente. Une valeur limite est obtenue à partir de 10 MHz. Ce profil de courbe s'explique par la présence d'une fréquence de relaxation ( $f_r$ ) vers de plus basses fréquences. Les évolutions de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  correspondent alors à la partie décroissante de la courbe II-11, page 49. La fréquence de relaxation de l'eau se trouve vers de plus grandes fréquences (environ 20 GHz).

### ***Influence de la force ionique***

L'influence de la force ionique sur les paramètres diélectriques est résumée dans le tableau III-1. L'addition progressive d'un électrolyte (dans notre cas, le nitrate de sodium) ne modifie pas de manière significative les valeurs de  $\epsilon'$ . Par contre, les pertes diélectriques sont logiquement reliées à la modification de la conductivité du milieu.  $\epsilon''$  évolue linéairement avec la concentration du nitrate de sodium ajouté au système, sur toute la gamme de fréquences. Les valeurs de pertes diélectriques sont plus élevées à basses fréquences, les ions ont une réponse plus importante.

#### **2.1.1.2 Ionisation de la silice par l'ammoniac. Evolution des paramètres diélectriques**

La réaction est à la fois suivie en mode statique et en mode dynamique (annexe 1). En mode statique, 1g de gel de silice est mis en équilibre avec 10 ml d'une solution d'ammoniac fraîchement préparée et titrée (0,46 mol l<sup>-1</sup>). L'amine est en excès par rapport au nombre de groupements silanol. La cellule capacitive, contenant ce mélange solide - liquide, est recouverte d'un parafilm pour prévenir de l'évaporation de l'ammoniac. Les mesures sont effectuées après décantation et après s'être assuré que la réaction a atteint son équilibre. Des mesures successives au cours du temps montrent que l'équilibre est atteint en moins de 15 minutes. Il faut cependant remarquer que des mesures à des temps plus courts n'ont pu être réalisées, compte tenu du délai de décantation de la silice.

Tableau III-1 : Résultats diélectriques ( $\epsilon'$ , permittivité diélectrique et  $\epsilon''$ , pertes diélectriques) de 1g de gel de silice en équilibre avec 10 ml d'une solution d'électrolyte ( $\text{NaNO}_3$ ). Influence de la fréquence.

$\epsilon'$ (gel de silice)					
Fréquences	concentration en $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )				
(MHz)	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
1	70	63	64	67	84
5	63	60	60	57	61
10	61	59	58	56	57
50	61	58	58	54	58

$\epsilon''$ (gel de silice)					
Fréquences	concentration de $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )				
(MHz)	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
1	99	870	1690	5260	10300
5	24	176	340	1060	2070
10	13	89	170	531	1040
50	3	18	36	113	213

Toutes les valeurs des paramètres diélectriques de cette étude (sauf indications contraires) sont données pour des temps de réaction de 30 minutes, assurant ainsi que l'équilibre de la réaction est bien atteint.

Pour l'étude en mode dynamique, on prépare une colonne de silice (3g de solide décanté dans une colonne de verre (diamètre égal à 1 cm) remplie d'eau distillée). La cellule diélectrique est insérée à la base de la colonne, de manière à être en contact direct avec le solide. Au cours de la percolation d'une solution d'ammoniac de titre connu à travers cette colonne, les mesures diélectriques sont effectuées à intervalles de temps réguliers de 5 minutes.

### *Etude en mode statique*

La mise en contact d'une solution d'ammoniac avec le gel de silice se traduit par une augmentation importante des valeurs diélectriques  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , comme le montre la figure III-2. Cette modification est visible sur tout le domaine de fréquences mais se révèle plus sensible aux plus basses fréquences. Considérant les caractéristiques diélectriques de la solution initiale d'ammoniac, cette évolution est attribuable uniquement à la réaction entre les groupements silanol et l'ammoniac. En effet la valeur de permittivité diélectrique de la solution d'ammoniac, avant contact avec la silice, est peu différente de celle de l'eau distillée ( $\epsilon' = 78$  à 10 MHz) et ses pertes diélectriques sont peu élevées ( $\epsilon'' = 134$  à 10 MHz). Cette faible conductivité de la solution provient de la dissociation de l'ammoniac en solution aqueuse (pK du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  égal à 9,2<sup>[9]</sup>). Au contact de la solution d'ammoniac 0,46 M,  $\epsilon'$  de la silice est multiplié par 2 à 10 MHz alors que  $\epsilon''$  l'est par un facteur 50. Les pertes diélectriques se montrent plus sensibles pour la mise en évidence des interactions entre la silice et l'ammoniac. Ces valeurs sont caractéristiques de l'apparition de charges liées à la réaction de surface entre les groupements silanol du gel de silice et l'ammoniac. En absence de réaction, les deux réactifs sont sous forme moléculaire ou peu ionisée, comme le montrent les faibles valeurs diélectriques de chacun des constituants avant mélange. L'adsorption de l'ammoniac sur la silice correspond donc à une réaction de transfert de proton (équation III-2).



Une étude comparative avec une résine carboxylate confirme que les mesures d'impédance hautes fréquences rendent bien compte de l'ionisation d'un matériau<sup>[10]</sup>. 3g de résine carboxylate sous forme acide (Merck, capacité d'échange maximale 10 meq g<sup>-1</sup>) sont mis en suspension dans de l'eau distillée. La permittivité et les pertes diélectriques mesurées après gonflement et décantation sont caractéristiques de la résine sous sa forme moléculaire ( $\epsilon' = 51$ ,  $\epsilon'' = 5$  à 10 MHz) et proches de celles obtenues pour la silice. Après équilibre avec une solution d'ammoniac,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  augmentent de manière significative ( $\epsilon' = 474$ ,  $\epsilon'' = 1060$  à 10 MHz pour une solution d'ammoniac de concentration égale à  $5 \cdot 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>). La formation d'une espèce ionique ( $\text{RCOO}^- \text{NH}_4^+$ ), par réaction de transfert de proton, est responsable de l'augmentation de ces paramètres diélectriques (équation III-3).



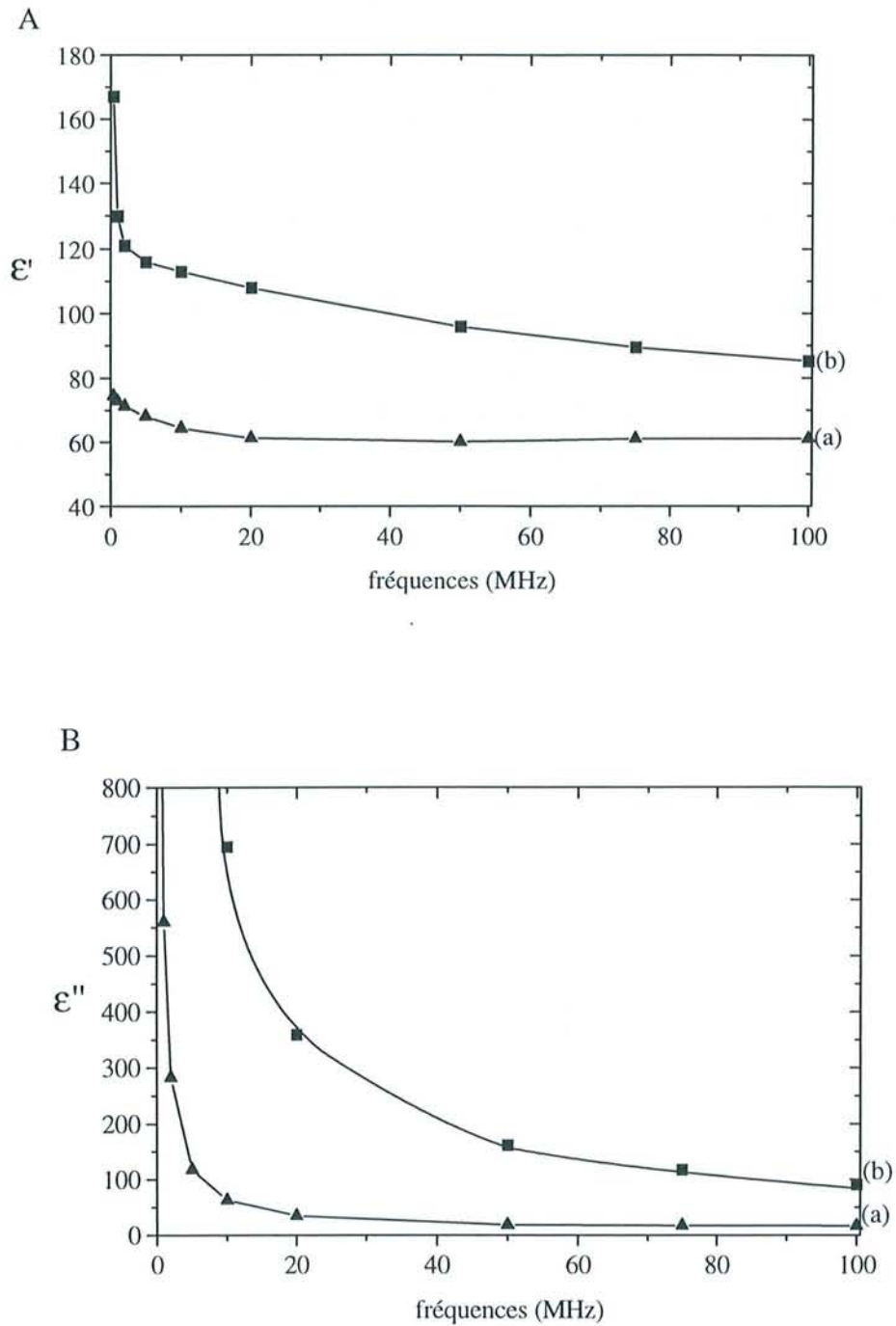


Figure III-2 : Comparaison de (A) la permittivité diélectrique,  $\epsilon'$ , et (B) des pertes diélectriques,  $\epsilon''$ , de 1g de gel de silice en (a) absence et (b) présence d'ammoniac 0,46 mol  $l^{-1}$ . Influence de la fréquence.

La liaison résine - ion ammonium est parfaitement connue comme étant de nature ionique<sup>[11]</sup>. Par analogie, on peut conclure que les valeurs élevées de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  observées pour le gel de silice, en équilibre avec une solution d'ammoniac, caractérisent une liaison silice - ion ammonium du type ionique ( $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ ) plutôt que de nature covalente. Ceci explique pourquoi ces groupements silanolate sont de bons intermédiaires pour la fixation de cations métalliques en milieu ammoniacal<sup>[4-6]</sup>.

### Etude en mode dynamique

Ce mode d'analyse permet à chaque instant d'assurer le contact entre la silice et une solution « fraîche » d'ammoniac. Cela permet d'éviter les phénomènes parasites éventuellement créés par l'évaporation de l'ammoniac. Les mesures sont effectuées avec une cellule capacitive cylindrique insérée à la base de la colonne. Les valeurs diélectriques de la colonne de silice ( $\epsilon' = 48$  et  $\epsilon'' = 44$  (moyenne) à 10 MHz) sont proches de celles obtenues en mode statique et caractéristiques de la forme moléculaire de la silice ( $\equiv \text{SiOH}$ ). Le résultat typique du passage d'une solution d'ammoniac est donné par la figure III-3. La forme des courbes obtenues est indépendante du paramètre diélectrique suivi ( $\epsilon'$  ou  $\epsilon''$ ) ou de la concentration de la solution d'ammoniac percolant à travers la colonne.

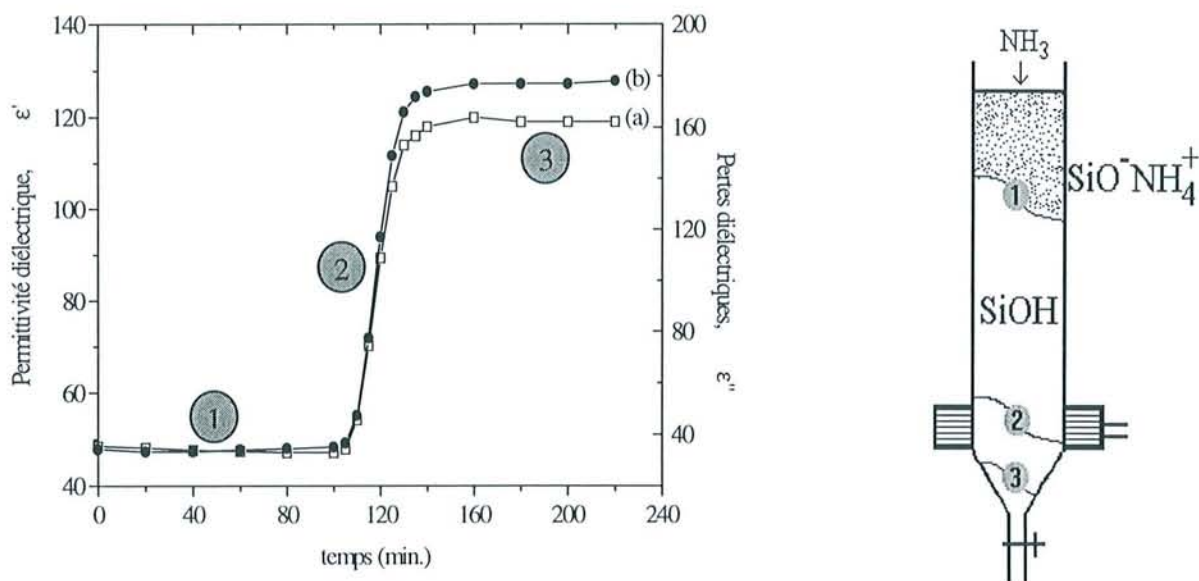


Figure III-3 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes (b) diélectriques au cours de la percolation d'une solution d'ammoniac  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  sur une colonne de gel de silice (3g)

Lorsque la solution d'ammoniac commence à percoler sur la colonne de silice, la silice contenue dans la cellule diélectrique n'est pas modifiée. Les paramètres diélectriques mesurés sont ceux du matériau initial en contact avec l'eau (figure III-3, partie 1). Ces valeurs resteront constantes

jusqu'à ce que les groupements silanol en contact avec la cellule réagissent (réaction III-2).  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  augmentent fortement et rapidement (figure III-3, partie 2). Le front de permutation, qui se traduit par la partie verticale de la courbe, traduit la grande affinité de l'ammoniac pour le gel de silice. La réaction d'ionisation des groupements silanol par l'ammoniac est une réaction rapide. Une fois le maximum des  $\equiv \text{SiOH}$  ionisés, les paramètres diélectriques atteignent une valeur constante malgré le passage continu de la solution d'ammoniac (figure III-3, partie 3). L'équilibre est atteint, ces valeurs diélectriques maximales sont identiques à celles obtenues en mode statique pour une même concentration d'ammoniac.

Cette analyse en mode dynamique montre que la réaction d'ionisation peut être suivie facilement et *in situ*, c'est à dire, sans qu'il soit nécessaire de faire l'analyse des fractions de solution collectées en fin de colonne.

### ***Effet de la force ionique sur la mise en évidence de l'ionisation***

Pour démontrer que la technique diélectrique est une méthode adaptée pour le suivi *in situ* de l'ionisation de la silice, il est aussi important d'étudier l'influence de la force ionique sur le comportement diélectrique de la silice avant et après ionisation. Les mesures sont réalisées en mode statique sur 1g de gel de silice décanté en équilibre avec une solution de  $\text{NaNO}_3$ , de concentration croissante, en présence et en absence d'ammoniac  $0,46 \text{ mol l}^{-1}$ . Les résultats de l'ionisation en milieu  $\text{NaNO}_3$  sont représentés sur la figure III-4. L'évolution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , en fonction de la concentration en nitrate de sodium, est comparée à celle de la silice brute dans ce même milieu concentré en sel. Comme nous l'avons montré précédemment, en présence de sel, la permittivité diélectrique,  $\epsilon'$ , du gel de silice commercial n'est pas influencée, seules les pertes diélectriques traduisent la présence d'ions, en variant linéairement avec la concentration. Par contre, le comportement de la forme ionisée ( $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ ) est sensiblement différent. La présence de nitrate de sodium en quantité de plus en plus importante dans le système silice - ammoniac provoque la diminution des valeurs de permittivité diélectrique. La distinction entre la forme non ionisée et ionisée de la silice devient quelque peu difficile pour une force ionique supérieure à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . Un tel comportement peut s'expliquer par l'échange possible entre les ions ammonium et sodium à l'interface silice - solution, pour de grandes concentrations en sel. L'interaction entre  $\equiv \text{SiO}^-$  et  $\text{Na}^+$  est plus forte que celle entre les ions ammonium et les groupements silanolate<sup>[8]</sup>. La mise en évidence diélectrique de la fragilité de la liaison  $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$  est en bon accord avec ces données. Les valeurs de pertes diélectriques augmentent parallèlement avec la concentration en nitrate de sodium en maintenant une différence constante entre la réponse de la silice avant et après ionisation.

La sensibilité de  $\epsilon''$  vis-à-vis de la présence de formes ioniques en solution et sa capacité à différencier les formes initiale et ionique de la silice malgré des concentrations importantes en ions en font un paramètre important pour suivre et rendre compte de l'ionisation de la silice.

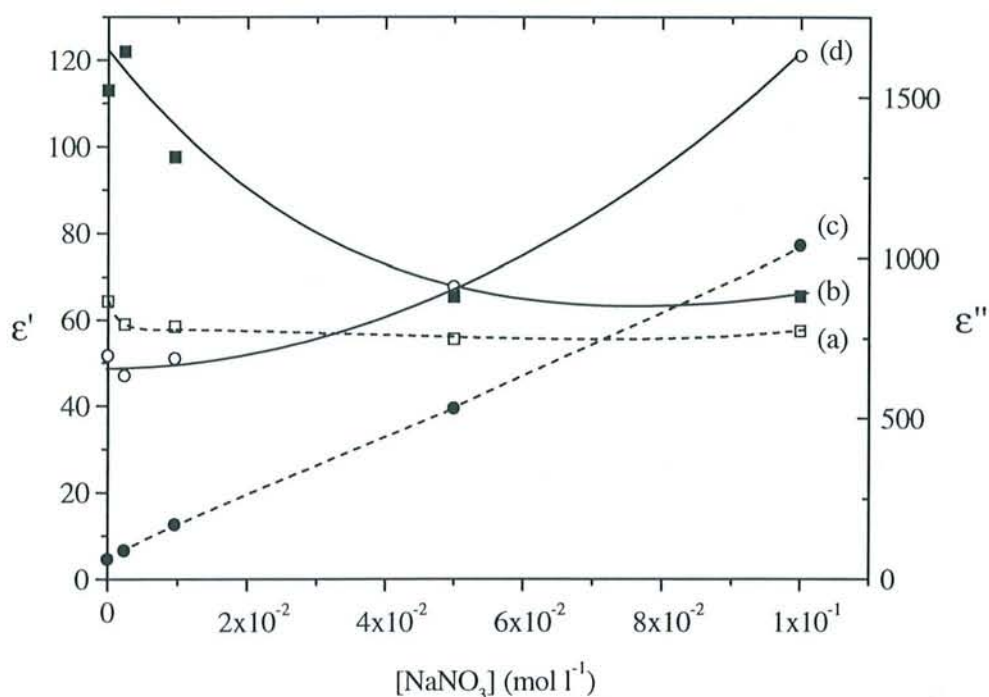


Figure III-4 : Influence de la concentration en nitrate de sodium sur les paramètres diélectriques (a, b)  $\epsilon'$  et (c, d)  $\epsilon''$  de 1g de gel de silice en équilibre avec une solution de  $\text{NaNO}_3$  (b, d) avec et (a, c) sans  $\text{NH}_3$  0,46 mol l<sup>-1</sup>.  
Fréquence de travail égale à 10 MHz

## 2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac

### 2.1.2.1 Résultats diélectriques

Chaque expérience est réalisée avec le même excès d'ammoniac par rapport à la quantité de silice présente dans la cellule capacitive. Le volume de la solution d'ammoniac, pour les différentes concentrations, est adapté de manière à ce que le nombre de moles d'ammoniac en équilibre soit 2 fois supérieur au nombre de groupements silanol présents. Parallèlement, une fraction de la solution en équilibre avec la silice (après 30 minutes de réaction) est prélevée, l'ammoniac est dosé par une solution d'HCl 0,1 mol l<sup>-1</sup> (la solution acide préparée à partir de la solution commerciale 35% (Prolabo) est dosée par une solution titrinorm d'hydroxyde de sodium 0,0975 mol l<sup>-1</sup> (Aldrich)). Un dosage par chromatographie ionique est effectué sur ces mêmes solutions (cf. II-2.3).

Au cours des manipulations comme lors des prélèvements et dosages, le maximum de précaution est pris pour éviter l'évaporation de l'ammoniac (cellule diélectrique et béciers fermés...) et obtenir ainsi une quantification la plus précise possible. L'efficacité du parafilm utilisé pour boucher les différents flacons est testée en plaçant une solution d'ammoniac 1 mol l<sup>-1</sup> sous agitation dans un premier bécier fermé et un second laissé ouvert. Le dosage d'une fraction de



cette solution issues des deux flacons est réalisé au cours du temps. La concentration de l'ammoniac dans le bécher ouvert chute à  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  après deux heures et reste à  $1 \text{ mol l}^{-1}$  dans celui fermé par le parafilm. Les résultats de dosage sont donnés avec une erreur maximale de 20%.

Lorsque l'on suit l'évolution de la réponse diélectrique en fonction de la concentration de la solution d'ammoniac mise en contact avec le gel de silice, on remarque un comportement différent de la permittivité et des pertes diélectriques (figure III-5).  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , reportés sur ce graphique, sont obtenus en mode dynamique (figure III-3, partie 3).

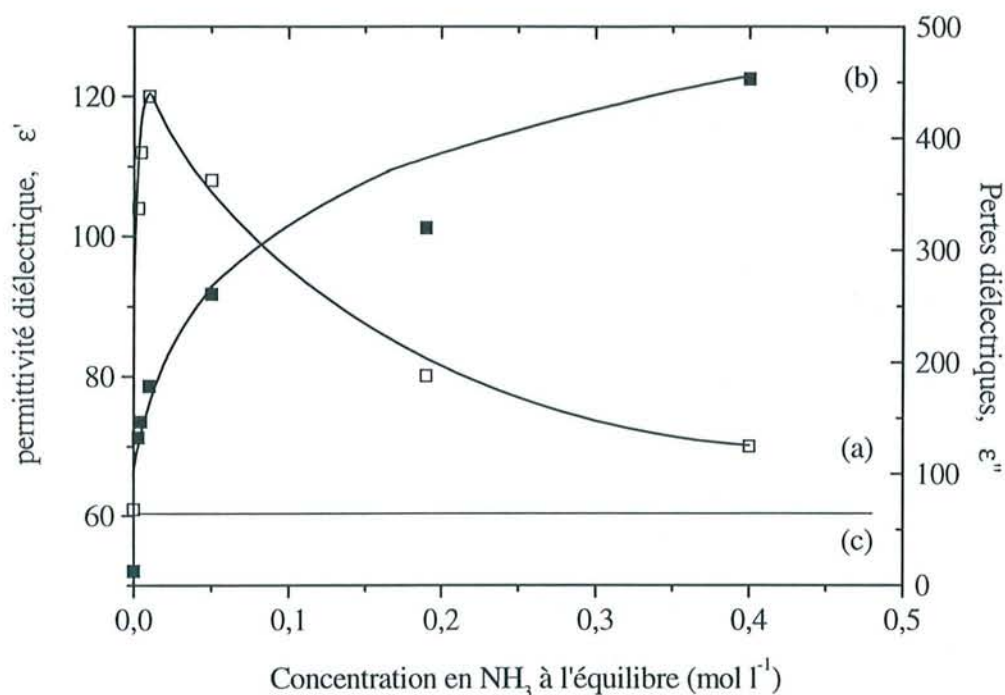


Figure III-5 : Evolution des paramètres diélectriques (a) permittivité diélectrique  $\epsilon'$  et (b) pertes diélectriques  $\epsilon''$  du système gel de silice - solution d'ammoniac, à l'équilibre, en fonction de la concentration de la solution de  $\text{NH}_3$ . La valeur de permittivité diélectrique de la silice pure (c) est donnée pour comparaison. Fréquence 10 MHz

L'évolution des pertes diélectriques est proportionnelle à l'ionisation de la silice.  $\epsilon''$  augmente avec la concentration en ammoniac. Une quantité croissante d'espèces ioniques apparaît donc dans le milieu, le degré d'ionisation dépend de la concentration initiale en ammoniac. Après une augmentation importante de ses valeurs jusqu'à une concentration en  $\text{NH}_3$  égale à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\epsilon''$  tend vers une valeur maximale pour les plus fortes concentrations en base (figure III-5, courbe (b)). Si la variation des pertes diélectriques est relatif à l'évolution du degré d'ionisation du gel de silice, l'allure de la permittivité diélectrique est inattendue. La

croissance rapide de ses valeurs puis leur diminution lorsque la concentration en ammoniac est supérieure à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  ne sont pas entièrement comprises. Ce phénomène pourrait être lié à l'augmentation de la force ionique (figure III-4) du milieu en association avec la dissolution de la silice sous forme  $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-}$  (cf. I-1.3) (des mesures ICP-AES donne une solubilité de 3 à 5% en masse soit  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  en silicium) ou avec la quantité d'ions ammonium introduits en solution par l'augmentation de la concentration en ammoniac. Il pourrait également s'agir de l'apparition d'un milieu localement concentré à la surface de la silice comme il se produit à la surface de résines échangeuses d'ions<sup>[12]</sup>.

Le paramètre diélectrique  $\epsilon''$  rend le mieux compte de l'ionisation de la silice et de sa dépendance vis-à-vis de la concentration initiale en ammoniac.

### 2.1.2.2 Relation entre les pertes diélectriques et la constante apparente de réaction

Le tableau III-2 rassemble la quantité de groupements silanol ionisés et les pertes diélectriques correspondantes en fonction de la concentration de la solution d'ammoniac.

On définit le degré de déprotonation comme le rapport entre le nombre de groupements silanolate formés (mesurés par différence entre le nombre de moles d'ammoniac initial et après réaction) et le nombre de sites de surface initialement présents sous la forme  $\equiv \text{SiOH}$  ( $3,8 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Ce paramètre se trouve être largement affecté par la concentration initiale de  $\text{NH}_3$ . Plus cette concentration est importante et plus le taux de déprotonation devient élevé. Mais on remarque que ce pourcentage est toujours inférieur à 100% et cela malgré un nombre de moles de base toujours en excès par rapport au nombre de groupements silanol de surface. Ce résultat est en très bon accord avec les 65% d'ionisation du gel de silice en milieu  $\text{NH}_3$   $1 \text{ mol l}^{-1}$ , reporté par Guyon<sup>[6]</sup>. En appliquant les lois classiques sur les équilibres en solution au système hétérogène silice - ammoniac (équation III-2), le  $K_a$  apparent est évalué à 251 en considérant le rapport des  $K_a$  des couples  $\equiv \text{SiOH}/\equiv \text{SiO}^-$  et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , respectivement égaux à  $10^{-6,8[11]}$  et  $10^{-9,2[9]}$ . La réaction d'ionisation est favorable et très largement déplacée vers la formation des groupements silanolate. On s'attend alors à avoir un rendement proche de 1. Cependant, Sonnefeld<sup>[13]</sup> a montré récemment que la constante d'acidité apparente des groupements silanol en surface d'une bille de silice est influencée par son degré de dissociation, la concentration du contre ion, la densité des sites de surface ( $\equiv \text{SiOH}$ ), la constante d'acidité intrinsèque et par le rayon de la particule de silice. La courbe théorique représentant la variation du  $\text{p}K_a$  apparent des groupements silanol en fonction du degré de dissociation (figure III-6) montre que très rapidement, cette valeur augmente de 6,8 à 9,5 alors que le taux de dissociation n'est que de 30% à ce pH. La silice se comporte donc comme un polyacide, plus le nombre de groupements ionisés est important plus il est difficile d'ioniser les autres. Les résultats du tableau III-2 sont en accord avec cette observation, le nombre de groupements silanolate formés est limité par l'avancement de la réaction.

Tableau III-2 : Influence de la concentration en ammoniac sur le degré d'ionisation et sur la réponse diélectrique (mesures statiques, fréquence 10 MHz)

Concentration initiale de $\text{NH}_3$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	Quantité de $\text{NH}_4^+$ fixé ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	degré de déprotonation (%)	$\epsilon''$	$K_{\text{app}}$ calculé (équation III-4)
0	0,0	0	13	-
$5 \cdot 10^{-3}$	0,2	5	218	10,0
$1 \cdot 10^{-2}$	0,4	9	261	10,5
$2 \cdot 10^{-2}$	0,5	12	307	6,8
$5 \cdot 10^{-2}$	0,7	17	370	4,0
$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	24	469	3,1
$2 \cdot 10^{-1}$	1,2	29	619	2,0
$5 \cdot 10^{-1}$	1,5	36	675	1,1

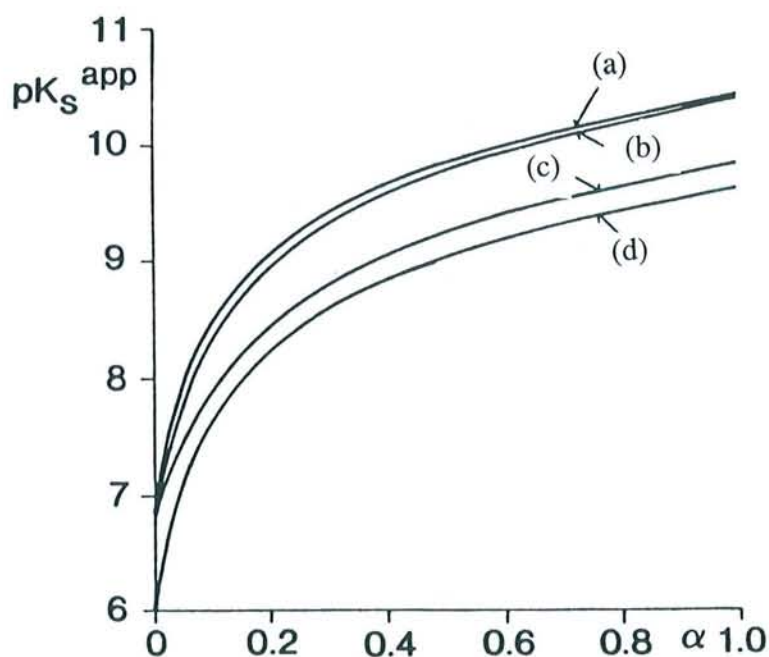


Figure III-6 : Evolution du  $pK_a$  apparent en fonction du degré d'ionisation et de différents paramètres de particule<sup>131</sup> ( $K_s^0$ , constante d'acidité intrinsèque,  $N_s$ , densité de sites de surface,  $a$ , rayon de la particule de silice,  $c$ , la concentration du contre ion). (a)  $pK_s^0 = 6,8$ ,  $a = \infty$ ,  $N_s = 7,8 \text{ nm}^{-2}$ ; (b) avec  $a = 2 \text{ nm}$ ; (c) avec  $N_s = 3,8 \text{ nm}^{-2}$  et (d) avec  $pK_s^0 = 6$

La réaction (équation III-2) est d'autant plus déplacée vers la droite que le degré d'ionisation est petit. Soit  $K_{app}$  la constante apparente de la réaction entre les sites de surface de la silice et l'ammoniac, elle est égale au rapport entre les fractions équivalentes de ( $\equiv \text{SiOH}$ ) et ( $\equiv \text{SiO}^-$ ) ou ( $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ ) (équation III-4).

$$K_{app} = \frac{[\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+]_{eq}}{[\equiv \text{SiOH}]_{eq} [\text{NH}_3]_{eq}} \quad (\text{III-4})$$

Dans cette expression, les fractions équivalentes de chaque constituant se rapportent à la concentration de chacun ; de ce fait,  $K_{app}$  représente une constante apparente uniquement valable pour des conditions expérimentales bien définies.

Si on admet que  $[\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+]_{eq} \approx [\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]_{équilibre} = [\text{NH}_3]_i$ ,  $[\equiv \text{SiOH}]_{tot.} = [\equiv \text{SiOH}]_{eq.} + [\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+]_{eq.} = 3,8 \text{ mmol g}^{-1}$  (tableau III-2), les valeurs obtenues varient de 12,8 à 1,9 pour des concentrations initiales en  $\text{NH}_3$  allant de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . On remarque que  $K_{app}$  décroît avec l'augmentation du degré d'ionisation, en accord avec le modèle de Sonnefeld<sup>[13]</sup>. La valeur déterminée par le programme de calcul utilisé par Guyon<sup>[6]</sup> ( $K_{app} = 10^{-0,2}$ ) ne tient pas compte de l'influence du taux de déprotonation et ne donne une estimation correcte que pour des concentrations en  $\text{NH}_3$  supérieures à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ .

L'évolution des pertes diélectriques rend parfaitement compte de cette influence du degré de dissociation des groupements silanol sur le taux d'ionisation :  $\epsilon''$  augmente rapidement au début de l'ionisation en même temps que la constante apparente diminue et garde des valeurs favorables à l'ionisation suivant l'équation III-2. Puis le degré de dissociation augmente, la réaction devient moins favorable,  $\epsilon''$  tend vers une valeur limite, le taux d'ionisation progresse plus lentement. Si maintenant, on relie l'évolution des pertes diélectriques avec le nombre de groupements silanolate, on obtient la figure III-7.  $\epsilon''$  est linéairement proportionnel au taux de déprotonation des groupements de surface du gel de silice.

L'enregistrement des pertes diélectriques du gel de silice en équilibre avec une solution d'ammoniac de titre connu permet donc une détermination quantitative de son taux d'ionisation dans des conditions *in situ*.

La spectroscopie Raman permet également de suivre l'ionisation de la silice par l'ammoniac et d'estimer les proportions de groupements silanolate formés.

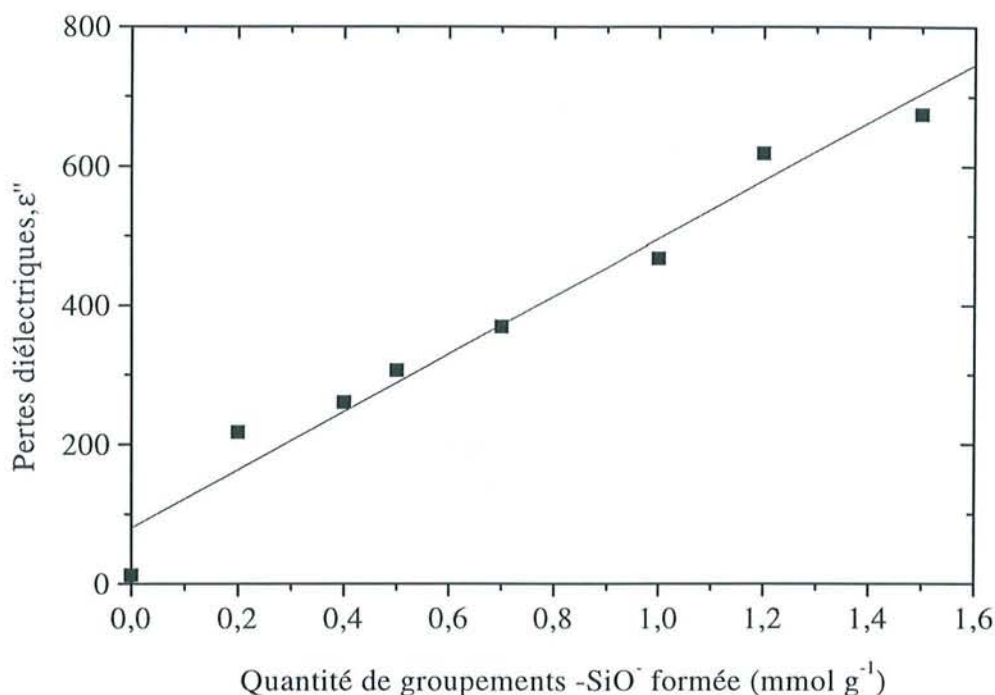


Figure III-7 : Relation entre les pertes diélectriques,  $\epsilon''$  (fréquence 10 MHz) et la quantité de groupements silanolate formés

### 2.1.2.3 La spectroscopie Raman

Le principe de la diffusion Raman est basé sur l'analyse d'un rayonnement diffusé après interaction avec une substance gazeuse, liquide ou solide. Lorsque le rayonnement est diffusé avec la même fréquence que la radiation excitatrice, on parle de diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique) ; dans le cas où la diffusion s'opère avec un changement de fréquence, on définit alors l'effet Raman (ou diffusion inélastique)<sup>[14, 15]</sup>. La spectroscopie Raman présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive, rapide et applicable en milieu aqueux contrairement à la spectroscopie infrarouge gênée par l'important spectre de l'eau. Elle est couramment employée pour l'étude des silices depuis une vingtaine d'années et contribue à une meilleure caractérisation structurale de la silice mais elle n'a jamais été utilisée, à notre connaissance, pour suivre dans des conditions *in situ* la réactivité du matériau en milieu basique. Sachant que cette technique est sensible à la polarisabilité des molécules et que l'ionisation de la silice produit des groupements silanolate chargés négativement, la spectroscopie Raman semble bien adaptée pour suivre la réaction d'ionisation du gel de silice par l'ammoniac.

Les expériences suivantes sont réalisées à l'aide d'une microsonde Raman (T64000 Jobin Yvon, objectif  $\times 50$ , longue frontale (18 mm), résolution spatiale environ  $3\mu\text{m}$ ). L'échantillon de gel de silice est inséré dans un support spécialement conçu pour cette étude. Le support est une cellule de 1 cm de diamètre étanche afin d'éviter l'évaporation de l'ammoniac. La cellule est

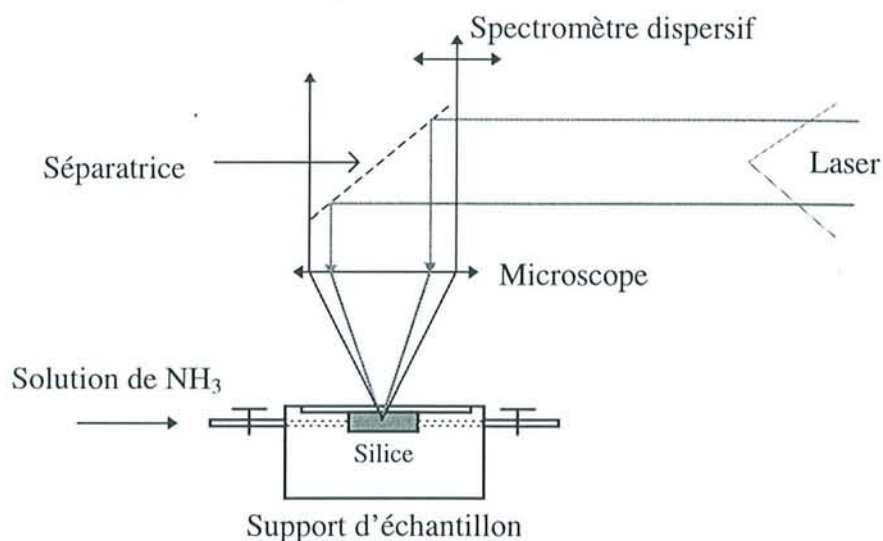


Figure III-8 : Schéma de principe de l'analyse de la réactivité de l'ammoniac vis-à-vis du gel de silice par microscopie Raman

Tableau III-3 : Situation des bandes et leur correspondance dans les modes de vibrations de la silice dans la gamme de fréquences  $650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup>

Nombre d'onde	Mode de vibration
408 et $460 \text{ cm}^{-1}$	réseaux $\equiv \text{SiO}_2 (\omega_4)$
$490 \text{ cm}^{-1}$	torsion de $(\text{O})_3\text{SiOH}$
$800 \text{ cm}^{-1}$	vibrations symétriques de $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ du réseau
$915 \text{ cm}^{-1}$	$\equiv \text{Si}(\text{OH})_2$
$978 \text{ cm}^{-1}$	$\equiv \text{Si}(\text{OH})$
$1020 \text{ cm}^{-1}$	$\equiv \text{Si} - \text{O}^-$
$1070$ et $1160 \text{ cm}^{-1}$	vibrations antisymétriques de $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ du réseau

remplie avec 100 mg de silice puis fermée par une lamelle de verre. Le passage de la solution d'ammoniac est assuré par deux orifices percés sur les côtés latéraux du support. La diffusion de la solution à travers la masse solide est aidée par une pompe péristaltique branchée sur l'un des orifices. Une fois l'équilibre établi entre la silice et la solution d'ammoniac, la cellule est placée sous le microscope. Le faisceau laser d'excitation (Spectra Physic, Stabilité 2017, à 488 nm ou 514 nm) est focalisé sur les grains de silice, la lumière diffusée est récupérée à 180° par rapport au rayon incident (figure III-8). Le temps d'acquisition est de 60s et les spectres sont enregistrés après 3 accumulations en triple soustractif avec une résolution de 3  $\text{cm}^{-1}$  et 2,5  $\text{cm}^{-1}$  respectivement avec le laser à 488 et 514 nm. Deux régions spectrales sont collectées, la première se situe entre 30 et 800  $\text{cm}^{-1}$  et la seconde entre 650 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes d'élongation du réseau silicique sont observés sur la zone de plus hautes fréquences, l'intensité constante des pics peut être prise comme référence lors de la semi quantification.

La figure III-9 présente l'évolution des spectres Raman du gel de silice en équilibre avec des solutions d'ammoniac de concentration croissante sur la gamme de fréquences 650 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Le tableau III-3 répertorie la situation des bandes du spectre de la silice en absence et en équilibre avec une solution d'ammoniac et leur correspondance dans les modes de vibration de la structure siliceuse.

Lorsque le gel de silice est mis en équilibre avec la solution d'ammoniac, on observe une diminution de la bande globale des groupements silanol (915 et 978  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'apparition simultanée d'une bande plus fine à 1020  $\text{cm}^{-1}$  témoignant de la présence de groupements silanolate. Plus la concentration en base augmente, plus l'intensité de la bande des groupements silanol diminue alors que celle décrivant les vibrations des  $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$  augmente plus visiblement. La finesse de la bande et son importante intensité sont en relation avec l'effet Raman basé sur la polarisabilité des édifices.

Une analyse semi - quantitative est réalisée en mesurant les intensités relatives des bandes à 1020  $\text{cm}^{-1}$  ( $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ ) et du massif (915 - 978  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\equiv \text{SiOH}_{\text{total}}$ ). Chacune des intensités est normées par rapport à la bande d'élongation symétrique du réseau silicique (800  $\text{cm}^{-1}$ ) ou du mode  $\omega_4$  du réseau (460  $\text{cm}^{-1}$ ). On remarque que la normalisation par rapport à l'intensité de la bande globale des groupements silanol donne des résultats voisins. La constance de l'intensité de ces bandes témoigne que la silice est très peu dissoute dans ces milieux ammoniacaux pendant la durée de l'expérience (inférieure à 30 minutes).

L'évolution de l'intensité de la bande de vibration des groupements silanolate en fonction de la concentration initiale de la solution d'ammoniac (figure III-10) est similaire à celle des pertes diélectriques,  $\epsilon''$  (figure III-5, page 77). Après une augmentation rapide du nombre de  $\equiv \text{SiO}^-$ , la tendance à former ces groupements est limitée à partir de la concentration initiale en ammoniac égale  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  (soit 0,5 mmol  $\text{g}^{-1}$  de  $\equiv \text{SiO}^-$ ). Le degré d'ionisation, défini comme le rapport  $\equiv \text{SiO}^-_{\text{formés}} / \equiv \text{SiOH}_{\text{total}}$ , augmente avec la concentration initiale en  $\text{NH}_3$  mais n'atteint jamais l'unité. L'analyse spectroscopique confirme que l'évolution du taux de déprotonation dépend du degré d'avancement de la réaction III-2, page 72.

Un autre fait important est reporté par la figure III-10(A) où, après décomposition en différentes bandes, la bande large de vibration des groupements silanol présente un épaulement à 915 - 920  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable aux groupements géminés qui représentent environ 30% des  $\equiv \text{SiOH}$  totaux du gel de silice. L'intensité de cette bande n'est pas affectée par la réaction avec l'ammoniac. Ce comportement est en bon accord avec les observations faites ci dessus, le taux

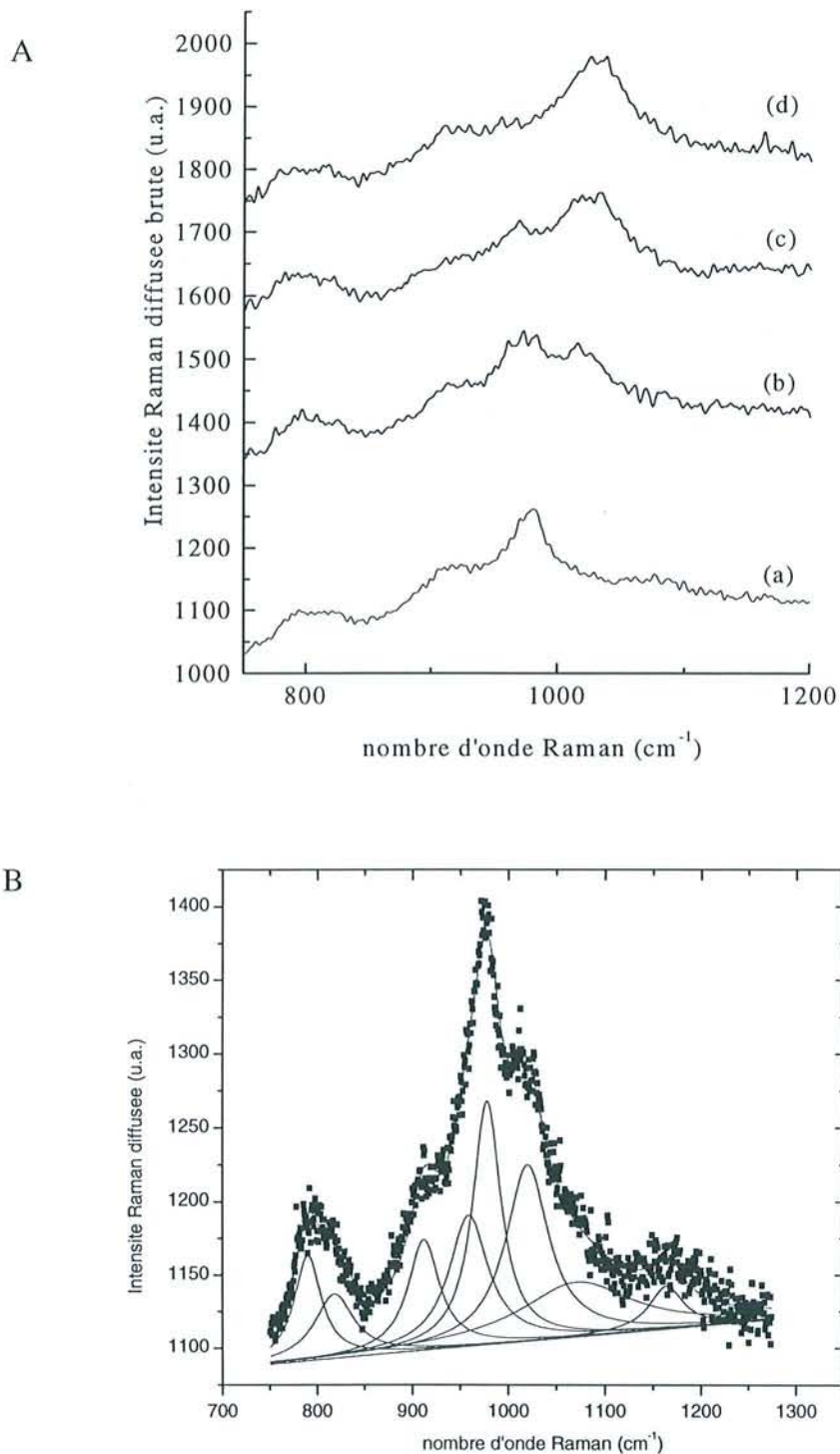
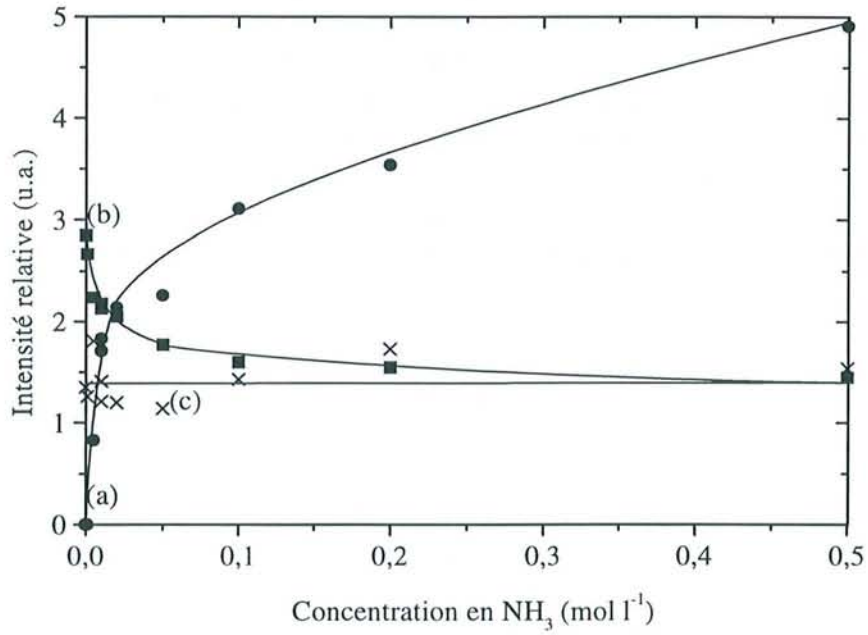


Figure III-9 : (A) Superposition de spectres Raman du gel de silice en présence de solutions d'ammoniac de concentration croissante (a)  $\text{NH}_3$   $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , (b)  $\text{NH}_3$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , (c)  $\text{NH}_3$   $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  et (d)  $\text{NH}_3$   $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . (B) Décomposition du spectre Raman du gel de silice en équilibre avec  $\text{NH}_3$   $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  sur la zone  $800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$



A



B

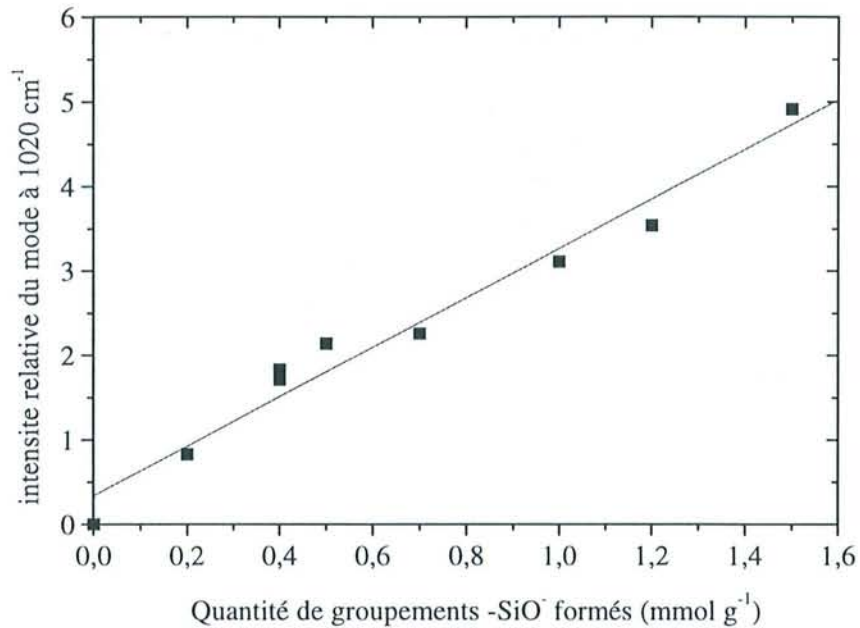


Figure III-10 : (A) Evolution de l'intensité (a) de la bande de vibration des groupements silanolate ( $1020 \text{ cm}^{-1}$ ), (b) de la bande totale de vibration des groupements silanol ( $980 \text{ cm}^{-1}$ ) et (c) de la bande à  $915 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements silanol géminés. (B) Relation linéaire entre l'intensité de la bande des  $\equiv \text{SiO}^-$  ( $1020 \text{ cm}^{-1}$ ) et la quantité de  $\equiv \text{SiO}^-$  formés.

d'ionisation n'atteint jamais les 100%, et le modèle de Sonnefeld<sup>[13]</sup> décrivant l'évolution du pKa des groupements  $\equiv \text{SiOH}$  en fonction du degré d'avancement de la réaction entre le gel de silice et la base (figures III-5 et III-6, respectivement pages 77 et 79). En estimant une erreur de 10% sur la variation d'intensité de la bande des groupements silanol géminés, on peut estimer leur pKa à 10, en accord avec l'estimation avancée par Iler<sup>[8]</sup> et Zdanov<sup>[17]</sup>. Des informations complémentaires sur la réactivité des groupements silanol non géminés pourraient être obtenues en réalisant cette même étude sur une face parfaite d'un cristal de quartz qui serait essentiellement recouverte de groupements silanol isolés (cette expérience serait cependant rendue difficile en raison de la faible surface spécifique de ce solide).

En conclusion, la spectrométrie Raman permet de suivre la réactivité des groupements silanol d'un gel de silice vis-à-vis de l'ammoniac dans des conditions *in situ*, rapides et non destructives. Cette technique donne une approche quantitative en plus de donner des informations de structure. L'intensité de la bande des groupements silanolate est proportionnelle à la quantité de ces groupements formés sur le gel de silice.

Les phénomènes d'ionisation de la silice par l'ammoniac étant précisés, il est important d'examiner les réactions de compétitions qui peuvent se produire lorsque des cations sont présents dans la solution ammoniacale.

### 2.1.3 Influence de la présence d'ions sur le taux d'ionisation

Pour rendre compte de l'influence de la présence de cations sur le taux d'ionisation de la silice, on réalise une série d'expériences où, dans la solution d'ammoniac  $10^{-1}$  M (le nombre de moles de  $\text{NH}_3$  est 1,4 fois supérieur à celui des groupements silanol), on ajoute des quantités croissantes de cations. La gamme de concentration explorée est comprise entre  $5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{l}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$ , ce qui permet d'observer l'effet des cations lorsque ces derniers sont à la fois en excès et en défaut par rapport au nombre de moles de  $\equiv \text{SiOH}$ . Après une heure de réaction, une fraction de solution est prélevée puis filtrée à l'aide d'une seringue au bout de laquelle est placé un support de filtre (les filtres utilisés sont des filtres millipore, le diamètre des pores est de  $0,22 \mu\text{m}$ ). Ce système de prélèvement et de filtration permet de travailler en milieu clos et d'éviter au maximum l'évaporation de l'ammoniac. Une partie de cette fraction est dosée par pHmétrie, par une solution d'HCl  $0,1$  mol  $\text{l}^{-1}$ , la quantité d'ammoniac consommée et donc le nombre total de groupements silanolate formé est ainsi obtenu. L'autre partie est dosée par chromatographie, la différence avec la solution initiale donne le nombre de cations  $\text{C}^{n+}$  et d'ammonium restés sur le solide.

#### 2.1.3.1 Cas d'un cation monovalent

Le cation monovalent choisi pour cette étude est l'ion sodium. Dans la solution d'ammoniac sont introduites des quantités croissantes de chlorure de sodium. Le tableau III-4 résume les résultats des différents dosages.

Le nombre total de groupements silanolate déterminé par chromatographie correspond à la somme des  $\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+$  et  $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ , ce résultat est en bon accord avec le dosage acide. Plus la concentration initiale de sodium en solution est importante, plus la proportion des  $\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+$  augmente et celle des  $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$  diminue. L'ammoniac ionise les groupements silanol puis le cation sodium vient échanger l'ammonium (équation III-5).



On remarque également que la présence en sodium augmente un peu le taux d'ionisation du gel de silice. Lorsque le sel se trouve à des concentrations inférieures à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , il n'y a pas d'effet marqué sur la quantité de  $\equiv\text{SiO}^-$  formée, le taux est voisin de celui obtenu avec une solution d'ammoniac  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  en absence de sel. Puis lorsque l'on ajoute de plus en plus de sodium dans le milieu, le degré de déprotonation croît et devient équivalent à celui obtenu avec une solution  $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ . Cet effet s'explique par le déplacement de la réaction III-5 provoqué par l'échange d'ions  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ .

Tableau III-4 : Dosages pHmétriques et chromatographiques de la solution d'ammoniac  $10^{-1} \text{ M}$  - chlorure de sodium après équilibre avec 1g de gel de silice.

Concentration initiale en $\text{Na}^+$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	nombre de $\text{SiO}^-\text{Na}^+$ (mole) (Chromatog.)	nombre de $\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ (mole) (Chromatog.)	nombre total $\text{SiO}^-$ (mole) (pHmétrie)	Taux d'ionisation (%)
$2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	24
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	29
$1 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	32
$2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	34

### 2.1.3.2 Cas d'un cation bivalent : l'ion calcium

De la même manière, on réalise l'ionisation du gel de silice par une solution d'ammoniac  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  contenant cette fois des concentrations croissantes de nitrate de calcium. Le tableau III-5 résume les résultats des dosages.

La quantité de  $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$  restant sur le gel de silice est moins importante que lorsque l'ionisation a lieu en présence d'ions sodium mais le taux d'ionisation augmente plus fortement.

Les résultats chromatographiques (nombre de  $\text{Ca}^{2+}$  fixé et nombre de  $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ ) comparés aux données pHmétriques montrent que le rapport entre le nombre de groupements  $\equiv\text{SiO}^-$  et les cations calcium fixés est égal à 2.

Tableau III-5 : Dosages pHmétriques et chromatographiques de la solution d'ammoniac  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  - nitrate de calcium après équilibre avec 1g de gel de silice

Concentration initiale en $\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	nombre de $\text{Ca}^{2+}$ fixé (mole) (Chromatographie)	nombre de $\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ (mole) (Chromatographie)	nombre total $\text{SiO}^-$ (mole) (pHmétrie)	Taux d'ionisation (%)
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	26
$1 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	37
$2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	45
$5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	47
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	66

Le mécanisme de réaction est identique au précédent, il s'agit d'une réaction d'échange d'ions entre l'ammonium et le calcium, après fixation de l'ammoniac sur les groupements silanol, sachant, cette fois, qu'un calcium se fixe sur deux groupements silanolate voisins (réaction III-6).



La bivalence du calcium entraîne un déplacement de l'équilibre de la réaction III-2 (page 72) de manière plus importante qu'en absence d'ions ou qu'en présence de cations monovalents. L'introduction d'une concentration en calcium de  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  dans la solution d'ammoniac  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  permet de déprotoner  $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\equiv\text{SiOH}$  contre  $1 \text{ mmol g}^{-1}$  en absence de sel et  $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$  en présence de  $\text{Na}^+$ . Le taux d'ionisation ainsi obtenu est bien supérieur au maximum autorisé par l'évolution du degré de dissociation des groupements silanol en fonction de la concentration en  $\text{NH}_3$ .

Des mesures diélectriques en mode statique montrent que le déplacement de l'équilibre III-6 est également favorisé par la force de la liaison entre le cation qui s'est substitué à l'ion ammonium. Dans une cellule diélectrique, on met à réagir 1g de gel de silice avec 10 ml d'une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . Le tableau III-6 reporte les valeurs des paramètres diélectriques  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

Tableau III-6 : Valeurs de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques lors de la réaction entre l'hydroxyde de calcium et le gel de silice. Fréquence 10 MHz

Milieu	permittivité diélectrique, $\epsilon'$	pertes diélectriques, $\epsilon''$
Ca(OH) <sub>2</sub> 2,5 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup>	128	776
Ca(OH) <sub>2</sub> 2,5 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup> + 1g de silice	81	134
lavé 2 fois	73	98

Les faibles valeurs de la silice après réaction avec l'hydroxyde de calcium montre que la liaison entre le groupement silanolate et l'ion calcium est de nature covalente. Ce résultat est confirmé par l'analyse du solide lavé et remis en équilibre dans l'eau distillée.

En résumé, la présence d'ions dans la solution basique entraîne l'augmentation du degré d'ionisation du gel de silice par simple déplacement de la réaction. Celle-ci comporte une étape d'ionisation par la base et une étape d'échange d'ions entre l'ammonium et le cation présent. Ce taux sera d'autant plus important que la concentration en ions sera élevée et que la valence du cation sera grande. De plus, ce résultat montre qu'il est possible de former une quantité de groupements silanolate supérieure à celle autorisée par l'évolution de la constante apparente de la réaction III-2.

#### 2.1.4 Stabilité de la liaison $\equiv\text{SiO}^- \text{NH}_4^+$

La liaison groupement silanolate - ion ammonium est une liaison fragile, la séparation du solide ionisé de sa solution d'ammoniac provoque le déplacement de la réaction III-2 (page 72) et entraîne la reprotonation des  $\equiv\text{SiO}^-$ . Ceci a été vérifié en réalisant le dosage comparatif entre une fraction de solution d'ammoniac en équilibre avec le solide et le solide ionisé isolé et remis en solution aqueuse. Le gel de silice (0,75g) est préalablement ionisé par 20 ml d'une solution d'ammoniac 1 mol l<sup>-1</sup>, pendant 30 minutes (le nombre de moles de NH<sub>3</sub> est 10 fois supérieur à celui des groupements silanol présents dans le milieu). Une fraction de la solution est dosée par HCl et, par différence avec la solution initiale, on trouve un nombre de groupements silanolate formés de 2,5 mmol g<sup>-1</sup>. Si maintenant, on effectue le dosage du gel de silice filtré puis remis dans 20 ml d'eau distillée, on ne dénombre plus que 0,35 mmol g<sup>-1</sup> de  $\equiv\text{SiO}^-$ . Des test de reproductibilité montrent qu'en moyenne 90% des groupements silanolate initialement formés sont reprotonés par simple séparation du solide de sa solution d'équilibre. On confirme ainsi que la liaison silice - ion ammonium est une liaison ionique fragile.

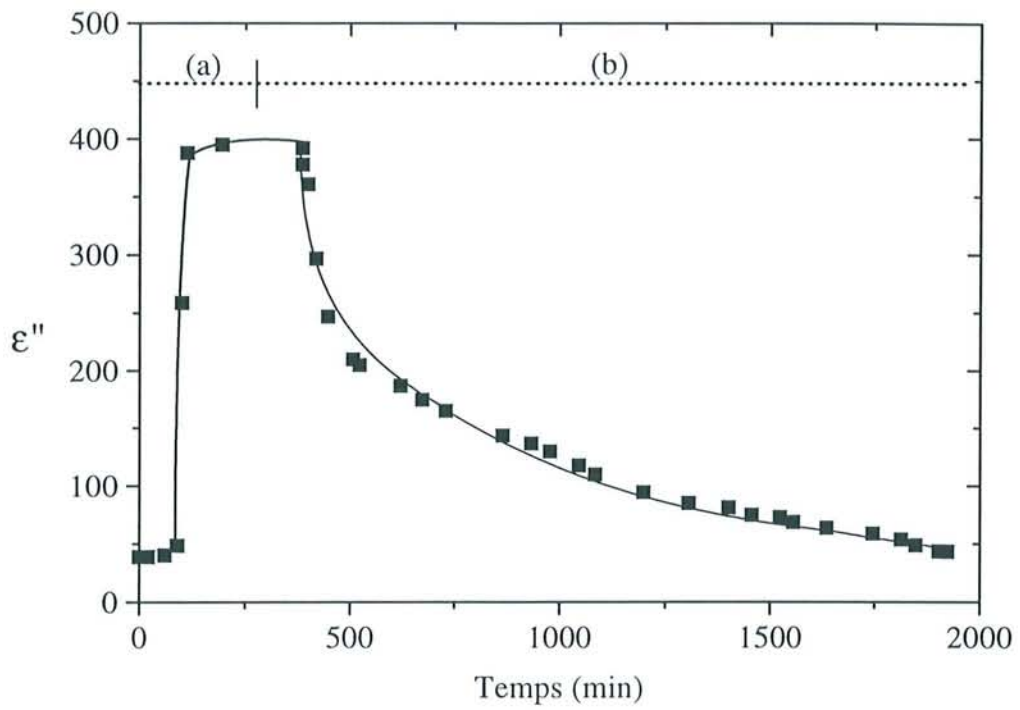


Figure III-11 : Evolution des pertes diélectriques d'une colonne de silice (5g) pendant le passage successif (a) d'une solution d'ammoniac  $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  et (b) d'eau distillée. Fréquence 10 MHz

De plus, compte tenu des pKa proches des groupements silanol ( $pK_a = 6,8 \pm 0,2^{(1)}$ ) et de l'ammoniac ( $pK_a = 9,2^{(9)}$ ), il est légitime de penser que le lavage suffit aussi à déplacer la réaction III-2 (page 72). La technique d'impédance hautes fréquences en mode dynamique montre de manière directe et *in situ* que le lavage hydrolyse les groupements silanolate formés (figure III-11). Les premiers millilitres d'eau percolant à travers la colonne de silice ionisée ne neutralisent que les groupements silanolate se situant en dehors de la cellule de mesure : les pertes diélectriques restent constantes. L'analyse dynamique montre que deux jours sont nécessaires pour hydrolyser complètement une colonne de silice (5g) préalablement ionisée par une solution d'ammoniac  $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . Ce temps plus important de reprotonation (comparé à la réaction en réacteur fermé) s'explique par le débit lent de l'eau sur la colonne ( $1 \text{ ml min}^{-1}$ ) et la libération du mélange  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+, \text{OH}^-$  lors de la réaction de reprotonation. Cette solution contribue à conserver l'équilibre  $\equiv \text{SiO}^- - \equiv \text{SiOH}$  et à garder une réponse diélectrique plus importante du fait de la présence d'ions.

L'hydrolyse des groupements silanolate se traduit par une diminution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , moins de cinq heures (soit 270 ml) sont suffisantes pour diminuer de moitié la valeur de  $\epsilon''$ . Les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques mesurées à la fin du passage de l'eau sur la colonne sont identiques à celles obtenues pour le gel de silice en solution aqueuse avant traitement basique. La silice a retrouvé ses caractéristiques initiales et peut être à nouveau ionisée par une solution d'ammoniac. L'évolution des paramètres diélectriques ainsi que les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  à l'équilibre sont semblables à celle obtenues au premier passage de la solution d'ammoniac, pour une concentration identique. Ainsi plusieurs cycles ionisation - hydrolyse sont possibles avec une même colonne de silice, la seule limitation étant la solubilité de la silice en milieu basique. Cette étape d'hydrolyse peut évidemment être accélérée en utilisant une solution acide. Le temps nécessaire à la reprotonation de la colonne de silice est réduit à une heure. Cette régénération sera d'autant plus rapide que la concentration de la solution acide sera élevée.

La technique d'impédance hautes fréquences, par la mesure des pertes diélectriques à l'interface silice - ammoniac, est donc un outil puissant pour la caractérisation *in situ* et quantitative de la réaction d'ionisation du matériau.

## 2.2 Généralisation de l'ionisation au milieu basique moléculaire et anionique

L'étude sur l'ammoniac est étendue aux bases moléculaires et anioniques. L'influence du pKa, de la taille, de la concentration seront examinées. Nous vérifierons la validité de la technique d'impédance hautes fréquences pour suivre l'adsorption des bases.

### 2.2.1 Mise en évidence diélectrique de l'ionisation

Les bases moléculaires utilisées pour cette étude sont des amines différemment substituées. Elles possèdent des pKa (variant de 4,5 à 11) et leurs tailles ont été estimées par calcul (Hyperchem Software) (tableau III-7).

Les résultats diélectriques présentés dans ce paragraphe ont été essentiellement obtenus en mode statique. 1g de gel de silice est mis en équilibre avec une solution basique donnée. Le volume utilisé de la solution basique est adapté en fonction de la concentration de cette même solution de manière à ce que le nombre de moles soit supérieur de 2 fois à celui des groupements silanol introduit dans la cellule. Les mesures sont réalisées, comme précédemment, sur le solide décanté. Une analyse en fonction de la fréquence et de la force ionique indique que les évolutions de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont indépendantes de la nature de la base et semblables à celles décrites en milieu ammoniacal (figures III-2 (page 73) et III-4 (page 76)).

Comparativement à l'ammoniac, la réaction de ces bases sur le gel de silice accroît les valeurs diélectriques. Par analogie, la réaction est aussi une réaction de transfert de proton (équation III-7).



La réaction est suivie en fonction du temps. La figure III-12 reporte la cinétique d'adsorption des différentes bases moléculaires sur le gel de silice. La réaction est rapide et les valeurs de  $\epsilon'$  dépendent de la nature de la base. L'équilibre est atteint en moins de 15 minutes. Cependant, il n'est pas possible d'atteindre des valeurs plus faibles à cause du délai de décantation du gel de silice ; d'éventuels effets cinétiques liés à la nature de la base ne sont donc pas perceptibles. Le temps nécessaire à la décantation est donc suffisant pour atteindre l'équilibre de la réaction d'ionisation. Le plus souvent,  $\epsilon'$  augmente en présence d'une base, témoignant de l'ionisation. La distribution de ses valeurs limites peut être due (1) à la différence du taux d'ionisation ou (2) à la mobilité du groupement silanolate avec le contre ion basique, voire à la conjugaison éventuelle de ces deux effets.

Le tableau III-8 donne le taux d'ionisation du gel de silice en fonction de la force, de la taille et de la concentration de la base.



Tableau III-7 : Caractéristiques des différentes bases moléculaires et anioniques.

Base	pKa	Taille de la base (Å) <sup>a</sup>			Caractéristiques du cation basique ou du contre ion	
		x	y	z	volume de l'ion <sup>b</sup> (Å <sup>3</sup> )	$\lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{eq}^{-1} \text{l}$ ) conductibilité équivalente <sup>c</sup>
aniline	4,6	-	-	-	-	-
pyridine	5,2	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub>	9,2	0,36	1,44	1,61	14	73,0
MeNH <sub>2</sub>	10,6	1,54	1,77	2,24	49	58,7
Me <sub>2</sub> NH	10,7	1,77	2,22	4,20	96	51,8
Me <sub>3</sub> N	9,8	1,51	3,88	4,17	129	47,2
EtNH <sub>2</sub>	10,6	1,87	2,26	4,17	94	47,2
Et <sub>2</sub> NH	10,5	1,83	2,26	6,76	134	42,0
Et <sub>3</sub> N	11,0	3,22	5,20	6,52	168	35,0
iBuNH <sub>2</sub>	10,7	2,90	4,04	5,37	131	38,0
HOEtNH <sub>2</sub>	9,5	2,87	2,88	3,90	105	-
(HOEt) <sub>3</sub> N	7,9	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	3,8	50,0
NBu <sub>4</sub> OH	-	-	-	-	270 <sup>d</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	19,5

<sup>a</sup> « smallest enclosing box » calculé par Hyperchem Software

x,y,z sont les paramètres définissant la plus petite boîte dans laquelle la molécule peut entrer

<sup>b</sup> référence [18]

<sup>c</sup> référence [19]

<sup>d</sup> référence [20]

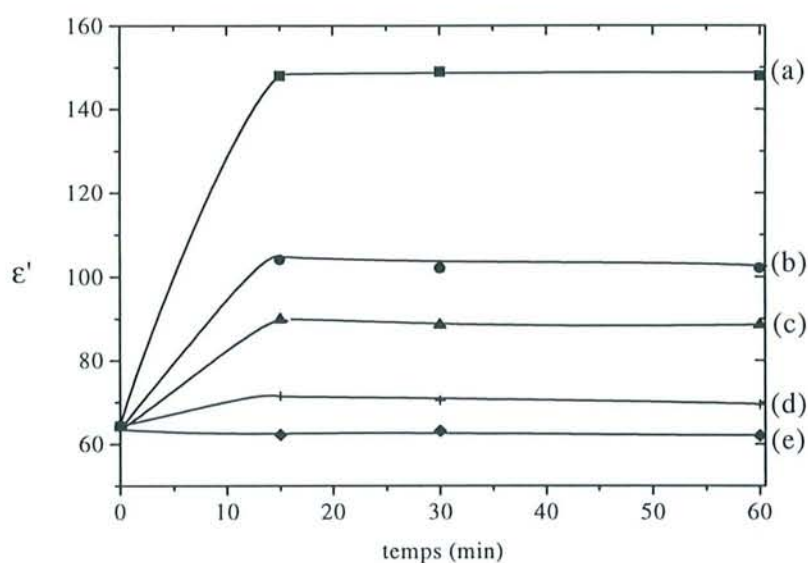


Figure III-12 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction du temps de réaction pendant l'ionisation de 1g de gel de silice par (a) NH<sub>3</sub>, (b) MeNH<sub>2</sub>, (c) EtNH<sub>2</sub>, (d) iBuNH<sub>2</sub>, (e) Et<sub>3</sub>N 0,1 mol l<sup>-1</sup>. Fréquence 10 MHz

Tableau III-8 : Degré de déprotonation et paramètres diélectriques (fréquence 10 MHz) du gel de silice en fonction du pKa, de la taille et de la concentration de la base moléculaire ou anionique utilisée. Rappelons que la silice dispersée dans l'eau distillée se caractérise par  $\epsilon' = 60$  et  $\epsilon'' = 13$

base	pKa	Concentration initiale de la base (mol l <sup>-1</sup> )	Nombre de ≡ SiO <sup>-</sup> formé (mmol g <sup>-1</sup> )	$\epsilon'$	$\epsilon''$
aniline	4,6	$5 \cdot 10^{-2}$	0,4	64(0,3 M)	76(0,3 M)
pyridine	5,2	$1 \cdot 10^{-1}$	< 0,1	62	73
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> N	7,9	$1 \cdot 10^{-1}$	0,4	-	-
NH <sub>3</sub>	9,2	$5 \cdot 10^{-1}$	1,5	93	670
		$2 \cdot 10^{-1}$	1,2	128	616
		$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	149	471
		$5 \cdot 10^{-2}$	0,7	150	365
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,5	161	305
		$1 \cdot 10^{-2}$	0,4	157	258
		$5 \cdot 10^{-3}$	0,2	177	215
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OHNH <sub>2</sub>	9,5	$1 \cdot 10^{-1}$	0,9	-	-
NaHCO <sub>3</sub>	10,2	1	2,7	140	8900
(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	10,6	$5 \cdot 10^{-1}$	1,6	59	870
		$2 \cdot 10^{-1}$	1,3	76	574
		$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	102	340
		$5 \cdot 10^{-2}$	0,8	114	275
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,6	122	211
		$1 \cdot 10^{-2}$	0,5	130	199
		$5 \cdot 10^{-3}$	0,4	121	166

Tableau III-8 (suite)

base	pKa	Concentration initiale de la base (mol l <sup>-1</sup> )	Nombre de ≡ SiO <sup>-</sup> formé (mmol g <sup>-1</sup> )	ε'	ε''
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub>	10,6	5 10 <sup>-1</sup>	1,7	61	685
		2 10 <sup>-1</sup>	1,3	71	391
		1 10 <sup>-1</sup>	1,0	86	322
		5 10 <sup>-2</sup>	0,7	96	238
		2 10 <sup>-2</sup>	0,5	102	185
		1 10 <sup>-2</sup>	0,4	105	157
		5 10 <sup>-3</sup>	0,4	109	156
i(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NH <sub>2</sub>	10,7	5 10 <sup>-1</sup>	1,8	59	454
		2 10 <sup>-1</sup>	1,3	65	413
		1 10 <sup>-1</sup>	1,1	69	341
		5 10 <sup>-2</sup>	0,9	84	224
		2 10 <sup>-2</sup>	0,7	76	290
		1 10 <sup>-2</sup>	0,6	88	193
		5 10 <sup>-3</sup>	0,4	95	166
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	10,9	5 10 <sup>-1</sup>	1,6	58	358
		2 10 <sup>-1</sup>	1,3	61	257
		1 10 <sup>-1</sup>	1,2	62	280
		5 10 <sup>-2</sup>	0,9	64	232
		2 10 <sup>-2</sup>	0,8	69	170
		1 10 <sup>-2</sup>	0,6	71	151
		5 10 <sup>-3</sup>	0,5	75	125
NaOH	-	1 10 <sup>-1</sup>	2,2	75	1111
		5 10 <sup>-2</sup>	1,5	98	598
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	-	5 10 <sup>-2</sup>	0,7	30 (0,2 M)	682 (0,2 M)

A partir des résultats du tableau III-8, on peut distinguer plusieurs types de bases en fonction de leur réactivité vis-à-vis de la silice et de leur effet diélectrique : (1) les bases capables d'ioniser le matériau avec une variation de la permittivité et des pertes diélectriques, (2) celles capables d'ioniser le matériau avec uniquement une influence sur les pertes diélectriques et (3) celles qui ne réagissent pas avec les groupements de surface de la silice ( $pK_{a_{\text{bases}}} < pK_{a_{\equiv\text{SiOH}}}$ ), par exemple la pyridine et l'aniline.

### 2.2.1.1 Les bases qui réagissent avec la silice

La réaction de la silice avec des bases moléculaires ( $pK_a > 7$ ) et anioniques conduit à l'ionisation des groupements silanol. La quantité de groupements silanolate formés est peu dépendante de la force de la base sur la gamme de  $pK_a$  compris entre 9,2 et 10,9. Par exemple, pour une base de concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , la quantité de groupements  $\equiv \text{SiO}^-$  observée à l'équilibre augmente de  $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$  en présence d'ammoniac ( $pK_a = 9,2$ ) à  $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$  pour des bases possédant des  $pK_a$  égaux à 10,6 (méthylamine) et passe seulement à  $0,8 - 0,9 \text{ mmol g}^{-1}$  pour des bases de  $pK_a$  compris entre 10,7 et 11 (éthylamine, isobutylamine, triéthylamine). Il faut cependant analyser cette faible augmentation avec précaution, l'erreur calculée sur le taux d'ionisation est de  $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\equiv \text{SiO}^-$  formés mais cette faible variation est observée sur tout le domaine de concentration en base. Cette différence est d'autant plus marquée que la base est forte. Deux fois plus de groupements silanolate sont formés en présence d'hydroxyde de sodium ( $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ ) comparativement à l'ammoniac ( $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ ), pour une même concentration égale à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . Ces résultats montrent que le taux d'ionisation est peu affecté par la nature de la base.

La permittivité,  $\epsilon'$ , et les pertes diélectriques,  $\epsilon''$ , permettent de mettre en évidence l'ionisation. Leurs valeurs sont plus élevées que celle du matériau brut ( $\epsilon' = 60$  ;  $\epsilon'' = 13$  à 10 MHz). La figure III-13 compare les valeurs de  $\epsilon''$  observées pour le gel de silice en équilibre avec des solutions d'amines dont le  $pK_a$  est compris entre 9,2 et 11. L'utilisation de cette présentation en histogrammes permet de mieux rendre compte de l'ionisation du gel de silice par comparaison avec les solutions initiales. En effet, les valeurs de  $\epsilon''$  à l'équilibre, caractéristiques de la conductivité du système solide - solution, ne peuvent être exploitées comme telles car la conductivité de ces solutions dépend de la base utilisée et de son  $pK_a$ . A l'exception de l'ammoniac pour laquelle la contribution de la solution sur la réponse des pertes diélectriques est négligeable, la production de groupements silanolate à la surface du gel de silice par réaction avec les bases moléculaires étudiées ne peut être suivie par les valeurs de  $\epsilon''$  qu'en tenant compte de la réponse de la solution. Pour toutes les bases considérées ici, leur réaction avec le gel de silice conduit à une augmentation significative des pertes diélectriques vis-à-vis de la solution initiale.  $\epsilon''$  rend compte de l'ionisation malgré une conductivité importante due à la solution. Sa variation est proportionnelle à la quantité de groupements  $\equiv \text{SiO}^-$  formés, comme cela a été démontré dans le cas de l'ammoniac (figure III-7, page 81).

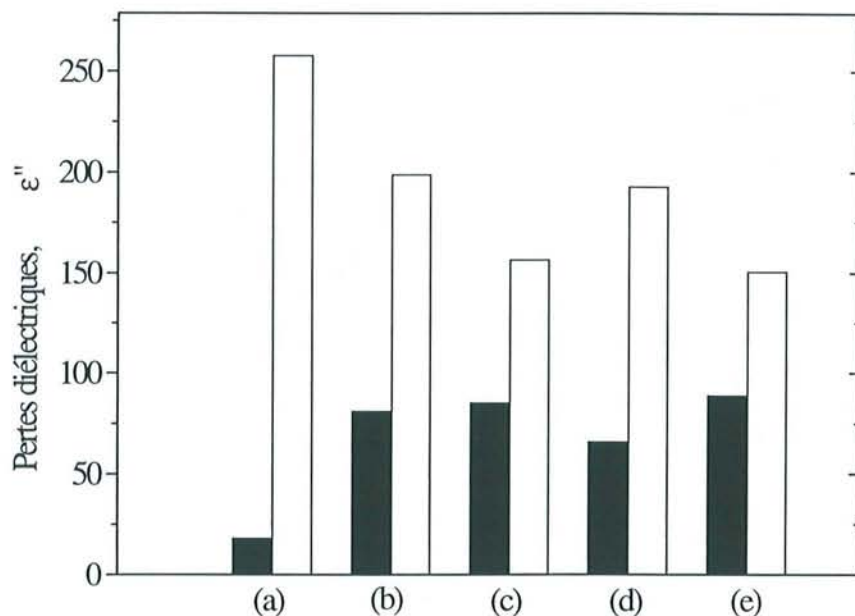


Figure III-13 : Comparaison des pertes diélectriques,  $\epsilon''$  de la (■) solution basique initiale et (□) du système gel de silice - solution. Solution (a) NH<sub>3</sub>, (b) MeNH<sub>2</sub>, (c) EtNH<sub>2</sub>, (d) iBuNH<sub>2</sub>, (e) Et<sub>3</sub>N 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>. Fréquence 10 MHz.

### 2.2.1.2 Les bases qui réagissent sans variation de la permittivité diélectrique

Parmi les bases moléculaires capables d'ioniser le gel de silice, il existe le cas où la permittivité diélectrique ne rend pas compte de la réaction contrairement aux pertes diélectriques,  $\epsilon''$ , qui mettent clairement en évidence l'ionisation par une augmentation importante de leurs valeurs. Nous pouvons citer le cas de la triéthylamine qui déprotone autant de groupements silanol que la méthylamine mais dont les valeurs de  $\epsilon'$  sont peu différentes de celles du matériau de départ (tableau III-8). La permittivité diélectrique n'est pas uniquement reliée au taux d'ionisation (figure III-12).

Si maintenant, ces valeurs de permittivité diélectrique sont comparées avec la conductibilité équivalente des cations ammonium (tableau III-7), on trouve une relation directement proportionnelle entre ces deux grandeurs (figure III-14). Le facteur de proportionnalité est de 2,1  $\Omega^{-1} \text{ eq}^{-1} \text{ l}$ . Plus la taille de la base ionisant le gel de silice est petite, plus le cation acide associé aux groupements silanolate formés est mobile. La distribution des  $\epsilon'$  à l'équilibre (figure III-12) peut ainsi être expliquée par la mobilité des bases protonées associées aux groupements silanolate, en supposant que le taux d'ionisation est quasi constant pour une même concentration initiale de base moléculaire.

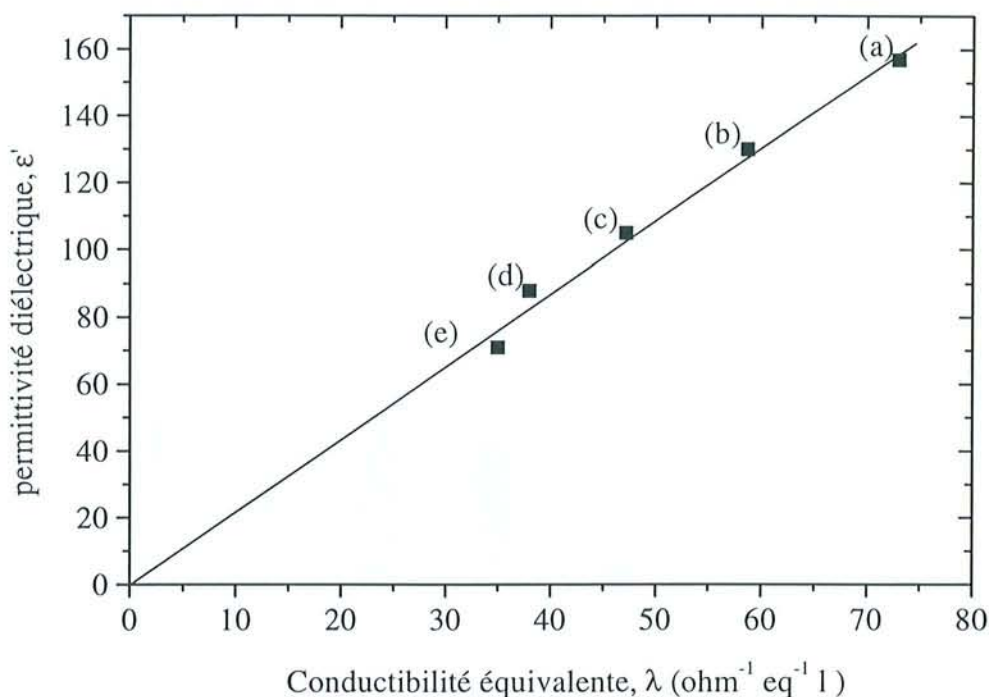


Figure III-14 : Relation entre la permittivité diélectrique,  $\epsilon'$  et la conductibilité équivalente,  $\lambda$  des cations ammonium associés aux groupements silanolate formés par la réaction d'ionisation (équation III-7). (a)  $\text{NH}_4^+$ , (b)  $\text{MeNH}_3^+$ , (c)  $\text{EtNH}_3^+$ , (d)  $i\text{BuNH}_3^+$  et (e)  $\text{Et}_3\text{NH}^+$ . Fréquence de travail 10 MHz et concentration initiale de la base égale à  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ .

### 2.2.1.3 Les bases incapables d'ioniser la silice

La différence de pKa entre la base considérée et les groupements silanol est un facteur qui influence le déplacement de la équation III-7 (page 92). Récemment, Park et ses collaborateurs<sup>[21]</sup> ont montré que la nature de l'interaction entre la silice et le composé azoté dépend du rapport de pKa entre les groupements silanols de surface et la base. L'interaction hydrophobe est plus marquée lorsque le pKa de la base est inférieur à celui des groupements  $\equiv \text{SiOH}$  (pKa = 6,8<sup>[11]</sup>) puis la réaction d'échange d'ions prédomine lorsque ce pKa augmente. En effet lorsque la base considérée (aniline, pyridine) possède un pKa inférieur à celui des groupements silanol, la réaction d'ionisation n'est pas visible, en bon accord avec les lois de la thermodynamique. Lorsque l'on met en équilibre 10 ml d'une solution de pyridine  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  (pKa = 5,2) ou d'aniline  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$  (pKa = 4,6) avec 1g de gel de silice, les dosages spectrométriques UV - visible (Beckman DU-7500) et acide - base respectivement des solutions de pyridine et d'aniline, à l'équilibre, ne montrent pas, dans la limite de détection, d'adsorption sur le gel de silice par transfert de proton. Ces résultats sont conformes avec les phénomènes

observés en chromatographie d'adsorption. La pyridine est connue pour s'adsorber sur la silice (phase stationnaire) en solvant non aqueux par interaction hydrophobe. L'addition d'eau dans le milieu diminue voire élimine les interactions entre la base et la phase stationnaire<sup>[22]</sup>. Park et coll.<sup>[21]</sup> proposent une interaction majoritaire par liaison hydrogène entre la pyridine et la silice en milieu aqueux à pH 9 (pH correspondant à la solution de pyridine  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ). La réaction de transfert de proton diminue avec l'augmentation du pH.

On confirme la très faible présence de réaction de transfert de proton à ces pH entre les bases de pKa inférieur à 6,8 et les groupements silanol en faisant réagir l'indicateur coloré, le rouge de méthyle (pKa = 2,6<sup>[23]</sup>) sur le gel de silice. Sa forme basique (I) et sa forme acide (IH<sup>+</sup>) se caractérisent respectivement par la couleur jaune et rouge. L'introduction d'une petite quantité de silice (0,2 g) dans une solution basique de rouge de méthyle  $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (pH = 11, couleur jaune) entraîne la coloration du solide en rouge témoignant de la fixation de la forme protonée de l'indicateur. La réaction s'effectue par transfert de proton (équation III-8).



L'analyse par spectrophotométrie UV-visible (Beckman DU-7500,  $\lambda = 432 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7150 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de la solution d'indicateur coloré montre que seulement 0,004% des groupements  $\equiv \text{SiOH}$  est mis en jeu.

Les mesures diélectriques montrent que dans le cas de la pyridine ( $\epsilon' = 62$ ,  $\epsilon'' = 76$  à 10 MHz et  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) comme de l'aniline ( $\epsilon' = 64$ ,  $\epsilon'' = 73$  à 10 MHz et  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ ) les valeurs de permittivité,  $\epsilon'$ , et de pertes,  $\epsilon''$ , diélectriques sont très proches de celles de la silice brute ( $\epsilon' = 62$ ,  $\epsilon'' = 13$ , fréquence 10 MHz). Remarquons que les valeurs de  $\epsilon''$  sont influencées par la faible quantité de base protonée. Les mesures d'impédance hautes fréquences permettent de faire la différence entre une liaison ionique et hydrophobe dans les conditions *in situ*.

## 2.2.2 Quantification

Comme dans le cas de l'ammoniac, la concentration de la base affecte le degré d'ionisation de la silice. Plus la concentration est élevée, plus la quantité de groupements silanolate formés est grande (tableau III-8) sans pour autant atteindre une réaction totale. Toutes ces réactions sont réalisées avec un excès de base par rapport au nombre de groupements silanol de surface.

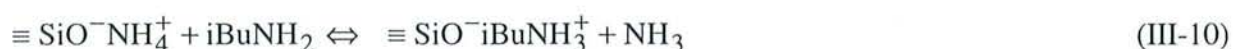
En admettant, en première approximation, que les lois classiques de la chimie en solution sont applicables au système silice - solution, on calcule une constante de réaction en faisant le rapport entre les Ka des groupements silanol de surface ( $K_a = 10^{-6,8}$ ) et celui de la base étudiée (Ka compris entre  $10^{-9,2}$  et  $10^{-10,9}$ ). Ce calcul montre que la réaction est d'autant plus favorisée que la base possède un pKa plus élevé. La constante d'équilibre est multipliée par un facteur 50 si on augmente le pKa de la base de seulement 1,7 unités. Cependant, le tableau III-8 montre que le taux de déprotonation ne varie pas de façon très significative avec l'augmentation du pKa des bases considérées. Le pourcentage des sites ionisés (rapport entre le nombre de groupements silanolate formés et le nombre de groupements silanol multiplié par cent) ne varie que de 39 à 47% pour une augmentation de pKa de 9,2 (ammoniac) à 10,7 (isobutylamine). Un effet plus important n'est visible que lorsque la base est forte. L'hydroxyde de sodium déprotone deux fois

plus de groupements silanol que l'ammoniac. Ces résultats sont en accord avec la variation du degré de dissociation des groupements silanol en fonction du degré d'avancement de la réaction, comme l'a montré Sonnefeld<sup>[13]</sup>. Comme dans le cas de l'ammoniac, une constante apparente  $K_{app}$  est définie en tenant compte de la concentration en  $\equiv\text{SiO}^-\text{BH}^+$  mesurée (équation III-9).  $\equiv[\text{SiOH}]$  et  $[\text{B}]$  correspondent à la concentration à l'équilibre respectivement des groupements silanol en surface du gel de silice et de la base moléculaire utilisée.

$$K_{app} = \frac{[\equiv\text{SiO}^-\text{BH}^+]}{[\equiv\text{SiOH}][\text{B}]} \quad (\text{III-9})$$

La variation de cette constante avec la concentration en base est voisine de celle observée pour l'ammoniac et suit parfaitement le modèle de variation du pKa apparent des groupements silanol décrit par Sonnefeld<sup>[13]</sup>. Les valeurs de  $K_{app}$  décroissent de 33,7 à 1,9 lorsque la concentration initiale varie de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ , pour des bases de pKa supérieur à 10. La variation de cette constante en fonction de la concentration en ammoniac, préalablement observée, est peu différente ( $K_{app}$  passe de 12,8 à 1,9 pour une même gamme de concentration). Cette similitude dans l'évolution de la constante apparente explique le taux d'ionisation si peu différent entre ces bases moléculaires. L'ionisation du gel de silice est peu influencé par le pKa de la base.

Cet effet de pKa est confirmé par la réaction d'ionisation du gel de silice par un mélange de base de différents pKa. On réalise une solution contenant de l'ammoniac (pKa = 9,2) et de l'isobutylamine (pKa = 10,7) et on fait varier leurs proportions respectives. (1) L'ammoniac est en excès d'un facteur 2 vis-à-vis de  $\text{iBuNH}_2$ , (2) le mélange entre ces deux bases est équimolaire et finalement (3) l'isobutylamine est deux fois plus concentrée que  $\text{NH}_3$ . A l'équilibre, une fraction de la solution est prélevée et dosée par chromatographie. Cette méthode d'analyse permet d'obtenir la quantité fixée sur le gel de silice de chacune des bases (les temps de rétention de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{iBuNH}_3^+$  sont respectivement 4,5 et 11,4 minutes). Le tableau III-9 reporte les résultats du dosage. On remarque que l'isobutylamine est toujours fixée en quantité plus importante, même lorsque cette base se trouve en défaut par rapport à l'ammoniac. Le rapport entre la quantité d'isobutylamine et celle de l'ammoniac augmente avec la diminution du rapport  $[\text{NH}_3]/[\text{iBuNH}_2]$ . Ce fait est directement en rapport avec la différence de pKa. On admet que la réaction d'ionisation par ce mélange est caractérisé par l'équation III-10.



Un autre fait intéressant est reporté au tableau III-9 où la quantité totale des groupements silanolate formés reste quasiment constante au cours de ces trois réactions soit  $10^{-2}$  mole. Cette valeur correspond au nombre de  $\equiv\text{SiOH}$  déprotonés en présence d'une base de concentration  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ , concentration globale en base dans ces expériences. Le taux d'ionisation est donc plus affecté par l'évolution du degré de dissociation des groupements silanol qu'il ne l'est par la force de la base employée pour réaliser l'ionisation de ces groupements.



Tableau III-9 : Quantité de chacune des bases fixées lors d'une réaction d'ionisation d'un mélange ammoniac - isobutylamine en différentes proportions. Réaction avec 1g de gel de silice.

Constitution des mélanges	Quantité de base fixée (mole)	Quantité totale de SiO <sup>-</sup> formés (mole)
NH <sub>3</sub> 7 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup> <sup>(1)</sup>	4,9 10 <sup>-4</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>
iBuNH <sub>2</sub> 3,5 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup>	5,8 10 <sup>-4</sup>	
NH <sub>3</sub> 7 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup> <sup>(2)</sup>	3,7 10 <sup>-4</sup>	1,0 10 <sup>-3</sup>
iBuNH <sub>2</sub> 7 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup>	6,6 10 <sup>-4</sup>	
NH <sub>3</sub> 3 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup> <sup>(3)</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	9,5 10 <sup>-4</sup>
iBuNH <sub>2</sub> 6 10 <sup>-2</sup> mol l <sup>-1</sup>	7,0 10 <sup>-4</sup>	

Les bases utilisées se distinguent par leur pKa mais aussi par leur taille (tableau III-7). Le degré d'ionisation du gel de silice n'est pas affecté significativement par la taille de la base. La triéthylamine, trois fois plus grande que l'ammoniac, s'adsorbe en proportion légèrement supérieure à NH<sub>3</sub>. Il apparaît cependant, dans le tableau III-8, que l'hydroxyde de tétrabutylammonium est deux fois moins fixé que l'hydroxyde de sodium alors qu'il s'agit de deux bases fortes et que l'on s'attend à ce qu'elles soient fixées dans les mêmes proportions. Ceci est dû à l'encombrement de surface ; l'ion tétraalkylammonium occupe une surface plus importante sur la silice que le cation sodium et empêche ainsi l'approche d'autres cations sur les sites voisins des ≡SiO<sup>-</sup>NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>. Des effets stériques similaires sont reportés par Rutland et Pashley<sup>[24]</sup> lors de leur étude sur l'adsorption de cations tétraalkylammonium sur la silice. On peut cependant conclure qu'il n'existe pas de réel effet de taille influençant la réaction d'ionisation d'un gel de silice par les bases aminées utilisées dans le cadre de ce travail.

L'évolution des pertes diélectriques, au cours de l'ionisation du gel de silice par des bases aminées, est identique à celle observée pour l'ammoniac. ε'' croît avec l'augmentation de la concentration de la solution basique mise en équilibre avec le gel de silice, parallèlement au degré de déprotonation, puis tend vers une valeur limite pour des concentrations en base supérieures à 2 10<sup>-1</sup> mol l<sup>-1</sup>. De ce fait, ε'' se trouve être proportionnel à la quantité de groupements silanolate formés (figure III-7, page 81). Les conclusions diélectriques présentées précédemment dans le cas de l'ionisation par l'ammoniac, sont généralisables à l'utilisation d'autres bases. Avec un étalonnage préliminaire, la méthode diélectrique apparaît donc comme une technique prometteuse pour la détermination du taux d'ionisation de la surface d'une silice, avec l'avantage de permettre des mesures dans les conditions *in situ*, de manière non destructive, peu coûteuse et rapide. Cette approche diélectrique est d'autant plus intéressante que la

quantification des groupements silanolate à la surface de la silice est rendue difficile par la faiblesse de la liaison  $\equiv \text{SiO}^- \text{BH}^+$  et la volatilité des bases moléculaires employées.

### 2.2.3 Modélisation diélectrique

Une représentation différente des paramètres diélectriques mesurés permet d'accéder à des informations complémentaires.

#### 2.2.3.1 Diagrammes de Nyquist

La présentation générale d'un diagramme de Nyquist est décrite au paragraphe II-2.1.4. L'interface solide - liquide est caractérisée par un circuit électrique composé de  $R_s$ , résistance de la solution,  $R_i$ , résistance de l'interface et  $C_i$ , capacité de la double couche interfaciale (figure II-13, page 48). On considère, ici, les termes réel ( $Z'$ ) et imaginaire ( $-Z''$ ) de l'impédance complexe  $Z^*$ . Les courbes  $-Z'' = f(Z')$  sont des demi-cercles où les intersections avec l'axe des abscisses correspondent respectivement à la résistance de la solution et à la résistance totale solution - interface silice - solution ( $R_s + R_i$ ).

La figure III-15 montre l'évolution des courbes  $-Z'' = f(Z')$  en fonction de la concentration de la solution d'ammoniac en équilibre avec le gel de silice. On remarque que ces courbes ne forment pas des demi cercles bien définis et que ces derniers sont décentrés par rapport à l'axe des abscisses. Cet effet provient de l'hétérogénéité du système en relation avec la présence de plusieurs fréquences de relaxation ; à chaque phénomène de relaxation, correspond un demi - cercle. Une estimation du degré d'hétérogénéité est donnée par la valeur de l'angle formé entre l'axe des abscisses et le rayon réel du demi-cercle<sup>[25]</sup>. La dérive des derniers points de nos courbes décrivent alors le début d'un autre phénomène de relaxation, se produisant vers les hautes fréquences dont on ne tiendra pas compte. On observe que le diamètre du cercle (soit  $R_i$ ) diminue lorsque la concentration de la base augmente. L'interface devient plus conductrice, du fait de la croissance du taux d'ionisation et donc l'apparition de charges en fonction de la concentration en ammoniac. On trouve une relation directe entre l'évolution de  $R_i$  et le taux de déprotonation : la résistance interfaciale diminue rapidement, conjointement à la croissance rapide du nombre de  $\equiv \text{SiO}^-$  formés, puis tend vers une valeur limite, témoin du maximum possible de déprotonation des groupements silanol.

On remarque également que la résistance  $R_s$  de la solution diminue pour des solutions plus concentrées, cette évolution est directement liée à la quantité d'ions ammonium dans la solution, produits par l'hydrolyse partielle de l'ammoniac. Les valeurs de  $R_s$  déterminées à partir des diagrammes de Nyquist correspondent au calcul théorique de la résistance de la solution initiale de base, en considérant la constante de dissociation de l'ammoniac et les ions ammonium uniquement responsables de la conductance de la solution.

Deux autres paramètres peuvent être considérés : la fréquence de relaxation ( $f_r$ ) et l'angle de décalage  $\alpha$ . Ces deux éléments donnent également une bonne représentation de la progression de l'ionisation en fonction de la concentration de la solution d'ammoniac. Plus la quantité de groupements silanolate formés est importante, plus la surface apparaît comme homogène et plus l'angle de décalage tend vers 0. Cependant cette valeur n'est jamais atteinte, en bon accord avec

un taux d'ionisation jamais égal à 100%. De même, la variation de la fréquence de relaxation rend très bien compte de la réaction entre le gel de silice et l'ammoniac et se trouve être directement proportionnelle au nombre de  $\equiv \text{SiO}^-$  formés. La diminution de la fréquence de relaxation avec l'apparition des groupements  $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$  s'explique grâce à l'échelle de répartition des phénomènes de relaxation en fonction de la fréquence appliquée. La relaxation dipolaire de la silice (sous forme  $\equiv \text{SiOH}$ ) se passe à des fréquences plus élevées que celle concernant des groupements chargés ( $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ ) (figure II-5, page 39).

Ces conclusions sont généralisables aux différentes bases utilisées pour l'ionisation du gel de silice. La variation de la résistance de la solution  $R_s$ , déterminée par le diagramme de Nyquist est directement liée aux valeurs réelles de la conductance de la solution initiale. L'évolution de la résistance interfaciale  $R_i$ , de la fréquence de relaxation et de l'angle de décalage  $\alpha$  (défini comme un facteur d'hétérogénéité du système) sont directement liées aux taux d'ionisation des groupements silanol.

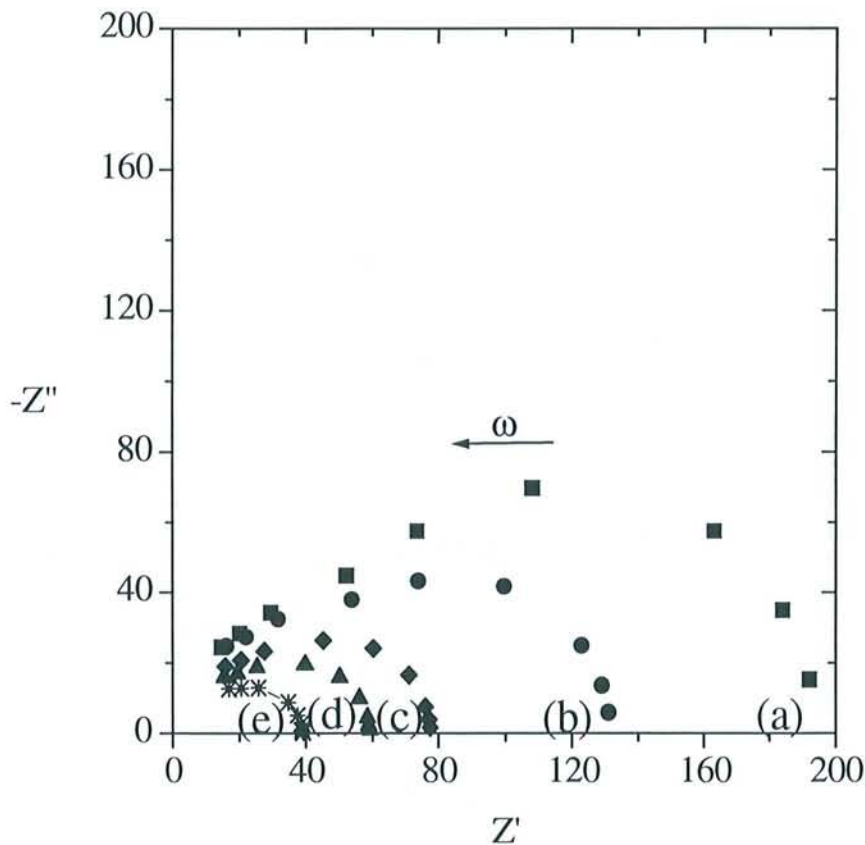


Figure III-15 : Comparaison des diagrammes de Nyquist en fonction de la concentration de la base. Cas de l'ionisation du gel de silice (1g) par l'ammoniac (a)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , (b)  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , (c)  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , (d)  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ , (e)  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ .

Si la représentation des paramètres électriques donne des informations sur l'évolution du degré d'ionisation du gel de silice pour une même série de bases, la répartition des diagrammes de Nyquist en fonction de la nature de la base (pour une même concentration) n'est pas liée à la quantité de groupements silanolate produits (figure III-16). Nous avons vu précédemment que la quantité de base fixée n'augmentait que sensiblement avec le pKa de la base (tableau III-8) or la résistance interfaciale  $R_i$  augmente lorsque la réaction d'ionisation est réalisée avec l'hydroxyde de sodium, l'ammoniac, la méthylamine, l'éthylamine et la triéthylamine, respectivement.  $R_i$  ne dépend donc pas, ici, du nombre de  $\equiv \text{SiO}^- \text{BH}^+$  mais de la mobilité du cation basique (tableau III-7). Plus la conductibilité équivalente du contre-ion augmente, plus la résistance  $R_i$  diminue, en accord avec la taille du cation ( $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{MeNH}_3^+ < \text{EtNH}_3^+ < \text{Et}_3\text{NH}^+$ ).

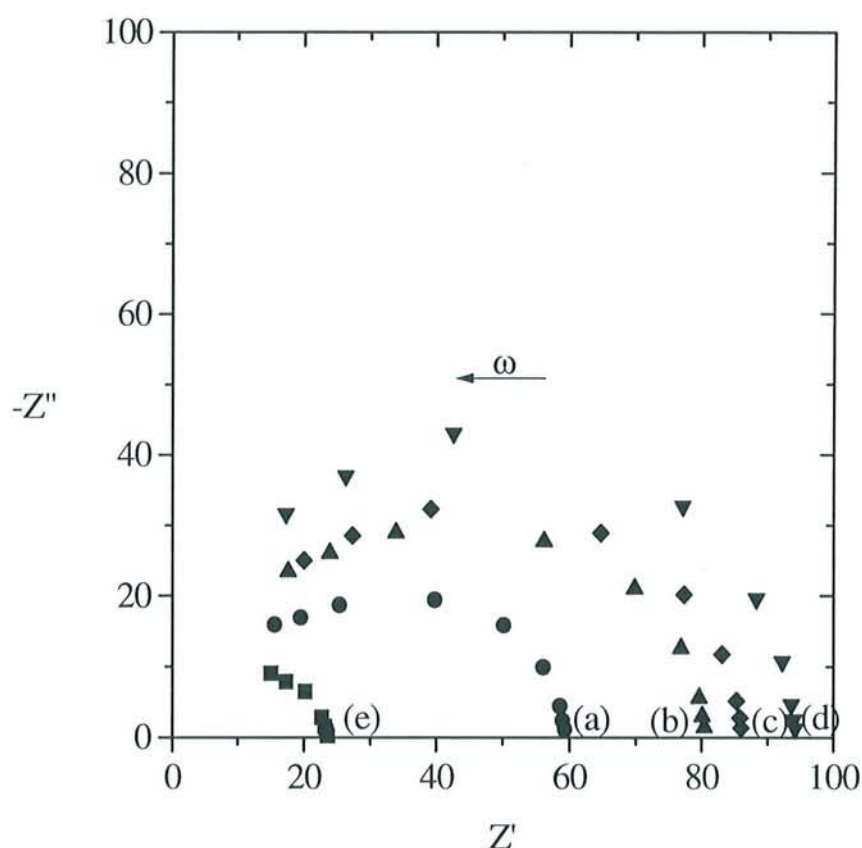


Figure III-16 : Répartition des diagrammes de Nyquist en fonction de la nature de la base.  
(a)  $\text{NH}_3$ , (b)  $\text{MeNH}_2$ , (c)  $\text{EtNH}_2$ , (d)  $\text{Et}_3\text{N}$  et (e)  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ .

En conclusion, l'exploitation des valeurs d'impédance électrique ( $Z'$  et  $-Z''$ ) et le schéma électrique simplifié utilisé pour modéliser l'interface silice - solution permettent de rendre compte de la réaction d'ionisation et de son évolution en fonction de la concentration de la base utilisée. Les données  $R_s$ ,  $R_i$ ,  $f_r$  et  $\theta$  sont directement liées à l'évolution du système pendant la

fixation de la base. De plus, cette représentation présente l'avantage d'utiliser les données électriques brutes contrairement à la permittivité diélectrique et aux pertes diélectriques qui nécessitent un calcul à partir de modèles.

### 2.2.3.2 Application du modèle des milieux dispersés

La réponse diélectrique d'un système solide divisé - solution est à la fois fonction du solide et de la solution. On peut distinguer la contribution de chacun en utilisant l'équation de Hanaï (équation II-17, page 46). On définit alors  $\epsilon'_d$ , permittivité de la phase solide,  $\epsilon'_c$ , permittivité de la solution,  $\epsilon'_\infty$ , permittivité du système solide - solution aux grandes fréquences et  $\phi$  fraction volumique du solide. La fraction volumique du gel de silice est de 0,2. Les grandeurs  $\epsilon'_\infty$ ,  $\epsilon'_c$  sont données par la mesure. On remarque que quelle que soit la nature de la solution basique utilisée, la valeur  $\epsilon'_c$  est, en moyenne, égale à celle de l'eau distillée. La permittivité caractéristique du gel de silice, obtenue par le calcul à partir de la réponse en milieu aqueux, est égale à 10. Cette faible valeur est caractéristique d'un matériau isolant. Les mêmes calculs sont effectués sur le solide ionisé. Le tableau III-10 résume les permittivités du solide en fonction du milieu étudié.

Tableau III-10 : Calcul de la permittivité du solide dispersé ( $\epsilon'_d$ ) en fonction de la nature et de la concentration de la base

Concentration de la base (mol l <sup>-1</sup> )	$\epsilon'_d$ (NH <sub>3</sub> )	$\epsilon'_d$ (MeNH <sub>2</sub> )	$\epsilon'_d$ (EtNH <sub>2</sub> )	$\epsilon'_d$ (iBuNH <sub>2</sub> )	$\epsilon'_d$ (Et <sub>3</sub> N)	$\epsilon'_d$ (NaOH)
5 10 <sup>-3</sup>	51	20	16	11	8	68
5 10 <sup>-2</sup>	59	26	10	16	5	28
1 10 <sup>-1</sup>	73	20	18	15	3	37

La permittivité du solide est plus élevée que celle du matériau brut ( $\epsilon'_d = 10$ ), la présence des groupements ioniques  $\equiv \text{SiO}^- \text{BH}^+$  rend le matériau plus conducteur. Les valeurs calculées de  $\epsilon'_d$  sont cohérentes avec les résultats obtenus précédemment, les valeurs de permittivité diélectrique du système solide - solution,  $\epsilon'$ , dépendent de la mobilité du cation associé au groupement silanolate (cf. III-2.2.1.2). La permittivité du gel de silice ionisé,  $\epsilon'_d$ , subit le même effet avec cependant une correction par rapport au degré d'ionisation. Ses valeurs en milieu NaOH ( $\epsilon'_d = 68$  à 5 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>) sont supérieures à celles calculées pour NH<sub>3</sub> ( $\epsilon'_d = 51$  à 5 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>) alors que les conductibilités équivalentes de leur cation acide associé sont respectivement 50 et 73  $\Omega^{-1} \text{eq}^{-1} \text{l}$ . Ceci s'explique par un taux d'ionisation du gel de silice deux fois plus important en milieu soude qu'en présence d'ammoniac (tableau III-8).

L'évolution de  $\epsilon'_d$  en fonction de la concentration de la base est voisine de celle de la permittivité diélectrique en fonction de la concentration en ammoniac (figure III-5), lorsque la concentration de la solution basique augmente, les valeurs de  $\epsilon'$  et ici  $\epsilon'_d$  diminuent.

Tous ces résultats sont indicatifs du caractère plus conducteur de la silice en contact avec une solution basique. Il faut cependant être prudent quant à la valeur réelle de  $\epsilon'_d$  car le modèle de Hanai s'applique à des matériaux de taille monodisperse et plus dilués. Le gel de silice possède une distribution de taille de particule assez grande (le diamètre des particules varie 50 à 250  $\mu\text{m}$ ) et la mesure diélectrique est réalisée sur des systèmes solide - solution concentrés à 10% en masse.

## 2.3 Conclusion

L'ionisation du gel de silice par des bases moléculaires et anioniques dépend peu de la nature et de la taille de la base. La réaction de transfert de proton est majoritairement observée avec les bases de pKa supérieur à celui des groupements silanol de la silice. La présence de cations dans le milieu réactionnel augmente le degré d'ionisation du matériau et la réaction est d'autant plus déplacée vers la droite que le cation est plus chargé. Cependant, la totalité des groupements  $\equiv\text{SiOH}$  n'est pas déprotonée, le comportement de la silice en présence de base étant similaire à celui d'un polyacide.

La méthode d'impédance hautes fréquences est un outil puissant pour suivre la réaction mais surtout pour apprécier la quantité de groupements silanolate produits dans des conditions *in situ*. Si la permittivité et les pertes diélectriques rendent compte de l'ionisation et de l'évolution de la réaction en fonction de l'évolution du pKa apparent des sites réactifs, ce sont les pertes diélectriques qui sont linéairement liées au nombre de  $\equiv\text{SiO}^-$  formés.

La spectroscopie Raman permet également de suivre la réaction entre la base et le gel de silice dans des conditions *in situ* par l'observation de l'évolution du signal des  $\equiv\text{SiO}^-$ . L'intensité de la bande des  $\equiv\text{SiO}^-$  à 1020  $\text{cm}^{-1}$  est linéairement reliée à la quantité de groupements silanol déprotonés par l'ammoniac. L'analyse des spectres montre également que la bande à 915 - 920  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupements géminés n'est pas affectée lors de la réaction avec l'ammoniac. Cette observation est en accord avec le fait que les groupements silanol ne possèdent pas tous le même pKa.

### 3. La silice de Stöber

Ces billes monodisperses de silice présentent la propriété intéressante de posséder une faible surface spécifique apparente mesurée par adsorption de krypton mais une quantité de groupements silanol (déterminée par une mesure thermogravimétrique) comparable à celle des autres silices. Ces deux caractéristiques contradictoires suggèrent une microporosité du matériau<sup>[26-30]</sup>. La présence de groupements silanol à l'intérieur de la bille de silice est rapportée par Burneau et coll.<sup>[28]</sup>. Ces groupements ne sont pas accessibles par l'argon mais leur proton est échangeable par le deutérium. Cependant, aucune mise en évidence expérimentale de la réactivité chimique des groupements silanol internes n'a été fournie. Nous nous proposons ici de démontrer la réactivité chimique de ces groupements silanol et la propriété de tamis moléculaire du matériau en faisant réagir des bases moléculaires et anioniques de différentes tailles.

#### 3.1 Caractérisation diélectrique de la silice de Stöber

Afin de pouvoir suivre par les mesures d'impédance hautes fréquences d'éventuels effets initiés par la réaction des billes de silice avec les différentes bases, il est nécessaire de connaître les données diélectriques du matériau brut. Pour cela, on place dans la cellule diélectrique axiale 0,5g de silice de Stöber dans 10 ml d'eau distillée. Après 30 minutes, la mesure est réalisée sur le solide décanté. Les valeurs de permittivité diélectrique ( $\epsilon' = 49$ , fréquence 10 MHz) et de pertes diélectriques ( $\epsilon'' = 16$ , fréquence 10 MHz) sont caractéristiques d'un matériau isolant dispersé dans l'eau. Ces valeurs évoluent de la même manière que celles du gel de silice en fonction de la fréquence du champ appliquée (figure III-1, page 69) :  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  décroissent avec l'augmentation de la fréquence et tendent vers une valeur limite à partir de 10 MHz. Il apparaît que la permittivité diélectrique des billes monodisperses est moins élevée que dans le cas du gel de silice ( $\epsilon' = 60$ , fréquence 10 MHz) sur toute la gamme de fréquences étudiée. Cette différence s'explique par les structures différentes de ces deux matériaux. Le gel de silice se présente sous la forme de petits agrégats (diamètre égal à 125  $\mu\text{m}$ ) alors que la silice de Stöber est formée de billes monodisperses de 620 nm de diamètre.

Les pertes diélectriques supérieures à celle de l'eau ( $\epsilon'' = 2,3$ , fréquence 10 MHz) sont dues à la dissociation partielle des groupements silanol à pH 5,5 ( $\text{pK}_a = 6,8^{[1]}$ ). Leurs valeurs plus élevées que celles du gel de silice ( $\epsilon'' = 13$ , fréquence 10 MHz) sont reliées au nombre total de groupements silanol plus important (respectivement 5,2 mmol  $\text{g}^{-1}$  et 3,8 mmol  $\text{g}^{-1}$  pour la silice de Stöber et le gel de silice) et donc à la quantité plus grande de  $\equiv \text{SiO}^-$  formée par dissociation des groupements silanol (équation III-1, page 70).

Ces mesures d'impédance hautes fréquences permettent de distinguer les deux types de silice.

L'addition progressive de nitrate de sodium dans la cellule, contrairement à ce qui a été observé pour le gel de silice, influence la mesure de la permittivité diélectrique de la silice de Stöber aux basses fréquences (1 MHz) (tableau III-11). Pour limiter les effets de la force ionique sur les mesures de  $\epsilon'$ , nous travaillerons à 10 MHz. Les valeurs de permittivité diélectrique restent constantes sur la gamme de concentration en ions étudiée. Les pertes diélectriques

augmentent avec la quantité croissante de  $\text{NaNO}_3$ , en bon accord avec la progression de la conductivité du milieu. L'effet sur  $\epsilon''$  de la silice de Stöber est cependant 2,8 fois plus important que pour le gel de silice. Ce résultat indique une mobilité différente des ions dans les deux systèmes.

Tableau III-11 : Effet de fréquence et de la force ionique sur la permittivité diélectrique,  $\epsilon'$  et les pertes diélectriques,  $\epsilon''$  (0,5g de silice de Stöber sont en équilibre avec 10 ml de solution de nitrate de sodium)

permittivité diélectrique, $\epsilon'$					
Fréquences	concentration en $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )				
(MHz)	0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
1	52,5	57,8	64,3	132	312
5	49,8	53,5	54	58	65,9
10	48,7	51,8	51,9	52,3	51,3
50	47,6	49,1	49,3	52,5	56,7
pertes diélectriques, $\epsilon''$					
Fréquences	concentration en $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )				
(MHz)	0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
1	144	941	3860	18000	37100
5	30,7	193	788	3640	7390
10	16,4	99,3	399	1830	3690
50	4,4	22,4	84,8	376	735

Maintenant que les caractéristiques diélectriques du matériau brut sont connues, nous nous intéressons à la réactivité de cette silice vis-à-vis des bases.



### 3.2 Mise en évidence de la microporosité de la silice de Stöber par la réaction avec l'ammoniac

Typiquement, les expériences diélectriques en mode statique (annexe 1) sont menées sur 0,5g de silice de Stöber en contact avec 10 ml de solution d'ammoniac 0,46 mol l<sup>-1</sup>. Les expériences en réacteur fermé sont réalisées avec la même masse de solide placée, cette fois, dans un volume de solution adapté à la concentration initiale de la base afin que le rapport entre le nombre de moles d'ammoniac et celui des groupements silanol (en considérant le nombre total de ≡ SiOH égal à 5,2 mmol g<sup>-1</sup>) soit égal à 2. On réalise un dosage pHmétrique par une solution d'HCl 0,1 mol l<sup>-1</sup> et une analyse chromatographique sur la solution prélevée à l'équilibre. La réaction atteint son équilibre rapidement (15 minutes) mais les mesures diélectriques ne sont réalisées qu'après 30 minutes, temps nécessaire à la décantation du matériau dans la cellule diélectrique.

La réaction de l'ammoniac avec la silice de Stöber se traduit par l'augmentation des paramètres diélectriques ε' et ε''. Les résultats diélectriques concernant cette silice particulière en présence et en absence d'ammoniac sont comparés avec ceux du gel de silice (tableau III-12). Comme il a été observé pour le gel de silice, la fixation de l'ammoniac sur la silice de Stöber se traduit par des valeurs diélectriques, à l'équilibre, plus élevées que celle du matériau brut. La silice de Stöber subit une ionisation (équation III-2, page 72). Le tableau III-12 montre que la mise en évidence de cette ionisation par diélectricité est plus sensible à basses fréquences. Il apparaît, cependant, que la différence entre les valeurs de ε' et ε'' pour la silice de Stöber sont moins importantes que dans le cas du gel de silice. L'augmentation de la permittivité diélectrique, en présence de l'ammoniac, est de 85 % pour le gel de silice et 21% pour la silice de Stöber. Cette différence est plus marquée lorsque l'on considère les pertes diélectriques. ε'' est multiplié respectivement par 53 et seulement par 14, pour le gel de silice et les billes de silice à 10 MHz. Ces effets dépendent directement de la structure des deux silices. La présence de canaux et de pores à l'intérieur des billes<sup>[31]</sup> créent une limitation diffusionnelle des molécules d'ammoniac, contrairement au gel de silice, et expliquent ainsi les plus faibles écarts entre la réponse diélectrique du matériau en absence de base et celle du matériau ionisé.

Mais le fait le plus surprenant ici est la quantité de groupements silanolate formée. En effet, si on considère le nombre théorique moyen de groupements silanol à la surface d'une silice, nombre compris entre 4 et 8,5 OH nm<sup>-2[8]</sup> et la surface spécifique apparente faible (A<sub>BET</sub> = 4,85 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mesurée au Krypton<sup>[30]</sup>) de la silice de Stöber étudiée, la concentration maximale de ≡ SiOH pouvant alors réagir avec l'ammoniac ne serait que de 7 10<sup>-2</sup> mmol g<sup>-1</sup>. Or la quantité d'ammoniac fixée sur cette silice est très largement supérieure, une solution d'ammoniac 5 10<sup>-1</sup> mol l<sup>-1</sup> ionise en fait 3,0 mmol g<sup>-1</sup> de groupements silanol soit 43 fois plus que le nombre de groupements ≡ SiOH évalué à la surface de la silice par les mesures d'adsorption BET. Ce nombre est en bon accord avec les mesures thermogravimétriques (5,2 mmol g<sup>-1 [30]</sup>) et montre sans ambiguïté la porosité de la silice de Stöber. La réactivité des groupements silanol internes est ainsi mise en évidence. Les molécules d'ammoniac sont capables d'entrer dans le réseau siliceux et de réagir avec les ≡ SiOH internes alors que la molécule de krypton (σ = 14,7 nm<sup>2</sup>) n'y accède pas. En utilisant les données thermogravimétriques et en considérant la concentration moyenne de groupements silanol de 5 molécules nm<sup>-2</sup>, la surface spécifique de la porosité interne est calculée à 626 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Une meilleure estimation du volume poreux est obtenue à partir des résultats d'une isotherme à l'eau.

La confrontation du traitement de l'isotherme expérimentale par la méthode BET et la méthode du t-plot, conduit à une estimation de la surface spécifique de la silice de Stöber utilisée à  $312 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence avec la valeur calculée à partir des données thermogravimétriques. (1) Les molécules d'eau ne peuvent accéder que partiellement à l'intérieur des billes de silice au cours de l'adsorption, et/ou (2) l'évaporation des traces d'éthanol (solvant de synthèse) restées à l'intérieur de la structure provoquerait la surévaluation de la quantité d'eau évaporée au cours de l'expérience thermogravimétrique. On sait en effet que le solvant est évaporé à l'air à la fin de la synthèse.

Tableau III-12 : Comparaison de la réponse diélectrique (permittivité diélectrique,  $\epsilon'$ , et pertes diélectriques,  $\epsilon''$ ) de 0,5g de silice de Stöber en absence et en présence d'ammoniac 0,46 mol l<sup>-1</sup> pour trois fréquences

Conditions expérimentales	fréquences (MHz)			Nombre de $\equiv \text{SiO}^-$ formé (mmol g <sup>-1</sup> )
	1	10	50	
Permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ )				
Silice de Stöber, eau	52	49	48	
Silice de Stöber, NH <sub>3</sub> 0,46 M	68	51	47	3,0
Gel de silice, eau	70	61	61	
Gel de silice, NH <sub>3</sub> 0,46 M	130	113	96	1,5
Pertes diélectriques ( $\epsilon''$ )				
Silice de Stöber, eau	44	16	4	
Silice de Stöber, NH <sub>3</sub> 0,46 M	2980	305	65	3,0
Gel de silice, eau	99	13	3	
Gel de silice, NH <sub>3</sub> 0,46 M	6840	695	161	1,5

La fixation de l'ammoniac confirme que la silice de Stöber est poreuse. On montre, pour la première fois, la déprotonation des groupements silanol internes. Leur réactivité est comparable à celle du gel de silice. Il est légitime de penser que cette porosité puisse conférer à la silice des propriétés comparables à celles des tamis moléculaires. Dans cet objectif, nous allons examiner le comportement des bases de différentes tailles.

### 3.3 Propriété de tamis moléculaire des silices de Stöber

On fait réagir 0,1g de silice de Stöber avec une solution basique. Le volume de solution mis en équilibre avec la silice est ajusté en fonction de la concentration initiale de la base, de manière à ce que le nombre de moles soit 2 fois supérieur à celui des groupements silanol mis en jeu. Les caractéristiques des différentes bases moléculaires et anioniques sont regroupées dans le tableau III-7 (page 93). La détermination de la quantité de base adsorbée par les billes de silice se fait par dosage pHmétrique et par chromatographie de la solution à l'équilibre (tableau III-13). Comme précédemment, toutes les précautions sont prises pour prévenir de l'évaporation des différentes bases (parafilm, seringue de filtration...).

Les résultats rassemblés dans le tableau III-13 révèlent que l'ionisation de cette silice particulière est principalement contrôlée par effet stérique. On distingue trois catégories de bases : (1) les bases pouvant entrer dans la structure sans contrainte et capables d'ioniser les groupements silanol internes, (2) les bases, de taille un peu plus grande, qui ne permettent qu'une ionisation partielle des groupements de la silice, et finalement (3) une série de bases de taille, cette fois, trop importante pour pénétrer dans la structure et ne conduisant à aucune réaction d'ionisation.

#### 3.3.1 Bases de taille inférieure à 0,3 nm

L'ammoniac, la méthylamine, l'hydroxyde de sodium, de potassium et de lithium entrent dans la structure poreuse de la silice de Stöber sans contrainte et ionisent les groupements silanol internes (équation III-11). Le comportement de la silice de Stöber vis-à-vis de ces bases est comparable aux autres silices. Le taux d'ionisation évolue avec la concentration initiale de la base. Le tableau III-14 donne les résultats concernant l'évolution du taux d'ionisation en fonction de la concentration initiale de la solution d'ammoniac et de méthylamine mise en contact avec la silice de Stöber pendant 1 heure.



Plus la concentration en base augmente et plus la quantité de base fixée est importante. Cependant, le nombre de groupements silanolate formé tend vers un maximum lorsque la concentration initiale de la solution atteint  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . Cette observation est directement liée à l'évolution du pKa des groupements silanol en fonction de l'avancement de la réaction III-7 (page 92) décrit par Sonnefeld<sup>[13]</sup>. La totalité des  $\equiv \text{SiOH}$  n'est jamais déprotonée. Ce fait est confirmé par le calcul de la constante apparente  $K_{\text{app}}$  (équation III-8) pour chacune des conditions expérimentales.  $K_{\text{app}}$  décroît de 25,5 à 8,2 lorsque la concentration initiale de l'ammoniac passe de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . La réaction devient de moins en moins favorable à mesure que la concentration en base augmente, la surface de la silice se comportant comme un polyacide.

Tableau III-13 : Ionisation de la silice de Stöber par les bases moléculaires et anioniques

Base	pKa	concentration initiale (mol l <sup>-1</sup> )	quantité formée de ≡SiO <sup>-</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Volume de la base (Å <sup>3</sup> ) <sup>[18]</sup>
Bases moléculaires				
NH <sub>3</sub>	9,2	1,0 10 <sup>-2</sup>	0,9	14
		5,0 10 <sup>-2</sup>	1,6	
		1,0 10 <sup>-1</sup>	2,0	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,6	1,0 10 <sup>-1</sup>	1,9	49
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,7	1,0 10 <sup>-1</sup>	0,9	96
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,8	1,0 10 <sup>-1</sup>	0,5	129
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	10,6	1,0 10 <sup>-1</sup>	0,5	94
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,5	1,5 10 <sup>-1</sup>	0,5	134
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	11,0	1,0 10 <sup>-1</sup>	<0,1	168
iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	10,7	5,0 10 <sup>-2</sup>	<0,1	131
HOEtNH <sub>2</sub>	9,5	1,0 10 <sup>-1</sup>	<0,1	105
(HOEt) <sub>3</sub> N	7,9	1,0 10 <sup>-1</sup>	<0,1	-
Bases anioniques				
NaOH	-	5,0 10 <sup>-2</sup>	1,8	-
KOH	-	6,4 10 <sup>-2</sup>	1,5	-
LiOH	-	4,3 10 <sup>-2</sup>	1,9	-
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	-	5,0 10 <sup>-2</sup>	<0,1	-

Tableau III-14 : Fixation de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{MeNH}_2$  par la silice de Stöber (0,5g). Influence de la concentration

Concentration initiale des solutions basiques (mol l <sup>-1</sup> )	réaction avec $\text{NH}_3$			réaction avec $\text{MeNH}_2$		
	Concentration à l'équilibre	Quantité de $\text{NH}_4^+$ fixée (mmol g <sup>-1</sup> )	$\epsilon''$ (10 MHz)	Concentration à l'équilibre	Quantité de $\text{MeNH}_3^+$ fixée (mmol g <sup>-1</sup> )	$\epsilon''$ (10 MHz)
$5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,5	9	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,6	10
$1 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	0,9	90	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,8	99
$2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,1	100	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,1	110
$5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	1,6	121	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,4	133
$1 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	176	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1,9	194
$2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2,4	238	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2,4	262
$5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	3,2	305	$2,0 \cdot 10^{-1}$	3,0	330

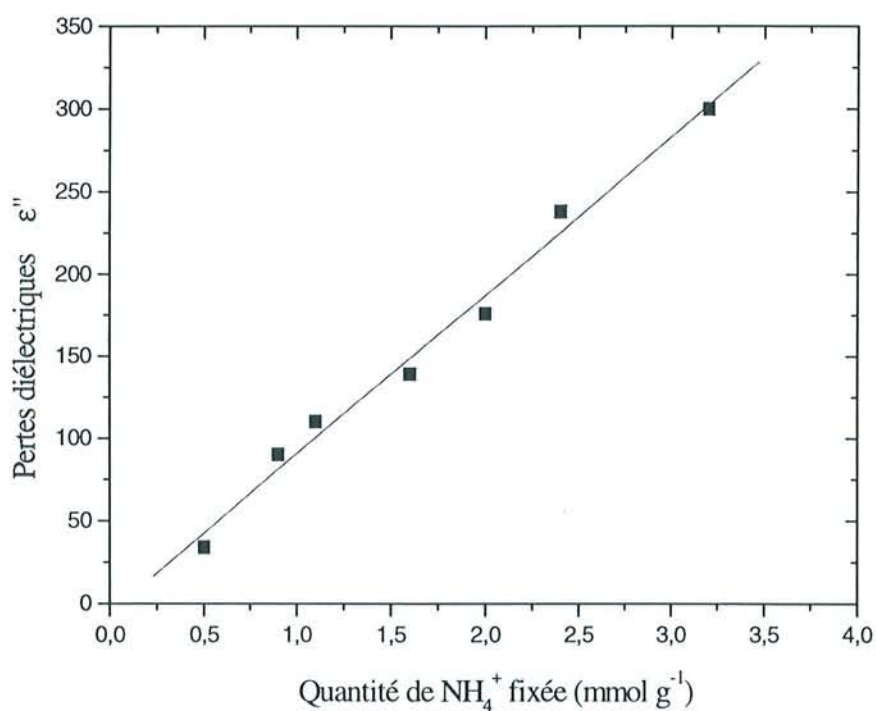


Figure III-17 : Evolution des pertes diélectriques à 10 MHz de la silice de Stöber en fonction du nombre de sites silanolate formés en milieu ammoniacal

Les mesures d'impédance hautes fréquences rendent très bien compte de l'évolution du degré de déprotonation en fonction de la concentration initiale de la solution de base. Prenons le cas de l'ammoniac,  $\epsilon''$  augmente avec la quantité de base fixée pour tendre vers une valeur limite aux plus fortes concentrations en  $\text{NH}_3$ . Si maintenant, on relie cette variation avec celle de la quantité de base fixée, on obtient une relation linéaire entre les pertes diélectriques et le pourcentage de sites ionisés (figure III-17). Cette caractérisation *in situ* de l'ionisation est applicable aux différentes bases capables de réagir sans contrainte avec la silice de Stöber.

Le tableau III-14 montre que le taux d'ionisation est indépendant du pKa de la base. La méthylamine (pKa = 10,6) ionise une quantité de groupements silanol similaire à celle produite par la réaction avec l'ammoniac (pKa = 9,2).

### 3.3.2 Bases de taille comprise entre 0,2 et 0,3 nm

Il existe une série de bases qui réagissent avec les groupements silanol internes de la silice de Stöber mais qui sont dépendantes des contraintes stériques. Le nombre de moles de base fixé est inférieur à celui des bases du premier groupe malgré leur pKa plus élevé. C'est le cas de la diméthylamine, triméthylamine, éthylamine et diéthylamine. Il ne s'agit pas d'un effet d'exclusion par rapport à la taille de la base mais celui d'exclusion par encombrement stérique. En effet, la taille de la base est telle qu'elle permet l'accès aux groupements silanol internes mais elle est suffisamment volumineuse pour empêcher l'approche d'une autre molécule basique sur les  $\equiv \text{SiOH}$  voisins. La diméthylamine (pKa = 10,7) n'ionise que  $0,9 \text{ mmol g}^{-1}$  comparé aux  $2,2 \text{ mmol g}^{-1}$  de groupements silanolate formés par réaction avec la méthylamine de pKa comparable (pKa = 10,6). Ces bases possèdent une taille critique comprise entre 0,2 et 0,3 nm, détermination faite à partir du calcul Hyperchem, « smallest enclosing box » (tableau III-7, page 93).

### 3.3.3 Bases de taille supérieures à 0,3 nm

La troisième catégorie concerne les bases de taille supérieure à 0,3 nm (l'isobutylamine, la triéthylamine) qui sont totalement exclues, en raison de leur taille, de la structure interne des billes de silice. Aucune ionisation n'est décelable. Certains hydroxydes sont également concernés. Même si l'ion  $\text{OH}^-$ , en raison de sa taille est capable de pénétrer à l'intérieur de la bille de silice, la taille du contre-ion va gouverner la réaction. Si ce cation est trop volumineux (exemple du tétrabutylammonium), il n'est pas capable de neutraliser la charge négative susceptible d'être créée, les groupements silanol internes ne sont pas ionisés.

En résumé, ces résultats montrent que l'ionisation de la silice de Stöber est largement gouvernée par la taille des bases. Ce matériau amorphe a donc les propriétés d'un tamis moléculaire développées par certains matériaux cristallins<sup>[32, 33]</sup> (figure III-18). Sachant que la diéthylamine arrive à pénétrer à l'intérieur de la bille de silice tandis que la triéthylamine s'en trouve exclue, on peut conclure à une distribution de la taille d'ouverture des pores étroite, autour de 0,3 nm (figure III-19). Cette valeur estimée est en accord avec celle formulée dans la littérature.

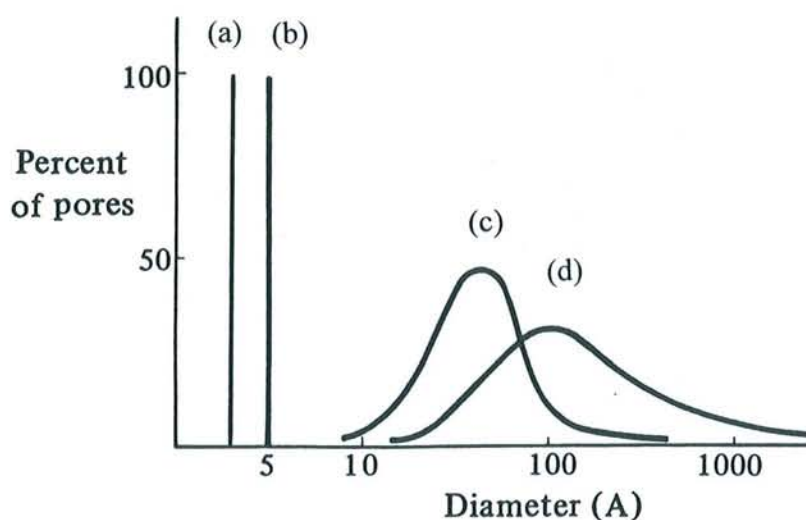


Figure III-18 : Distribution de taille d'ouverture des pores<sup>[32]</sup> entre (a) la silice de Stöber, (b) une zéolithe de type A, (c) un gel de silice et (d) du charbon actif

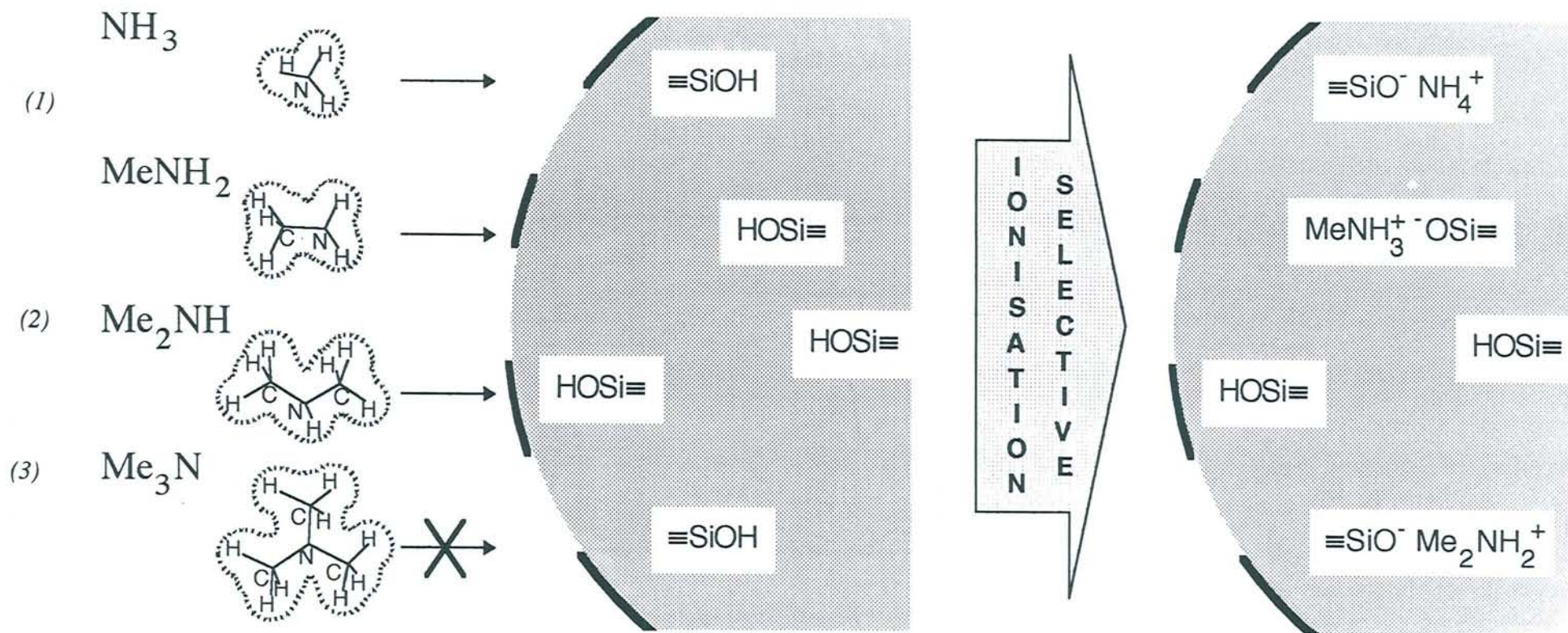


Figure III-19 : Représentation de la propriété de tamis moléculaire de la silice de Stöber.

(1) pénétration sans contrainte dans la structure

(2) exclusion volumique

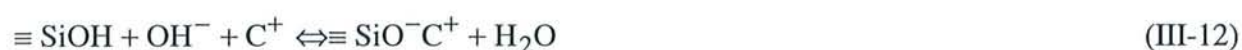
(3) exclusion stérique



### 3.4 Influence de la présence d'ions sur l'ionisation de cette silice particulière

Utilisons la propriété de tamis moléculaire que nous venons de démontrer, pour étudier l'influence de la présence de cations sur l'ionisation.

Le milieu réactionnel choisi est l'hydroxyde de tétrabutylammonium. Le cation tétrabutylammonium est trop volumineux pour entrer dans la structure des billes et aucune réaction avec la silice de Stöber n'est observée dans une limite de temps raisonnable (inférieur à 2 heures) (tableau III-13). Si on ajoute dans cette solution basique des cations de différentes tailles, l'ionisation de la silice peut être provoquée si le cation est suffisamment petit pour entrer dans la structure poreuse (équation III-12)



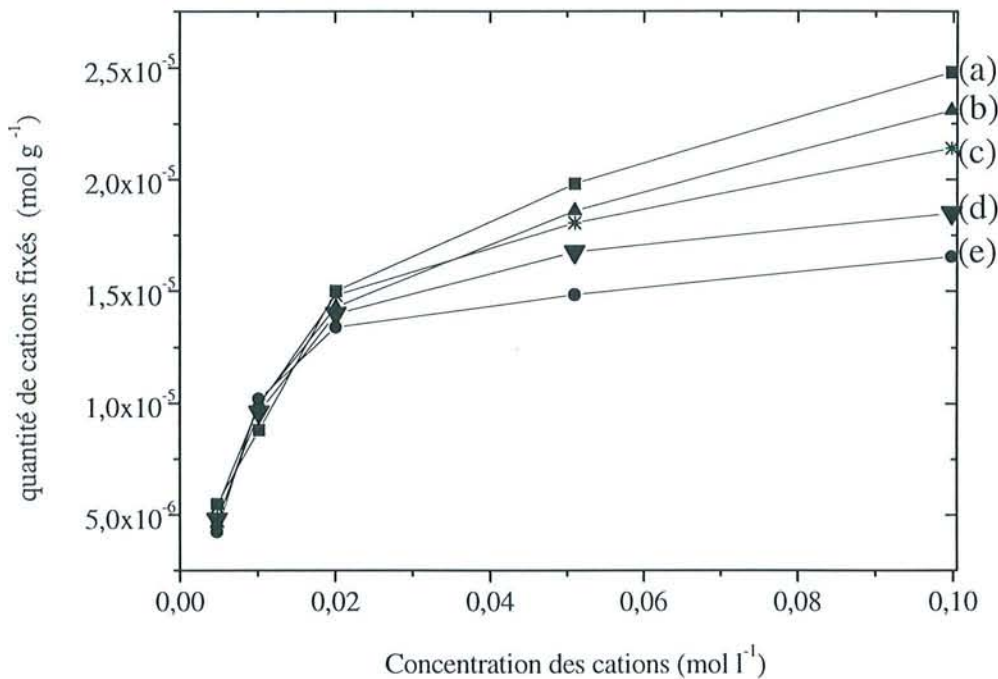
On suit à la fois la disparition des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  en solution par titrage pHmétrique de la solution et la consommation éventuelle des cations par ICP-AES (cf. II-2.4). Les expériences sont menées avec 0,5g de silice de Stöber dans 10 ml de solution après 2 heures de mise en équilibre. Les résultats sont reportés dans le tableau III-15. Il apparaît que les cations tétraalkylammonium ne permettent pas l'ionisation de cette silice, leur taille étant déjà trop importante pour pouvoir pénétrer dans les canaux de la silice de Stöber et autoriser l'ionisation de ces groupements silanol internes. Cet effet est d'autant plus marqué que la chaîne alkylée augmente (tétraéthylammonium, tétrapropylammonium...). Ce résultat confère à la silice de Stöber des propriétés de tamis moléculaire très sélectives, comparables à celles des zéolithes cristallines (figure III-19). Par contre, des cations plus petits, comme le césium, le sodium, le potassium et le rubidium, entrent dans la structure et peuvent venir neutraliser la charge négative induite par la réaction de déprotonation de  $\equiv \text{SiOH}$  par les ions  $\text{OH}^-$  (équation III-7, page 92). En présence de  $\text{NBu}_4\text{OH}$ , le taux d'ionisation de la silice par ajout de chlorure alcalin est pratiquement le même que celui obtenu par la réaction directe des hydroxydes correspondants.

La figure III-20 montre que plus la quantité d'ions ajoutée en solution est grande, plus la réaction d'ionisation par les ions  $\text{OH}^-$  est déplacée vers la formation de groupements silanolate. Pour des concentrations en cations inférieures à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , toutes ces espèces réagissent de la même manière. Par contre, lorsque la concentration dépasse  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  jusqu'à devenir supérieure à celle des ions hydroxyle initialement introduits ( $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ), la réaction III-11 est déplacée vers la droite. Cet effet augmente de  $\text{K}^+$  à  $\text{Li}^+$  dans l'ordre suivant :



Tableau III-15 : Influence des cations sur l'ionisation de la silice de Stöber en présence de  $\text{NBu}_4\text{OH}$ 

	Concentration initiale ( $\text{mol l}^{-1}$ )	Quantité de cation fixé ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Volume du cation non hydraté ( $\text{\AA}^3$ )	Volume du cation hydraté ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) <sup>[20]</sup>
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	$5 \cdot 10^{-2}$	<0,1	-	270,1
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	$1 \cdot 10^{-1}$	<0,1	-	115,4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	$1 \cdot 10^{-1}$	<0,1	-	143,4
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	$1 \cdot 10^{-1}$	<0,1	-	206,9
CsCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,8	19,5	93,0
RbCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,7	13,3	93,0
KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,5	9,9	94,4
NaCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,9	3,8	109,0
LiCl	$5 \cdot 10^{-2}$	2,0	1,3	125,9

Figure III-20 : Effets des cations sur l'ionisation de la silice de Stöber (0,5g) en milieu  $\text{NBu}_4\text{OH}$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  (10ml) en fonction de leur concentration initiale en solution. (a)  $\text{Li}^+$ , (b)  $\text{Na}^+$ , (c)  $\text{Cs}^+$ , (d)  $\text{Rb}^+$ , (e)  $\text{K}^+$

La comparaison de la taille des ions hydratés ( $\text{Cs}^+ = \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ ) et non hydratés ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ ) nous conduit à admettre que les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  doivent perdre leur couche d'hydratation pour entrer dans la structure de la silice. En effet, la taille hydratée du cation lithium est plus importante que celle du cation tétraméthylammonium. Or la présence dans la solution de  $\text{Li}^+$  permet d'ioniser  $2,0 \text{ mmol g}^{-1}$  de groupements silanol alors que le cation  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  ne peut pénétrer dans la structure. Par contre, l'ordre d'affinité des ions  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{K}^+$  pour la silice suit celui de leur taille hydratée.

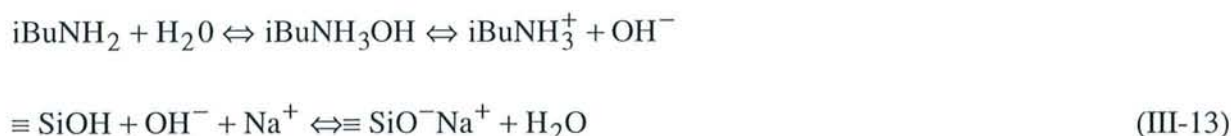
La répartition des courbes de la figure III-20 tend à montrer que la réactivité des différents cations dépend de la diffusion de ces espèces dans le réseau siliceux. Une telle limitation diffusionnelle a été mise en évidence lors de la détermination ampérométrique indirecte de cations alcalins dans des électrodes à pâte de carbone modifiée par des zéolithes<sup>[34]</sup>.

Les mesures d'impédance hautes fréquences permettent de rendre compte dans les conditions *in situ* de la propriété de tamis moléculaire de cette silice particulière. Les résultats du tableau III-16 montrent que l'ionisation de la silice de Stöber par l'isobutylamine n'est pas décelable. Cette base ne peut pas entrer dans la structure de la silice à cause de sa taille supérieure à 0,3 nm. Les valeurs diélectriques de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont données pour la fréquence où toute ionisation éventuelle du matériau est facile à mettre en évidence (tableau III-2, page 110) soit 1 MHz. Si on réalise la mesure diélectrique sur le système silice de Stöber (0,5g) -  $\text{iBuNH}_2$  (10 ml de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ), aucune évolution significative de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  n'est remarquée (tableau III-16). La petite augmentation des pertes diélectriques, visible après l'ajout de l'isobutylamine dans la solution en contact avec la silice de Stöber est due à la contribution de la solution dans la réponse diélectrique. Cette solution est partiellement ionisée en relation avec le pKa de  $\text{iBuNH}_2$  (pKa = 10,7), les pertes diélectriques de la solution initiale sont élevées ( $\epsilon'' = 1470$ , fréquence 1 MHz).

Tableau III-16 : Comportement diélectrique à 1 MHz de la silice de Stöber (0,5g) en présence d' $\text{iBuNH}_2$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  (10 ml). Effet des ions  $\text{Na}^+$ .

Milieu	Permittivité diélectrique $\epsilon'$	Pertes diélectriques $\epsilon''$	Quantité de $\equiv \text{SiO}^-$ formée ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
Silice de Stöber, eau	52	144	-
Silice de Stöber, $\text{NH}_3$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	85	1800	1,6
Silice de Stöber, $\text{iBuNH}_2$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	53	734	<0,1
Silice de Stöber, $\text{iBuNH}_2$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ +NaCl $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	196	30600	1,8
Silice de Stöber, NaCl $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	48	18000	-

L'introduction dans le milieu d'un cation de plus petite taille, par exemple l'ion sodium, permet l'ionisation. Parallèlement, la permittivité et les pertes diélectriques augmentent, témoignant de la formation de groupements silanolate internes. En fait, il n'est pas surprenant que la réaction de déprotonation en présence de sel puisse avoir lieu malgré l'impossibilité pour  $i\text{BuNH}_2$  d'ioniser la silice de Stöber. Le pH de la solution est suffisamment élevé ( $\text{pH} = 11,7$ ) pour que la réaction soit due à l'action des ions  $\text{OH}^-$  présents dans le milieu. L'ion  $\text{Na}^+$  vient alors neutraliser la charge négative créée à l'intérieur des billes de silice (équation III-13).



La méthode d'impédance hautes fréquences permet donc de bien rendre compte de la propriété de tamis moléculaire de la silice de Stöber.

### **Remarque sur la solubilité de la silice de Stöber**

Le fait que la silice possède les caractéristiques de tamis moléculaire peut entraîner dans certaines conditions sa stabilisation en milieu basique (tableau III-17).

Tableau III-17 : Mesure de solubilisation de la silice de Stöber en milieu NaOH et NBu<sub>4</sub>OH. Comparaison avec le gel de silice. (50 mg. sont mis en équilibre avec 40 ml de solution)

Milieu	% de silice dissoute en 24 h
Gel de silice + NaOH $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$	93
Silice de Stöber + NaOH $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$	93
Gel de silice + NBu <sub>4</sub> OH $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$	93
Silice de Stöber + NBu <sub>4</sub> OH $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$	35

Au bout de 24 heures, 93 % de la silice de Stöber sont dissous par NaOH alors que NBu<sub>4</sub>OH de même concentration n'en dissout que 35%. Pour éviter la dissolution de la silice en milieu basique, le temps de réaction a été fixé à 2 heures.

### 3.5 Modélisation diélectrique

L'utilisation des données électriques mesurées ( $Z'$  et  $-Z''$ , composantes de l'impédance complexe) permet de mettre en évidence directement la modification de la surface interne de la silice de Stöber après réaction avec une base (figure III-21). En représentant la partie imaginaire de cette impédance complexe ( $-Z''$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ), on accède à la résistance de la solution et de l'interface solide - solution (cf. II-2.1.4). Les demi-cercles ainsi obtenus sont décentrés par rapport à l'axe des abscisses, du fait de l'hétérogénéité du milieu et de la présence, dans le domaine de fréquence exploité, de plusieurs phénomènes de relaxation. On ne s'intéresse ici qu'aux phénomènes de relaxation intervenant dans la zone 0,4 - 100 MHz.

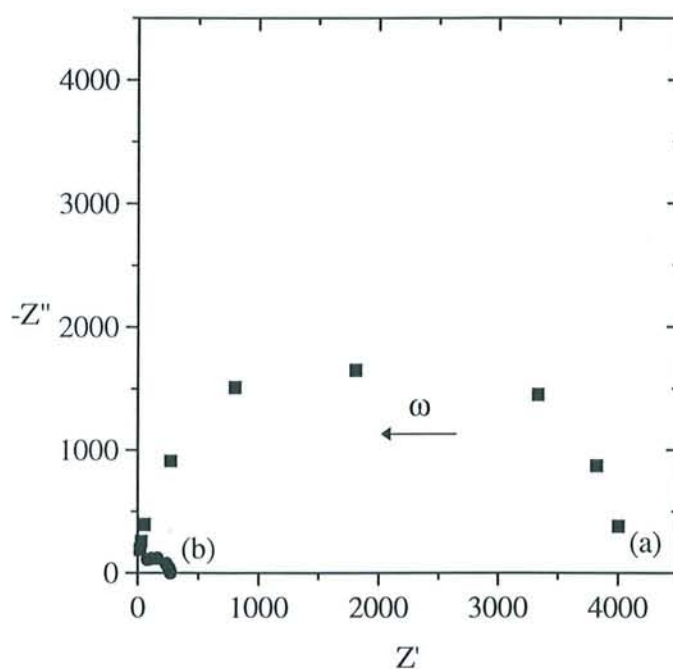


Figure III-21 : Diagrammes de Nyquist de la silice de Stöber (a) en équilibre dans 10 ml d'eau distillée et (b) ionisée par 10 ml de solution d'ammoniac 0,46 mol l<sup>-1</sup>

La résistance de la solution ( $R_s$ ) et la somme résistance interfaciale - résistance de la solution ( $R_s+R_i$ ) sont données respectivement par l'intersection du demi-cercle obtenu avec l'axe des abscisses à grande fréquence et à basse fréquence. En équilibre avec l'eau pure, la silice de Stöber présente une très grande résistance interfaciale ( $R_i = 3500 \Omega$ ) en bon accord avec sa propriété de matériau isolant. Après réaction avec l'ammoniac 0,46 mol l<sup>-1</sup>, la résistance interfaciale diminue fortement ( $R_i = 240 \Omega$ ), un grand nombre de groupements silanol étant transformés en groupements silanolate  $\equiv \text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ . La présence de ces groupements rend le matériau plus conducteur.

Concernant la résistance des solutions mises en contact avec la silice de Stöber, on remarque que leurs valeurs sont plus élevées que celles calculées. En effet si on considère une solution d'ammoniac  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  et le pKa du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ , le calcul donne  $R_s = 7 \Omega$  alors que la valeur mesurée est  $R_s = 325 \Omega$ . Cette différence s'explique par la structure de la silice de Stöber. Ce matériau est microporeux, une partie de la solution entre dans ses canaux, sa contribution à la réponse diélectrique est donc différente de celle d'un matériau non poreux comme le gel de silice, pour lequel on trouve des valeurs similaires avec celles calculées théoriquement.

L'utilisation des valeurs électriques permet donc de rendre compte de la réaction d'ionisation en suivant l'évolution de la résistance interfaciale obtenue à partir des demi-cercles de Nyquist.

## 4. Conclusion

L'étude de la réactivité des amines et bases anioniques vis-à-vis des silices montre deux types d'interaction. Si le pKa de la base est inférieur à celui des groupements silanol (pKa = 6,8), l'interaction entre le solide et la base est de nature électrostatique, c'est le cas notamment de la pyridine ou encore de l'aniline. Par contre, pour des pKa supérieurs à 6,8, la réaction procède par un transfert de proton, la silice s'ionise. Lorsque cette réaction est possible, la taille de la base ainsi que son pKa influence peu la quantité de groupements silanolate formés sur le gel de silice. La quantité d'amine fixée évolue en fonction de la concentration initiale de la solution basique mais la totalité des groupements silanol n'est jamais ionisée. Le pKa de ces groupements évolue avec le degré d'avancement de la réaction d'ionisation, la silice se comportant comme un polyacide. Le nombre de  $\equiv \text{SiO}^-$  peut être un peu augmenté en ajoutant des cations dans le milieu basique, de manière à déplacer l'équilibre vers la droite. Compte tenu de la fragilité de la liaison  $\equiv \text{SiO}^-$ ,  $\text{BH}^+$  et de l'évaporation rapide des solutions d'amine, il est nécessaire de mettre en oeuvre une technique permettant de caractériser la réaction dans des conditions *in situ* et non destructives pour suivre la fixation des bases sur la silice. Les mesures d'impédance hautes fréquences sont très bien adaptées à cette étude. La permittivité,  $\epsilon'$  et les pertes diélectriques,  $\epsilon''$  du système silice - solution augmentent en présence de base. La silice, initialement isolante, devient conductrice ionique grâce à la formation de groupements silanolate à sa surface. Mais c'est l'évolution des pertes diélectriques qui rend le mieux compte du taux d'ionisation.  $\epsilon''$  est linéairement proportionnel à la quantité de groupements  $\equiv \text{SiO}^-$  formés. La spectroscopie Raman permet également de suivre la formation des groupements silanolate et leur quantification dans des conditions *in situ*. Cette technique montre que les groupements silanol géminés ne réagissent pas avec l'ammoniac, impliquant ainsi une valeur de pKa les concernant égale ou supérieure à 10.

L'exploitation directe des données électriques (partie réelle ( $Z'$ ) et imaginaire ( $Z''$ ) de l'impédance complexe) rend compte du changement de la résistance interfaciale. La silice initialement isolante devient de plus en plus conductrice en fonction de la quantité de groupements silanol ionisés.

L'application de cette étude à une silice particulière (dite de Stöber) conduit à la mise en évidence des propriétés importantes de ce matériau. Cette silice présente la particularité d'avoir un nombre de groupements silanol élevé ( $5,2 \text{ mmol g}^{-1}$ ) mais une surface spécifique mesurée au krypton faible ( $4,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Ces faits démontrent la microporosité de ce matériau. Les mesures diélectriques sur ce matériau brut comparées à celles d'une silice classique (le gel de silice) montrent la nature différente de ces deux silices. La permittivité diélectrique des billes monodisperses est moins élevée sur toute la gamme de fréquences, en considérant que la réponse diélectrique est la somme des contributions respectives de la solution et du solide, les plus faibles valeurs de la silice de Stöber s'expliquent par sa structure. La silice de Stöber est formée de billes monodisperses et microporeuses de 620 nm de diamètre alors que le gel de silice se présente sous la forme de petits agrégats (diamètre égal à 125  $\mu\text{m}$ ). Il est démontré que la silice de Stöber possède des propriétés de tamis moléculaire et que ses groupements silanol internes sont réactifs. La réaction avec des bases de différentes tailles

montre que certaines ont accès à sa structure interne et d'autres en sont totalement exclues (figure III-22).

La taille limite des bases pouvant entrer dans la structure de cette silice pour venir ioniser les groupements silanol internes est égale à 0,3 nm. La silice de Stöber est donc un matériau amorphe aux propriétés de tamis moléculaire comparable à des matériaux cristallins telles que les zéolithes. La diélectricité permet de montrer sans ambiguïté cette propriété d'exclusion volumique pour des grosses molécules. Lorsque la réaction d'ionisation peut avoir lieu, la silice de Stöber se comporte comme les autres silices, son degré d'ionisation dépend de la concentration initiale de la solution basique et du degré de dissociation des groupements silanol au cours de la réaction. Les pertes diélectriques sont reliées linéairement à la quantité de groupements silanolate internes formés. L'addition de cations de petite taille dans la solution où se trouve une base de taille supérieure augmente très fortement les valeurs de  $\epsilon''$ . L'ionisation de ses sites internes se produit. Cette propriété de tamis moléculaire permet dans certaines conditions à la silice de Stöber d'être plus stable en milieu basique.

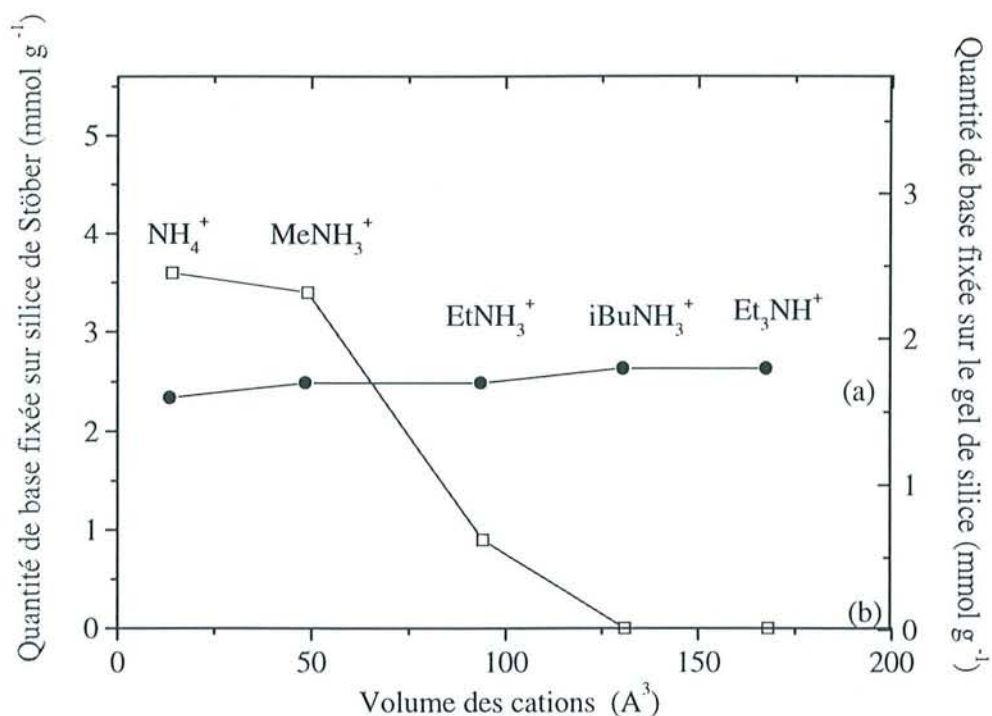


Figure III-22: Comparaison de la réactivité des bases vis-à-vis d'un gel de silice (a) et d'une silice de Stöber (b) en fonction de la taille de ces cations respectifs. Le maximum de chacune des échelles ordonnées correspond à la capacité maximale théorique de chacune de ces silices en relation avec leur nombre total de groupements silanol à la surface. Résultats obtenus avec une concentration initiale de la solution basique est égale à 0,5 M.



## 5. Références bibliographiques

- [1] P. Schindler, H.R. Kamber, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, 1781
- [2] G.W. Smith, L.H. Reyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, 2584
- [3] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, 2113
- [4] G.W. Smith, H.W. Jacobson, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 1008
- [5] F. Guyon, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, 1983
- [6] F. Guyon, J. Desbarres, R. Rosset, *Anal. Chim. Acta*, 170, 1985, 311
- [7] J. Bessière, K. Chlihi, J.M. Thiébaud, G. Roussy, *Int. J. Miner. Process*, 28, 1990, 1
- [8] R.K. Iler, « *The Chemistry of Silica* », John Wiley and Sons, N.Y., 1979
- [9] G. Charlot, « *Chimie analytique quantitative, méthodes chimiques et physico chimiques* », volume I, Masson, Paris, 1974
- [10] J. Bessière, A. Kléber, Y. Sutapa, M. Perdicakis, *Sensors and Actuators B*, 26-27, 1995, 411
- [11] B. Trémillon, « *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution* », tome 1, Masson, Paris, 1993
- [12] B. Trémillon, « *Les séparations par les résines échangeuses d'ions* », Gauthier - Villars, Paris, 1965
- [13] J. Sonnefeld, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 155, 1993, 191
- [14] D.A. Long, « *Raman Spectroscopy* », McGraw - Hill International Book Company, N.Y., 1977
- [15] Technique de l'ingénieur, Vol. P4, Analyses et Caractérisation
- [16] B. Humbert, A. Burneau, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, *J. Non - Cryst. Solids*, 143, 1992, 75
- [17] Zdanov, Kosheleva, Titova, *Langmuir*, 3, 1987, 960
- [18] D.W. Breck, « *Zeolite Molecular Sieves* », chap. 7, Wiley, N.Y., 1974
- [19] Handbook, édition 1995 -1996 p 5-91
- [20] Y. Marcus, « *Ion Solvation* », Wiley Interscience Publication, N.Y., 1985
- [21] Y.J. Park, K.H. Jung, K.K. Park, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 171, 1995, 205
- [22] R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, « *Chromatographies en phases liquide et supercritique* », Masson, Paris, 1991
- [23] G. Charlot, « *Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale* », Masson, Paris, 1966
- [24] M.W. Rutland, R.M. Pashley, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 130(2), 1989, 448
- [25] K.R. Foster, H.P. Schwan, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 17, 1989, 25
- [26] H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14, 1994, 189
- [27] A.J. Lecloux, J. Bronckart, F. Noville, C. Dodet, P. Marchot, J.P. Pirard, *Colloids Surface*, 19, 1986, 359
- [28] A. Burneau, B. Humbert, *Colloids Surfaces A*, 75, 1993, 111
- [29] A. Van Blaaderen, A. Vrij, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 156, 1993, 1
- [30] A. Labrosse, A. Burneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 221, 1997, 107
- [31] F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, 71, 1985, 373
- [32] D.W. Breck, « *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Uses* », R.E. Krieger, Malabar, Florida, 1984
- [33] J.B. Higgins, « *Silica, physical behavior, geochemistry and materials application* », P.J. Heaney, C.T. Prewitt and G.V. Gibbs, Eds., *Reviews in Mineralogy*, P.H. Ribbe, ED., 29, 1994, 507
- [34] A. Walcarius, L. Lamberts, E.G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 2257



## *Chapitre IV*

# ***FIXATION DU CUIVRE(II) SUR LA SILICE EN MILIEU AMMONIACAL***

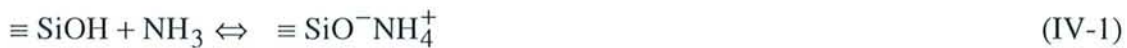
1. Introduction .....	129
2. Mise en évidence de la fixation par des méthodes classiques.....	131
2.1 Quantification par l'analyse de la solution de cuivre(II).....	131
2.1.1 Influence de la concentration initiale du cuivre(II).....	131
2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac .....	133
2.1.3 Influence du temps de réaction .....	133
2.1.4 Influence de la présence d'ions dans le milieu réactionnel .....	133
2.1.5 Influence de la nature de la silice.....	135
2.2 Analyse directe de la silice cuivrée ( $\equiv \text{SiO}_2$ ) <sub>2</sub> Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	136
2.2.1 Analyse par spectrométrie de photoélectron X .....	136
2.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV-visible à fibres optiques .....	138
3 Suivi in situ de l'adsorption par les mesures d'impédance hautes fréquences .....	141
4. Etude par l'électrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées .....	144
4.1 Une analyse semi - quantitative .....	144
4.1.1 Accumulation du cuivre(II) sur la silice en milieu NH <sub>3</sub> .....	144
4.1.2 Influence du milieu de détection .....	148
4.2 Analyse quantitative par voltampérométrie « onde carrée » .....	152
4.2.1 Influence de la nature de la silice.....	154
4.2.2 Sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre(II).....	156
4.2.2.1 Influence des cations alcalins et alcalino - terreux .....	156
4.2.2.2 Influence des « métaux de transition » .....	158
4.2.2.3 Influence des ligands.....	158
4.3 Application aux milieux naturels synthétiques.....	160
5. Conclusion.....	163
6. Références bibliographiques.....	164



## 1. Introduction

Le cation cuivrique,  $\text{Cu}^{2+}$ , est choisi comme modèle pour étudier la fixation des cations métalliques sur silice pour plusieurs raisons : sa spéciation en solution est bien connue, les méthodes de quantification sont nombreuses et son complexe ammoniacal est coloré. Les nombreuses données bibliographiques témoignant de sa fixation sur les oxydes pourront nous servir à discuter nos résultats. Son adsorption sur les silices est étudiée en milieu ammoniacal, milieu dans lequel nous connaissons maintenant bien le comportement de la silice.

La fixation du cuivre sur les silices a fait l'objet de nombreux travaux dont certains sont très anciens <sup>[1-7]</sup>. La plupart de ces études concernent l'adsorption du cuivre en milieu ligand (solution d'ammoniac, de composés aminés et plus généralement en milieu basique) <sup>[7-10]</sup> mais elle reste souvent en relation avec des applications en catalyse <sup>[6, 11-13]</sup>. La première étude détaillée sur la fixation du cuivre(II) sur silice en milieu ammoniacal a été publiée par Guyon et ses collaborateurs <sup>[7]</sup>. Ils ont déterminé la constante apparente de la réaction de fixation du cuivre(II) et ont proposé un diagramme de répartition des espèces du cuivre sur le gel de silice en fonction de la concentration initiale en ammoniac. La fixation du cuivre dans ce milieu basique procède en deux étapes : l'ammoniac ionise la silice (équation IV-1) puis le cation ammonium se trouvant sur la surface est échangé par l'ion cuivrique (complexé ou non) (équation IV-2). Dans leurs conditions expérimentales, le cuivre se trouve sous la forme tétrammine  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . De ce fait, la silice liée à l'ion cuivrique est donnée pour être sous la forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  (équation IV-3) <sup>[5-7, 12, 14]</sup>.



soit



Même si la fixation du cuivre en milieu ammoniacal a fait l'objet de nombreuses études principalement dans le contexte de la catalyse, la discussion est surtout basée sur la détermination d'isothermes d'adsorption et sur l'influence possible de divers ligands complexants dans le milieu réactionnel <sup>[2, 8-10]</sup>. L'une des préoccupations reste la nature de l'interaction entre le matériau et ce cation. Les avis restent partagés, les groupements silanolate présents sur la silice formeraient une paire d'ions avec le complexe cuivrique pour certains <sup>[15-18]</sup> alors que pour d'autres, la nature de l'interaction entre ces deux espèces est forte <sup>[7, 12, 19-21]</sup>. L'analyse du comportement de la silice vis-à-vis du cuivre dans des milieux contenant d'autres ions nous permettra d'obtenir des informations complémentaires sur la réactivité et l'affinité des groupements silanol vis-à-vis de ce cation métallique de transition.

L'étude est réalisée avec le souci de conserver la notion d'interface solide - liquide. Pour cela, nous utiliserons les techniques diélectriques et l'électrochimie au moyen d'électrodes à pâte de carbone modifiées par de la silice. Pour la première fois, la silice est

insérée dans la pâte en tant que matériau possédant une réactivité propre et non en tant que support adsorbant. Ces méthodes nous permettront de suivre la fixation du cation cuivrique sur la silice et d'identifier la nature de la liaison entre le cuivre(II) et la silice dans des conditions *in situ*. Le développement d'un capteur ampérométrique du cuivre(II) pourra également être envisagé.

## 2. Mise en évidence de la fixation par des méthodes classiques

Pour cette étude, nous introduisons le terme de capacité maximale théorique de fixation du cuivre sur la silice comme étant le nombre maximum de cuivre pouvant être adsorbé en considérant la stoechiométrie du complexe  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ . Le gel de silice, considéré ici, se caractérise par une capacité maximale théorique à fixer l'ion cuivrique de  $1,9 \text{ mmol g}^{-1}$  si on considère que le nombre de groupements silanol total en surface est égal à  $3,8 \text{ mmol g}^{-1}$  et que le cation cuivrique se complexe avec deux groupements  $\equiv \text{SiO}^-$ .

La quantité de cuivre fixée sur la silice est définie en réalisant le dosage de la solution à l'équilibre et en analysant le solide par des méthodes spectrométriques.

### 2.1 Quantification par l'analyse de la solution de cuivre(II)

Une première série d'échantillons de silice cuivrée est préparée en mettant en équilibre 1g de gel de silice avec une solution d'ammoniac contenant du sulfate de cuivre. Après réaction, le solide bleu est filtré sur filtre millipore  $0,22 \mu\text{m}$  et rincé abondamment avec de l'eau pure (système de purification Millipore Milli-Q, conductivité  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ); la couleur du solide n'est pas affectée par ce traitement, indiquant que les molécules de  $\text{NH}_3$  sont fortement liées au cuivre. La quantité fixée sur le matériau est déterminée par spectrophotométrie ICP-AES ( $\lambda = 221,48 \text{ nm}$ ) et UV-visible (Beckman DU-7500,  $\lambda = 610 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 54 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de la solution de cuivre après équilibre; les résultats sont confirmés par le dosage du cuivre fixé sur le solide, cette analyse étant réalisée après la désorption totale en milieu acide  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ . L'influence de la concentration initiale du cuivre(II), de l'ammoniac, du temps de réaction, de la présence de sel dans le milieu et de la nature de la silice sont étudiées.

#### 2.1.1 Influence de la concentration initiale du cuivre(II)

Les expériences sont réalisées à partir de solutions de  $\text{NH}_3$   $0,8 \text{ mol l}^{-1}$  contenant des concentrations croissantes de sulfate de cuivre. Le cuivre(II) se trouve, en solution, sous la forme du complexe tétrammine  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-1. On remarque que les deux premières solutions contiennent une quantité de cuivre(II) en défaut par rapport à la capacité maximale théorique de fixation du cuivre ( $1,9 \text{ mmol g}^{-1}$ ) et que la solubilité mesurée du gel de silice dans ces conditions est de 1% en masse.

La quantité de cuivre fixée sur le gel de silice augmente avec sa concentration initiale en solution. Après une évolution rapide de la fixation pour des concentrations initiales en cuivre(II) inférieures à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , la teneur en ions cuivriques tend vers un maximum. Cette valeur est estimée à  $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$  de Cu(II) adsorbé soit 29% du nombre théorique des

Tableau IV-1 : Quantité de cuivre(II) adsorbée sur le gel de silice (1g) en fonction de la concentration initiale en sulfate de cuivre dans la solution (50 ml de  $\text{NH}_3$  0,8 mol  $\text{l}^{-1}$ ). Temps de réaction égal à 30 minutes.

Concentration initiale de Cu(II) (mol $\text{l}^{-1}$ )	rapport $2 \times \text{Cu(II)} / (\equiv \text{SiOH})$ <sup>(a)</sup>	Quantité de Cu(II) fixé (mmol $\text{g}^{-1}$ )
$1 \cdot 10^{-2}$	0,26	0,48
$2 \cdot 10^{-2}$	0,53	0,73
$5 \cdot 10^{-2}$	1,31	0,85
$1 \cdot 10^{-1}$	2,63	0,92
$2 \cdot 10^{-1}$	5,26	1,00

<sup>(a)</sup> On admet la fixation d'une molécule de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  sur 2 groupements silanol

Tableau IV-2 : Influence de la concentration en ammoniac sur la fixation du cuivre sur la silice. Comparaison avec l'évolution du taux de déprotonation des groupements silanolate en absence de cations.  $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{l}^{-1}$ , temps de réaction 30 minutes.

Concentration initiale de $\text{NH}_3$ (mol $\text{l}^{-1}$ )	Quantité de Cu(II) adsorbé (mmol $\text{g}^{-1}$ )	Quantité de groupements $\equiv \text{SiO}^-$ formé (mmol $\text{g}^{-1}$ )
$4,9 \cdot 10^{-1}$	0,78	1,5
$8,0 \cdot 10^{-1}$	0,85	1,6
2	1,10	1,7





groupements silanol présents sur la silice (3,8 mmol g<sup>-1</sup>) ou 58% de la capacité maximale théorique, autorisée par la formation de l'espèce ( $\equiv\text{SiO}$ )<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus récemment par Walcarius<sup>[22]</sup> mais supérieurs à ceux observés par Guyon<sup>[23]</sup> qui, à partir d'une solution de cuivre 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> et d'ammoniac 1 mol l<sup>-1</sup>, prépare une silice cuivrée contenant 0,6 mmol g<sup>-1</sup> de Cu(II).

### 2.1.2 Influence de la concentration en ammoniac

On prépare des silices dopées en cuivre(II) en fixant la concentration initiale des ions cuivriques à 5 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> et en faisant varier la concentration en NH<sub>3</sub> entre 0,5 et 2 mol l<sup>-1</sup>. Plus la concentration en ammoniac est élevée, plus la quantité de cuivre fixé est importante (tableau IV-2).

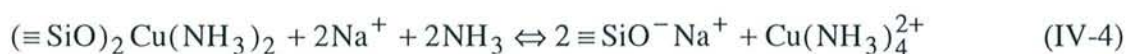
Le taux d'ionisation augmente avec la concentration en ammoniac (cf. III-2.1.2) mais on remarque que la quantité de cuivre(II) fixée croît plus rapidement que ce taux. En multipliant la concentration en NH<sub>3</sub> par 4, la quantité de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> fixée augmente de 41% alors que le nombre de  $\equiv\text{SiO}^-$ , en absence de cation, progresse seulement de 1,5 à 1,7 mmol g<sup>-1</sup>. La présence d'ions, et dans ce cas des ions cuivriques, favorise le déplacement de la réaction globale IV-3. Ce phénomène est en accord avec l'influence de la présence d'ions sur le taux d'ionisation de la silice (cf. III-2.1.3).

### 2.1.3 Influence du temps de réaction

En augmentant le temps de contact entre la solution de cuivre ammoniacal et la silice, on favorise l'adsorption d'une plus grande quantité de cuivre. L'expérience est menée avec une solution de cuivre(II) 5 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> et NH<sub>3</sub> 1 mol l<sup>-1</sup> en présence de 0,2 g. de gel de silice. Chaque point de la figure IV-1 correspond à une expérience. La fixation du cuivre évolue rapidement pour des temps de réaction inférieurs à 30 minutes puis tend vers une limite.

### 2.1.4 Influence de la présence d'ions dans le milieu réactionnel

La présence d'un excès d'ions sodium dans la solution de cuivre(II) ammoniacal diminue la quantité de cation métallique adsorbée. La comparaison des résultats obtenus sur le gel de silice à partir d'une solution de Cu(II) 8 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 0,5 M en présence et en absence de NaNO<sub>3</sub> 1 mol l<sup>-1</sup> montre que l'on fixe moins de cuivre en présence des ions sodium. La teneur en cuivre(II) du gel de silice passe de 0,85 à 0,62 mmol g<sup>-1</sup>. Ce phénomène est attribué à la réaction d'échange d'ions compétitive (réaction IV-4). On peut cependant remarquer que l'effet de sel sur cette réaction est faible, la présence d'une concentration 125 fois supérieure d'ions sodium par rapport aux ions Cu(II) ne fait décroître la quantité de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> fixée que de 27%.



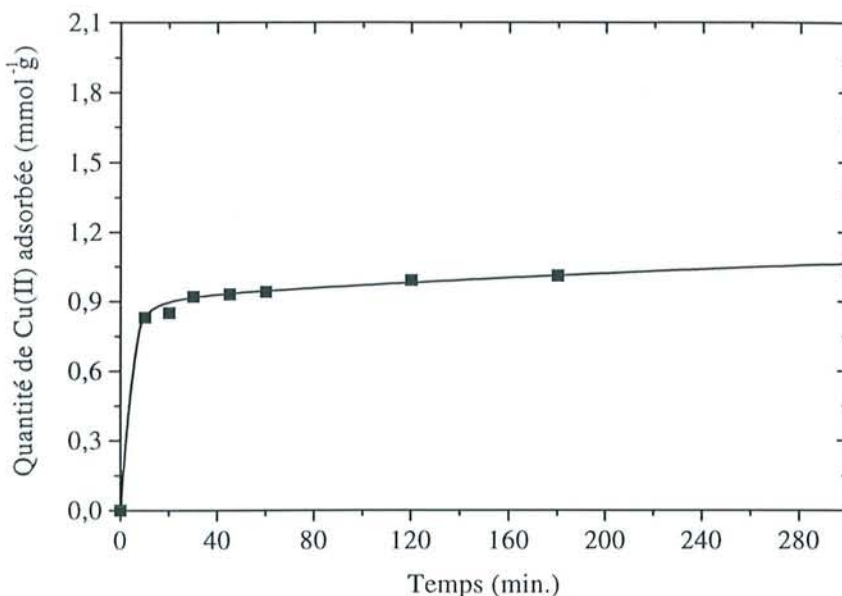


Figure IV-1 : Evolution du taux de fixation du cuivre(II) en fonction du temps de réaction.  $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[NH_3] = 1 \text{ mol l}^{-1}$ .

Tableau IV-3 : Résultats du cuivrage de la silice de Stöber, Aérosil 200, MCM-41, Kieselgel 60 à partir d'une solution de Cuivre(II)  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $NH_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  après 30 minutes de réaction.

Matériau	Nombre théorique de groupements silanol (mmol g <sup>-1</sup> )	capacité maximale de fixation du cuivre(II) (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	Quantité de Cu(II) fixée (mmol g <sup>-1</sup> )
Kieselgel 60	3,8	1,9	0,85
Aerosil 200	4,8 <sup>(a)</sup>	2,4	0,68
MCM-41	8,5 <sup>(b)</sup>	4,2	1,96
Silice de Stöber	5,2	2,6	0,08

<sup>(a)</sup> référence [24]

<sup>(b)</sup> détermination par spectroscopie RMN Si<sup>29</sup>, après intégration des pics décomposés attribués aux sites (SiO)<sub>3</sub>SiOH et (SiO)<sub>4</sub>Si.

<sup>(c)</sup> nombre maximal de cuivre(II) pouvant se fixer sur la silice en considérant qu'un ion  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  se fixe sur 2 groupements silanolate

### 2.1.5 Influence de la nature de la silice

La réaction de fixation du cuivre est réalisée sur plusieurs silices qui se caractérisent par une structure et un nombre de groupements silanol différents. Ces silices sont la silice de Stöber, l'Aérosil 200, la MCM-41 en comparaison avec le gel de silice Kieselgel 60 (cf. II-1). La silice dopée en cuivre est préparée en faisant réagir 50 ml d'une solution contenant  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  d'ions cuivriques et  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  sur une masse de silice choisie en fonction du nombre théorique de groupements silanol. Le rapport  $\equiv\text{SiOH} / \text{Cu}^{2+}$  est fixé à 2. Le tableau IV-3 rassemble les résultats obtenus pour chacune de ces silices.

La proportion du cuivre fixé sur le gel de silice, la MCM-41 et de l'Aérosil 200 correspond en moyenne à 40% de leur capacité maximale théorique de cuivrage. La MCM 41 fixe 1,96 mmoles de complexe cuivrique par gramme de silice. Cette capacité importante est liée à son nombre important de groupements silanol soit deux fois plus que le gel de silice. Par contre, la silice de Stöber ne fixe que  $0,08 \text{ mmol g}^{-1}$  de cuivre soit 3% de sa capacité maximale théorique ( $2,6 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Ce résultat s'explique par son comportement de tamis moléculaire, le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  pénétrant difficilement à l'intérieur de son réseau siliceux.

En résumé, la fixation du cuivre sur la silice dépend de la concentration initiale en ions cuivriques, du taux de déprotonation (en relation avec la concentration en ammoniac du milieu et en se plaçant dans des conditions telles que cette concentration soit suffisante pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de cuivre) mais surtout de la nature de la silice (nombre total de groupements silanol, structure du matériau). La cinétique d'adsorption du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  peut être considérée comme rapide, l'équilibre est atteint en trente minutes. La présence d'une forte concentration en sodium dans le milieu réactionnel contribue à diminuer ce même taux d'adsorption, cette influence reste cependant faible ce qui montre la grande affinité du cuivre vis-à-vis de la silice en milieu ammoniacal. La capacité maximale de fixation du cuivre(II) sur silices correspond en moyenne à 20% du nombre théorique des groupements silanol soit 40% de la capacité maximale théorique définie en considérant la fixation de l'ion cuivre sur deux groupements silanolate (équation IV-3). Notons toutefois que cette capacité est en réalité égale à 60% de la capacité maximale théorique si on considère que les groupements silanol géminés ne peuvent pas réagir, la spectroscopie Raman ayant montré qu'ils ne sont pas du tout ionisés par l'ammoniac.

## 2.2 Analyse directe de la silice cuivrée ( $\equiv \text{SiO}_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ )

Un autre moyen de suivre la fixation du cuivre complexé par l'ammoniac adsorbé sur la silice est l'analyse du solide. Cette étude est notamment nécessaire lorsque les concentrations des espèces en solution sont très faibles ou lorsqu'il se forme un précipité. Les deux méthodes choisies pour la caractérisation des poudres de silice cuivrée sont la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie UV - visible au moyen de fibres optiques.

Les spectres sont réalisés sur une série d'échantillons de silices. Typiquement, on fait réagir 1g de gel de silice avec 50 ml d'une solution d'ammoniac  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  contenant des concentrations variables de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , le temps de réaction est fixé à 5 heures. Le dosage de la solution à l'équilibre définit les teneurs en ions cuivriques respectives des différents échantillons, soit 0,05 ; 0,075 ; 0,16 ; 0,25 ; 0,36 ; 0,44 ; 0,50 ; 0,67 ; 0,82 et 1,20 mmol  $\text{g}^{-1}$ . Les poudres sont lavées et séchées à l'air pour éviter le départ de molécules d'ammoniac liées à l'atome de cuivre(II).

### 2.2.1 Analyse par spectrométrie de photoélectron X

La technique XPS permet de caractériser les composés de surface (spéciation, concentration). Il nous a paru intéressant de tester cette technique pour caractériser les échantillons de gel de silice préparés avec différentes teneurs de cuivre ammoniacué. La mesure consiste en une irradiation du solide (dans notre cas il s'agit des silices contenant différentes teneurs en cuivre(II)) dans le vide pour un rayonnement X. Les photoélectrons proviennent de la radiation  $\text{MgK}\alpha$  1253,6 eV. Les spectres obtenus correspondent au tracé du nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. La figure IV-2 présente la partie du spectre concernant les pics du  $\text{Cu}_{2p}$  (énergie de liaison comprise entre 926 et 950 eV). Cette partie correspond plus exactement à l'émission des électrons provenant du  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ .

Le signal du  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  (933,5 eV) augmente avec la teneur en cuivre de la silice mais se déplace vers les plus hautes énergies. Dans le même temps, on observe la naissance d'un pic satellite à 943,9 eV. La décomposition du pic principal montre l'association de deux composantes centrées respectivement à 933,5 et 935,6 eV. Le signal de plus haute énergie devient prédominant dans la réponse d'une silice à teneur élevée en cuivre(II). Comme il s'agit des premières expériences menées sur les silices cuivrées ammoniacuées, nous ne disposons pas de données précises sur la nature de ces pics. Cependant pour tenter d'élucider leur provenance, nous nous sommes référés à différents travaux menés sur des composés du cuivre. McIntyre et ses collaborateurs<sup>[25]</sup> attribuent la présence des deux composantes au mélange de deux espèces de cuivre(II) ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

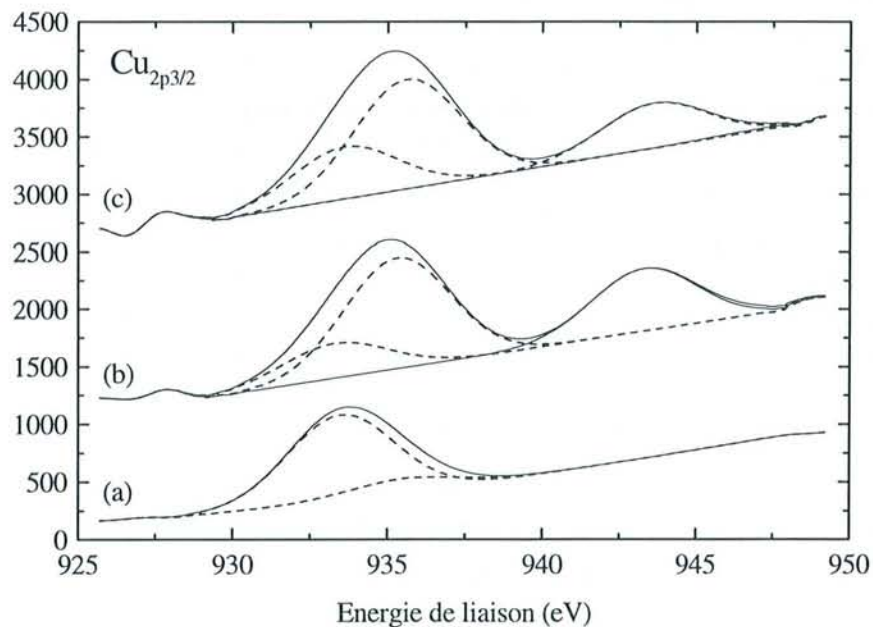


Figure IV-2 : Spectres XPS du  $Cu_{2p_{3/2}}$  du gel de silice contenant (a)  $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$ , (b)  $0,67 \text{ mmol g}^{-1}$  et (c)  $0,82 \text{ mmol g}^{-1}$  de Cu(II). Source de radiation :  $MgK\alpha$  ( $1253,6 \text{ eV}$ ). Les énergies cinétiques des pics sont corrigées par rapport au pic du  $Si_{2p}$  situé à  $103,4 \text{ eV}$

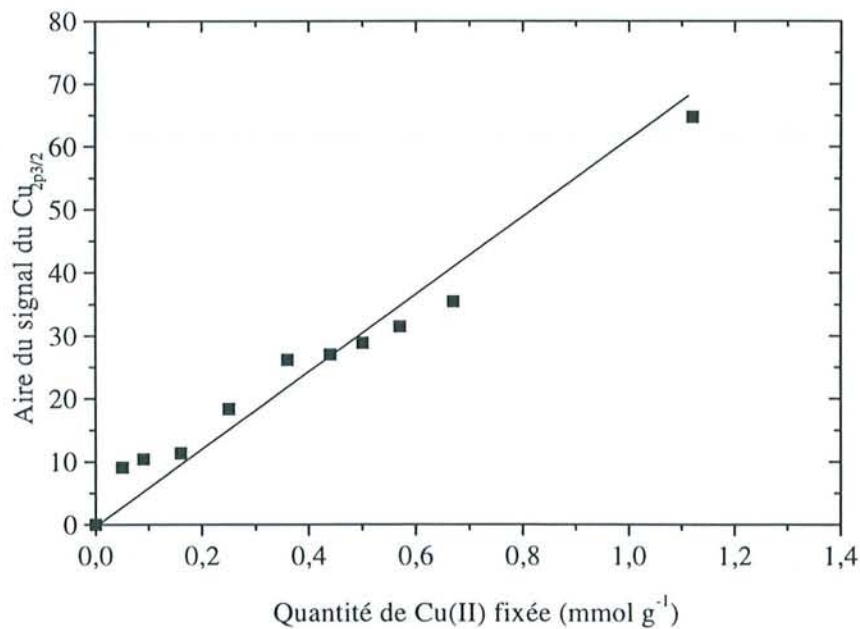


Figure IV-3 : Evolution de la réponse du  $Cu_{2p_{3/2}}$  en fonction de la teneur en cuivre(II) du gel de silice

Ils observent également la présence de pics satellites décalés de 5 à 10 eV vers des énergies de liaison élevées, attribuables au degré d'oxydation (II) du métal. En effet le Cu(I) ne donne qu'un signal principal. Ce pic satellite est absent du spectre de la silice contenant une faible quantité de cuivre adsorbée (figure IV-2 (a)). L'hypothèse de la présence de Cu(I) sur la silice ne nous paraît pas envisageable dans notre cas, la préparation des poudres en milieu cuivre - ammoniac est réalisée sans précaution vis-à-vis de l'oxygène de l'air, le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  n'est pas présent en solution. Les phénomènes de déplacement de pics en énergie et l'apparition d'autres signaux s'expliquent plus vraisemblablement par la présence d'interactions entre l'atome de cuivre et ses ligands comme l'ont rapporté Kim<sup>[26]</sup>, Frost et ses collaborateurs<sup>[27]</sup>. La configuration électronique du cuivre(II) (sous-couche  $3d^9$ ) autorise des interactions plus importantes avec les ligands que le Cu(I) dont la sous couche 3d est complète.

La mesure de l'aire des pics (nous ne considérons ici que le pic principal de  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ ) permet l'approche quantitative du cuivre fixé sur la silice. La figure IV-3 montre l'évolution de l'aire des signaux en fonction de la quantité de cuivre adsorbée, déduite du dosage du  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  resté en solution à l'équilibre. La réponse XPS est liée linéairement à la teneur en cuivre du gel de silice pour des quantités en cuivre supérieures à  $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ . La technique ne permet une détection précise de la quantité de cuivre(II) fixée que pour une teneur supérieure à 8% de la teneur maximale en cuivre sur le gel de silice en considérant la fixation du cuivre sur deux groupements silanol voisins et ceci malgré la coloration bleue du matériau.

### 2.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV-visible à fibres optiques

La méthode spectrophotométrique UV - visible peut être appliquée à l'analyse de solides et par conséquent à la silice cuivrée de couleur bleue. L'appareil utilisé se caractérise par l'emploi de fibres optiques pour véhiculer le rayonnement incident et réfléchi (spectrophotomètre Ocean SD1000). La mesure est basée sur l'analyse du rayon réfléchi par la poudre de la silice cuivrée séchée contenue dans une cellule de 1 cm d'épaisseur. Le rayonnement incident est émis par une lampe au tungstène. Pertersen et Dessy<sup>[28]</sup> montrent l'intérêt de cette méthode pour caractériser en dynamique la fixation de cations comme le plomb, le bleu de méthylène ainsi que les réactions d'échange d'ions entre ce dernier et des cations alcalins, alcalino terreux et lanthanides.

Les échantillons étudiés sont identiques à ceux analysés précédemment à l'aide de la technique XPS. Les spectres de ces poudres obtenus en mode réflexion sont présentés sur la figure IV-4. La pseudo-absorbance augmente avec la quantité de cuivre(II) fixé sur le gel de silice. Plus la silice contient d'ions cuivriques, plus le rayonnement incident est absorbé ce qui permet une différenciation des silices cuivrées en fonction de leur teneur en cuivre(II). Le maximum de pseudo-absorbance ( $\lambda_{\text{moyen}}=724 \text{ nm}$ ) est reporté en fonction de la quantité de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  adsorbé sur le matériau (figure IV-5). Une relation de proportionnalité (bien que non linéaire) existe entre ces deux grandeurs, cependant, pour des teneurs en Cu(II) supérieures à  $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$ , la distinction entre les différentes silices ( $\equiv \text{SiO}_2$ ) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$

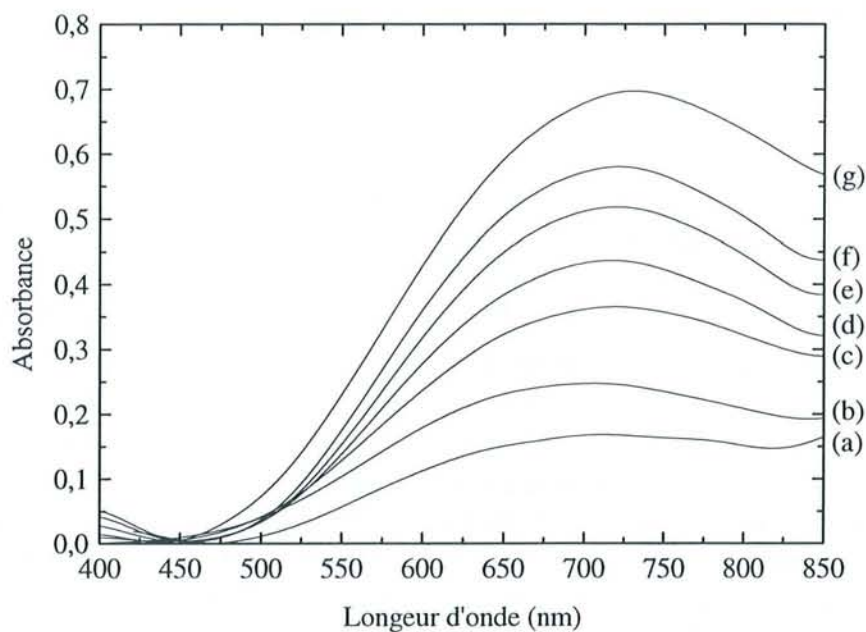


Figure IV-4 : Spectres de la silice cuivrée ( $\equiv \text{SiO}$ )<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> obtenus par spectrophotométrie UV - visible à fibres optiques. Les teneurs en cuivre(II) sont respectivement (a) 0,05 mmol g<sup>-1</sup>, (b) 0,075 mmol g<sup>-1</sup>, (c) 0,16 mmol g<sup>-1</sup>, (d) 0,25 mmol g<sup>-1</sup>, (e) 0,36 mmol g<sup>-1</sup>, (f) 0,44 mmol g<sup>-1</sup> et (g) 0,50 mmol g<sup>-1</sup>

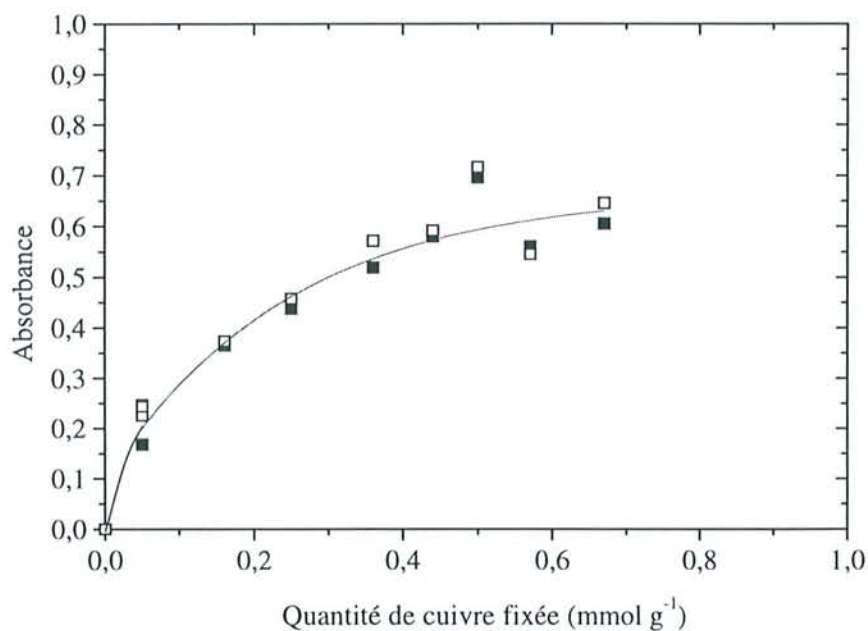


Figure IV-5 : Evolution de la pseudo-absorbance avec la teneur en cuivre de ( $\equiv \text{SiO}$ )<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Report de deux séries de mesures

devient délicate, la valeur d'absorbance tend à devenir constante. Ceci peut être attribué à la saturation de la surface en  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

En conclusion, l'analyse du solide par des méthodes spectrométriques permet l'obtention d'informations quantitatives sur un composé fixé à sa surface. La technique XPS se trouve mieux adaptée pour caractériser des silices à forte teneur en cuivre(II) (teneur supérieure à  $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ ), la méthode spectrophotométrie UV-visible à fibre optique, quant à elle, est liée proportionnellement (mais non linéairement) à la quantité de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  fixé sur le gel de silice. Mais ces deux techniques ont en commun la nécessité d'isoler le solide de sa solution ainsi que son lavage et son séchage, étapes qui peuvent modifier sa surface. Il convient donc pour une meilleure caractérisation du système solide - solution d'utiliser des méthodes d'analyse *in situ*. Nous proposons de démontrer dans la suite de ce chapitre la validité de deux techniques, la méthode d'impédance hautes fréquences et l'électrochimie au moyen d'électrodes modifiées pour suivre et caractériser, dans des conditions *in situ*, la fixation de ce cation sur ce matériau.



### 3 Suivi *in situ* de l'adsorption par les mesures d'impédance hautes fréquences

L'analyse dynamique de la fixation du cuivre(II) en milieu ammoniacal sur une colonne de 3 g. de gel de silice est présentée par la figure IV-6. Un collecteur de fractions permet à tout instant une analyse de la solution en sortie de colonne. Les résultats du dosage des ions cuivriques présents dans ces solutions sont donnés en parallèle avec l'évolution des paramètres diélectriques (figure IV-6). Sur cette colonne de gel de silice, sont passées successivement, une solution d'ammoniac  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ , une solution de nitrate de cuivre  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  en présence de  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ , une solution de lavage (eau pure) et finalement une solution acide ( $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ). Le débit est fixé à  $1 \text{ ml min}^{-1}$ .

On décompose l'expérience en plusieurs étapes correspondant chacune à un état de surface du gel de silice. La première étape est celle de l'ionisation de la silice. L'évolution des paramètres diélectriques en fonction de la progression de la solution d'ammoniac à travers la colonne est décrite en détail au chapitre 3 (figure III-3, page 74). A la fin du passage de  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ , la permittivité ( $\epsilon'$ ) et les pertes ( $\epsilon''$ ) diélectriques atteignent des valeurs élevées témoignant de l'ionisation du gel de silice ( $\epsilon' = 114$ ,  $\epsilon'' = 680$  à 10 MHz). La silice se trouve sous la forme  $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$  (équation IV-1, page 129).

Au passage de la solution contenant les ions cuivriques (étape 2), les groupements silanolate sont progressivement complexés par le cation métallique. Du nitrate d'ammonium est libéré en quantité deux fois plus importante que celle du cuivre fixé (équation IV-2, page 129). L'échange d'ions  $\text{NH}_4^+ / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  a lieu sur les premiers grammes de silice, le matériau se colore en bleu. La réponse diélectrique est celle de la silice ionisée en contact avec la solution de nitrate d'ammonium.  $\epsilon'$  diminue et  $\epsilon''$  augmente en relation avec la croissance de la force ionique du milieu (figure III-4, page 76).

Dans une troisième étape, l'espèce  $(\text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  est formée à l'intérieur de la cellule de mesure. Les valeurs diélectriques décroissent en moins de 30 minutes ( $\epsilon' = 67$ ,  $\epsilon'' = 235$ , fréquence 10 MHz). Le matériau devient moins conducteur. La liaison  $\equiv \text{SiO} - \text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  est forte. Les valeurs de  $\epsilon''$  restées tout de même élevées s'explique par la présence de solution de  $\text{NH}_3$  au contact de la silice et la forme ionique des groupements silanol résiduels. Les fractions collectées en sortie de colonne ne contiennent pas de cuivre(II). Lorsque toute la silice se trouve sous la forme cuivrée ammoniacuée, la réponse diélectrique reste constante et peu élevée. Les fractions de solution dosées contiennent une quantité d'ions cuivriques identique à la solution initiale.

Le lavage de la silice cuivrée ammoniacuée (étape 4, non montrée) n'affecte pas la couleur de la silice. Les ligands ammoniac restent liés au cuivre. Le milieu devient moins ionique, la solution d'ammoniac présente dans les interstices de la silice est éliminée et les groupements silanolate subissent une hydrolyse (cf. III-2.1.4). Les valeurs de pertes diélectriques diminuent ( $\epsilon'' = 128$ , fréquence 10 MHz).

Le cuivre est facilement désorbé en milieu acide  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  (étape 5). La désorption s'opère en moins de 15 minutes et se décompose en deux étapes : tout d'abord, les ligands ammoniac du cuivre fixé sur le gel de silice sont neutralisés puis le cuivre est désorbé par hydrolyse de la liaison  $\equiv \text{SiO} - \text{Cu}$ . Ces deux réactions peuvent être mises en évidence en utilisant une

solution diluée d'acide, on observe alors la décoloration progressive de la silice (passage par une coloration verte caractéristique de l'espèce  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$ ). Les valeurs de permittivité et des pertes diélectriques de ce composé isolé et lavé ( $\epsilon' = 50$ ,  $\epsilon'' = 10$ , fréquence 10 MHz) sont comparables à ceux de la silice sous forme  $\equiv \text{SiOH}$  ( $\epsilon' = 60$ ,  $\epsilon'' = 13$ , fréquence 10 MHz). La liaison entre les groupements silanol et le cuivre(II) est de nature covalente, les valeurs diélectriques sont caractéristiques d'un matériau isolant dispersé dans l'eau.

Lors du passage de la solution d'acide  $\text{HNO}_3$  0,5 mol l<sup>-1</sup>, le gel de silice initialement bleu est totalement décoloré (équation IV-5). La concentration importante de la solution d'acide ne permet pas d'observer l'étape de neutralisation des ligands ammoniac. La différence entre les valeurs de permittivité et des pertes diélectriques ( $\epsilon' = 53$ ,  $\epsilon'' = 1,6 \cdot 10^5$ , fréquence 10 MHz) de ce matériau et de la silice de départ ( $\epsilon' = 60$ ,  $\epsilon'' = 13$ , fréquence 10 MHz) s'explique par la très grande concentration en ions du milieu. Un lavage à l'eau pure permet, en éliminant l'excès d'acide, de retrouver les caractéristiques diélectriques du matériau initial.



Le dosage du cuivre(II) présent dans la solution acide montre que la quantité initialement fixée sur la colonne est égale à 0,8 mmol g<sup>-1</sup>.

L'application de la technique en mode statique (annexe 1) apporte les mêmes informations que les mesures en mode dynamique : la mise en évidence des différentes formes de la silice et le caractère isolant de la silice cuivrée.

En résumé, l'étude diélectrique permet de suivre la fixation du cuivre(II) en milieu ammoniacal sur la silice dans des conditions *in situ* et non destructives. La technique appliquée en mode statique ou dynamique démontre la nature covalente de la liaison entre les groupements silanolate et le cuivre(II) ce qui n'était pas encore bien défini puisque l'avis des chercheurs était partagé entre la formation d'un composé type paire d'ion<sup>[15-18]</sup> ou d'un complexe ternaire<sup>[7,12, 19-21]</sup>. Les différentes formes de la silice,  $\equiv \text{SiOH}$ ,  $\equiv \text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ ,  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ ,  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$  sont mises en évidence. La diélectricité en mode dynamique donne également une approche quantitative de la fixation du cuivre(II) sur silice en milieu ammoniacal. La quantité d'ions cuivrés adsorbée sur la silice est accessible par l'exploitation des points d'inflexions des courbes représentant l'évolution de la permittivité ou des pertes diélectriques en fonction du volume de solution passé à travers la colonne. Cette technique peut être généralisée à l'étude de la fixation d'autres cations sur la silice en milieu ammoniacal ou contenant une autre base. Des précisions sur la nature de l'interaction entre le matériau et ces ions pourront être obtenues.

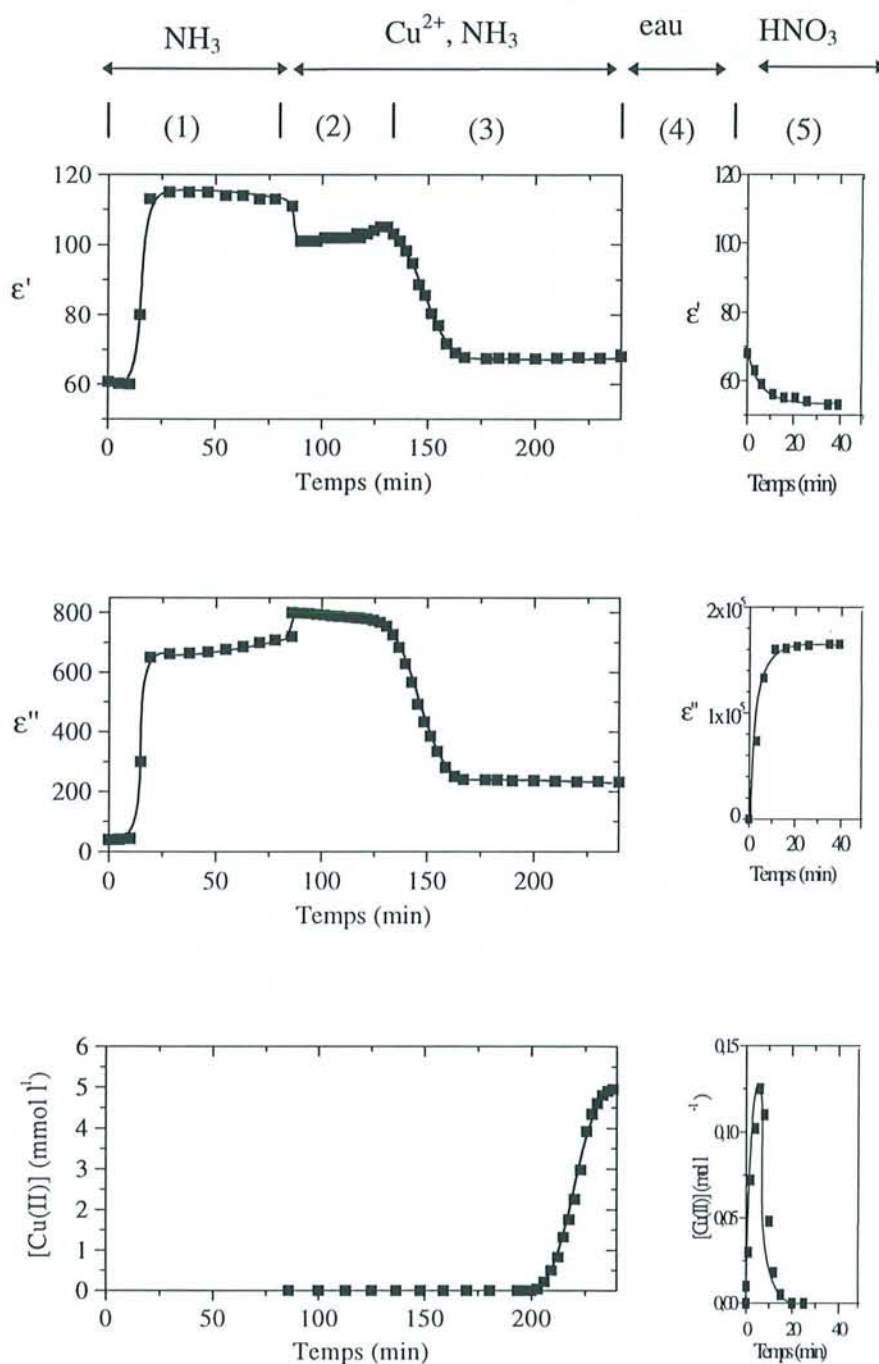


Figure IV-6 : Evolution de la permittivité diélectrique,  $\epsilon'$  et des pertes diélectriques,  $\epsilon''$  d'une colonne de 3 g. de gel de silice pendant le passage successif (1) d'une solution d'ammoniac  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$ ), (2, 3) de cuivre(II)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  en présence de  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$ ), (4) d'une solution de lavage (eau), et finalement (5) d'une solution d'acide nitrique  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Les résultats expérimentaux obtenus pendant le lavage ne sont pas représentés. Les quantités de cuivre(II) présentes dans les fractions à la sortie de colonne et dosées par ICP-AES, sont reportées en fonction du temps.

## 4. Etude par l'électrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiées

On se propose ici de montrer que les méthodes électrochimiques classiques et plus particulièrement la voltampérométrie cyclique permettent, dans des conditions d'analyse *in situ*, la mise en évidence de l'accumulation du cuivre(II) sur silice en milieu ammoniacal. L'étude est réalisée en considérant, pour la première fois, la silice insérée dans une électrode à pâte de carbone pour la réactivité de ses groupements silanol. La notion de sélectivité du complexe cuivrique envers ce matériau est ensuite analysée en considérant différents milieux d'analyse. Finalement, on exploitera sa capacité d'accumulation pour envisager d'utiliser ces électrodes comme capteur ampérométrique du cuivre(II).

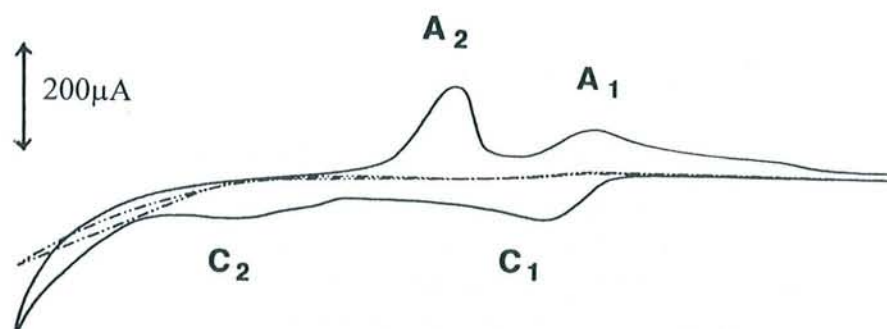
Les modes de détections électrochimiques (voltampérométrie cyclique et voltampérométrie « ondes carrées ») utilisés pour cette étude sont décrites dans le chapitre II, paragraphe 2.2.3. La préparation de ces électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice (SMCPE) ainsi que les procédures expérimentales sont données en annexe 2. Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturé.

### 4.1 Une analyse semi - quantitative

#### 4.1.1 Accumulation du cuivre(II) sur la silice en milieu $\text{NH}_3$

La figure IV-7(B) décrit les voltampérogrammes cycliques successifs obtenus au moyen d'une électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice pour différents temps de contact avec la solution. Ils sont comparés avec le voltampérogramme cyclique réalisé, dans les mêmes conditions, à une électrode à pâte de carbone non modifiée (figure IV-7(A)). L'analyse électrochimique est réalisée dans une cellule fermée dans laquelle se trouve l'ion cuivrique en concentration  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , l'ammoniac  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  et  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ , comme électrolyte support. La réponse de l'électrode à pâte de carbone non modifiée (CPE) est caractéristique du cuivre(II) dans le milieu ammoniacal et les intensités de pic sont proportionnelles à la concentration du cuivre en solution (équation IV-6). Il en va de même, juste après l'immersion, de l'électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice (SMCPE), le voltampérogramme est similaire à celui obtenu à la CPE (figure IV-7 A, B(a)). En augmentant le temps de contact, sous agitation, entre la SMCPE et la solution de cuivre ammoniacal, l'intensité des pics augmente significativement. Les espèces du cuivre s'accumulent à la surface de l'électrode en se fixant sur la silice. Il ne s'agit pas, dans notre cas, d'imprégnation de la silice par la solution de cuivre(II). La vérification s'effectue en plongeant l'électrode à silice incorporée dans une solution de cuivre(II) sans  $\text{NH}_3$ . Après plusieurs minutes d'immersion, les voltampérogrammes enregistrés sont semblables à celui obtenu à une CPE dans le même milieu. Le cuivre n'imprègne donc pas le gel de silice. La hauteur des pics, en milieu  $\text{NH}_3$ , dépend donc, à la fois, de la concentration initiale du cuivre en solution et de la quantité d'espèces cuivriques accumulées sur la silice (équation IV-7). Les deux constantes  $k'$  et  $k''$  sont différentes et reliées au coefficient de diffusion des espèces du

A



B

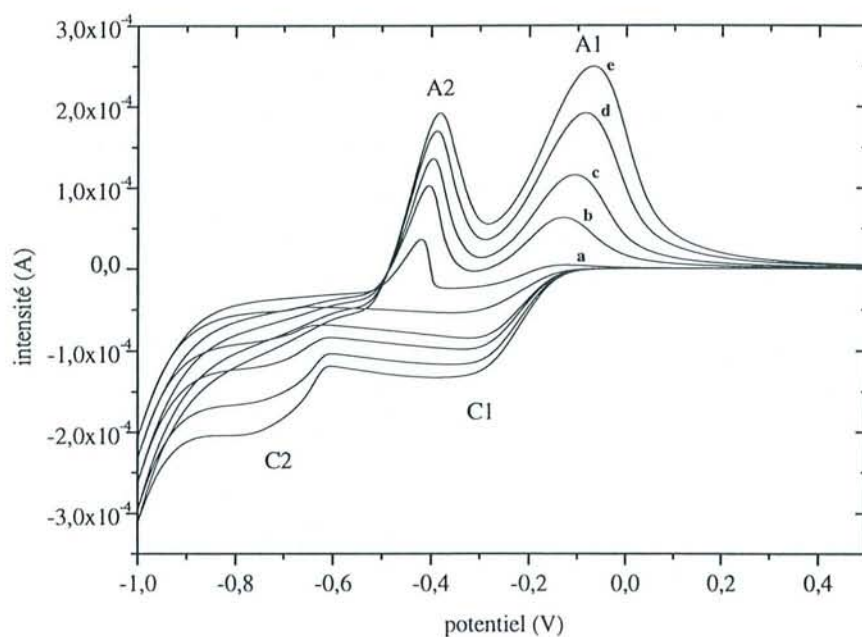


Figure IV-7 : Voltampérogrammes cycliques du nitrate de cuivre ( $10^{-3}$  mol  $l^{-1}$ ) obtenus dans une solution d'ammoniac 0,5 mol  $l^{-1}$  et de nitrate de sodium 0,1 mol  $l^{-1}$  à (A) une électrode à pâte de carbone non modifiée et (B) une électrode de pâte de carbone modifiée par le gel de silice. Les voltampérogrammes sont réalisés après (a) 2 min., (b) 9 min., (c) 21 min., (d) 43 min., (e) 75 min. d'immersion de l'électrode dans la solution. Vitesse de balayage :  $50 \text{ mV s}^{-1}$

cuivre(II) dans les deux phases. Si  $k'$  est calculable à partir de l'équation Randles - Sevcik<sup>[29]</sup>,  $k''$  est une constante expérimentale.

$$i_p = k'[\text{Cu(II)}]_{\text{solution}} \quad (\text{IV-6})$$

$$i_p = k'[\text{Cu(II)}]_{\text{solution}} + k''[\text{Cu(II)}]_{\text{silice}} \quad (\text{IV-7})$$

Les deux pics cathodiques C1 et C2, localisés respectivement à - 0,36 V et - 0,77 V, correspondent à la réduction de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  en  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  puis en  $\text{Cu}^0$ , l'espèce cuivre(I) se trouvant stabilisée par sa complexation avec l'ammoniac. Au cours du balayage retour, on retrouve deux pics anodiques A1 et A2 (localisés respectivement à -0,07 V et - 0,39 V) relatifs à l'oxydation des espèces formées pendant le balayage aller. L'augmentation des courants de pic est linéairement liée à la racine carrée de  $t$ , le temps d'immersion de l'électrode, indiquant que l'accumulation est contrôlée par la diffusion des espèces à l'électrode ( $r^2 = 0,9988$ ). La réponse est limitée par les phénomènes de diffusion des espèces du cuivre(II) à l'électrode. Ce même processus est observé dans le cas des électrodes modifiées par des zéolithes lors de la désorption de l'analyte<sup>[30-33]</sup>. La similitude des potentiels auxquels apparaissent les pics A1, A2, C1, et C2 sur les voltampérogrammes obtenus à une CPE et SMCPE montre que l'analyse est effectuée sur les mêmes espèces du cuivre, c'est à dire sur le cuivre(II) libre à l'interface.

L'analyse par voltampérométrie cyclique met également en évidence la présence de cuivre(II) déjà présent sur le gel de silice incorporé dans l'électrode à pâte de carbone. Les voltampérogrammes cycliques de la figure IV-8 ont été réalisés sur deux électrodes à pâte de carbone respectivement modifiée par une silice sous forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  et une silice sous forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$  (les ligands  $\text{NH}_3$  du cuivre ont été évaporés par chauffage à 200°C sous vide). Le milieu d'analyse est  $\text{NaNO}_3$  0,1 mol  $\text{l}^{-1}$  et  $\text{NH}_3$  0,5 M. Il apparaît que la réponse du cuivre(II) préalablement fixé sur la silice n'est pas aussi bien définie.

Le premier signal de réduction du cuivre(II) en cuivre(I) est un pic lorsque l'accumulation du cuivre se fait dans les conditions *in situ* mais apparaît comme une vague lorsque les espèces du cuivre(II) ont été préalablement adsorbées sur la silice. Pour un même temps de contact, sous agitation, avec la solution (par exemple 30 min.), le courant de pic ne représente plus que 82% de l'intensité initiale et semble avoir atteint une limite. Par comparaison l'analyse sur une SMCPE pour un même temps, donne un courant de pic égal à 104%. La désorption du cuivre déjà fixé sur le gel de silice est plus difficile et sa diffusion vers l'interface est plus lente. Le comportement des silices cuivrées sous la forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  et  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$  sont similaires. Il apparaît, cependant, que le pic d'oxydation du cuivre(0) en cuivre(I) (A2) est beaucoup plus lent à apparaître, ce phénomène est attribué au fait que le  $\text{Cu}^{2+}$  libéré subit une réaction préliminaire : la complexation par l'ammoniac. On remarque que les pics de réduction C2 et d'oxydation A2 sur une SMCPE sont déplacés respectivement vers des potentiels plus négatifs et plus positifs que dans le cas de l'analyse sur une CPE. Walcarius<sup>[34]</sup> attribue ce fait à une possible stabilisation, à l'interface, du cuivre métallique produit lors de la réduction, grâce à la présence de silice. Le déplacement du pic A2 vers des

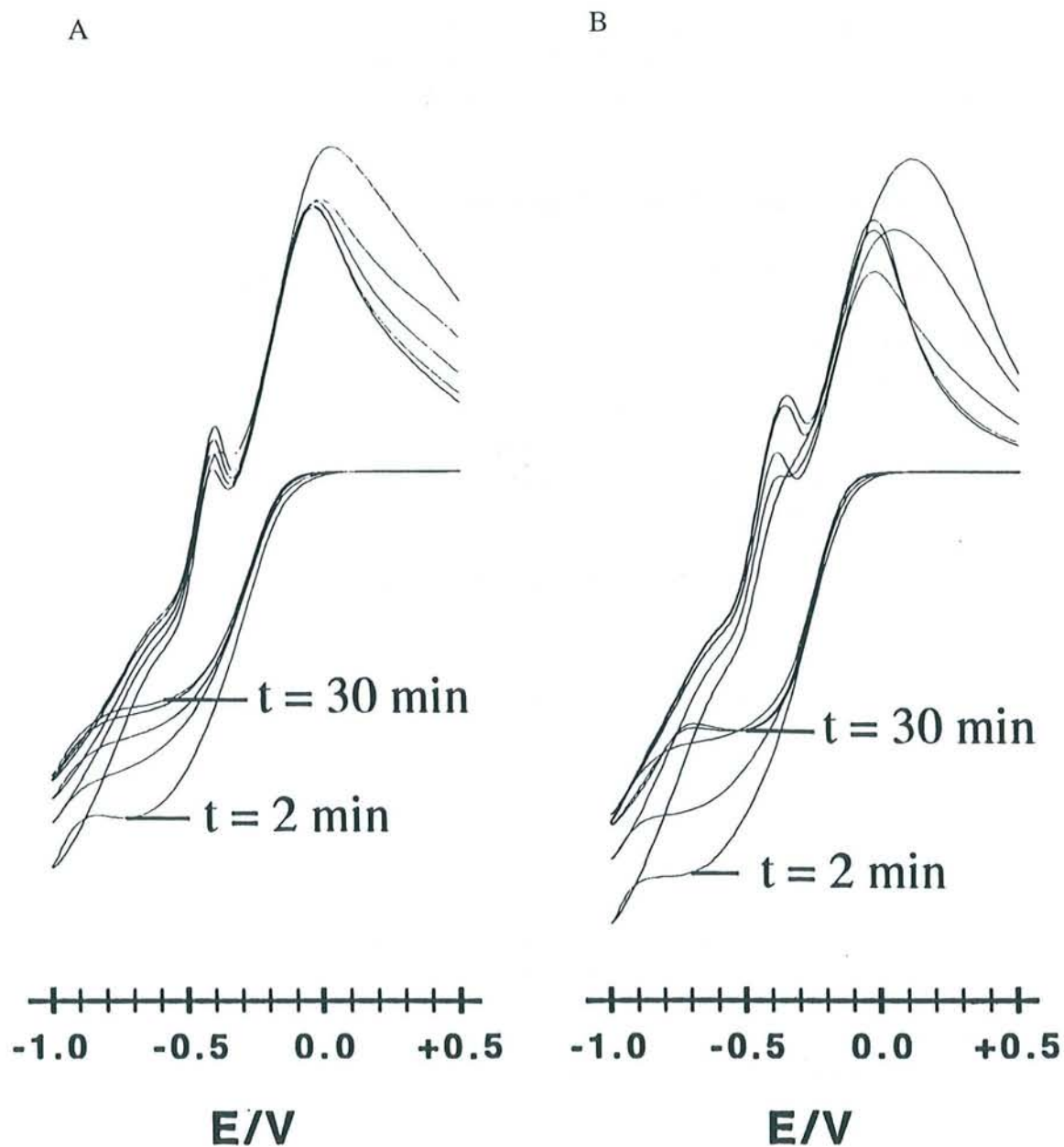


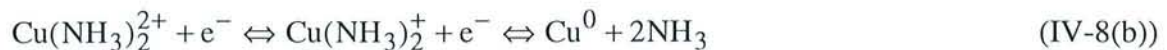
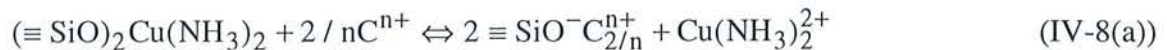
Figure IV-8 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à (A) une électrode à pâte de carbone modifiée par 10 % de gel de silice cuivrée diaminée,  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  et (B) 10 % de gel de silice cuivrée,  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$ , en milieu  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  -  $\text{NH}_3$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Les réponses sont enregistrées après respectivement, 2, 7, 15, 22 et 30 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution. Vitesse de balayage  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

potentiels plus positifs serait lié à une cinétique de réduction d'autant plus lente que la quantité de cuivre(0) accumulé à l'interface électrode -solution est importante. L'oxydation du cuivre métallique se fait, à la fois, sur le carbone mais aussi sur le cuivre métallique<sup>[22]</sup>.

#### 4.1.2 Influence du milieu de détection

L'étude de l'influence de la présence de cations compétiteurs dans le milieu de détection apporte des informations sur la sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre(II) en milieu ammoniacal.

Une série d'expériences est réalisée en plongeant une électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice (électrode SMCPE) dans des milieux comportant le complexe ammoniacal du cuivre(II) et différents cations comme le sodium, le baryum et le calcium. La détection par voltampérométrie cyclique est basée sur l'échange d'ions. Au cours du balayage en potentiel, on réduit le cuivre(II) se trouvant à l'interface électrode - solution. Cette réaction de réduction provoque une consommation du cuivre(II) et afin de combler ce déficit, le cuivre préalablement fixé sur la silice se désorbe. Le déplacement de la réaction IV-8 vers la droite est d'autant plus favorisé que se trouvent, dans le milieu, des cations susceptibles de venir neutraliser la charge négative des groupements silanolate après le départ du  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  (équation IV-8). Ces cations proviennent dans notre cas de l'électrolyte support.



Les voltampérogrammes enregistrés sont semblables à ceux obtenus en absence de cations compétiteurs. Ceci démontre que le cuivre(II) se fixe sur la silice malgré la présence de ces ions en concentration 4 fois supérieure à celle des ions cuivriques. La quantité de cuivre détectée augmente lorsque l'on utilise successivement le nitrate de sodium, calcium et baryum. Le baryum déplace l'équilibre IV-8(a) de manière plus importante que le sodium. La nature du cation présent dans le milieu est d'une grande importance pour la détection des espèces du cuivre adsorbées sur le gel de silice.

Parallèlement, on réalise un ensemble de manipulations menées à l'aide d'une électrode modifiée par un gel de silice cuivré  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  (la teneur en cuivre est égale à 10%). De la même manière, la détection des espèces du cuivre(II) en milieu sodium, calcium et acide est basée sur la désorption par échange d'ions. La figure IV-9 montre l'effet de différents milieux d'analyse sur la réponse voltampérométrique d'une électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice cuivré sous la forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  pour différents temps d'immersion de l'électrode. La quantité de Cu(II) libérée est directement liée à la réaction d'échange d'ions (équation IV-8(a)). Le milieu acide favorise la désorption du cuivre dans des proportions plus importantes que le milieu calcique ou sodique, d'un facteur 45 et 110 respectivement pour des temps d'immersion inférieurs à 5 minutes. La réaction acide - base entre les groupements  $\equiv \text{SiO}^-$  et  $\text{H}^+$  favorise donc le processus de désorption (équation IV-9).



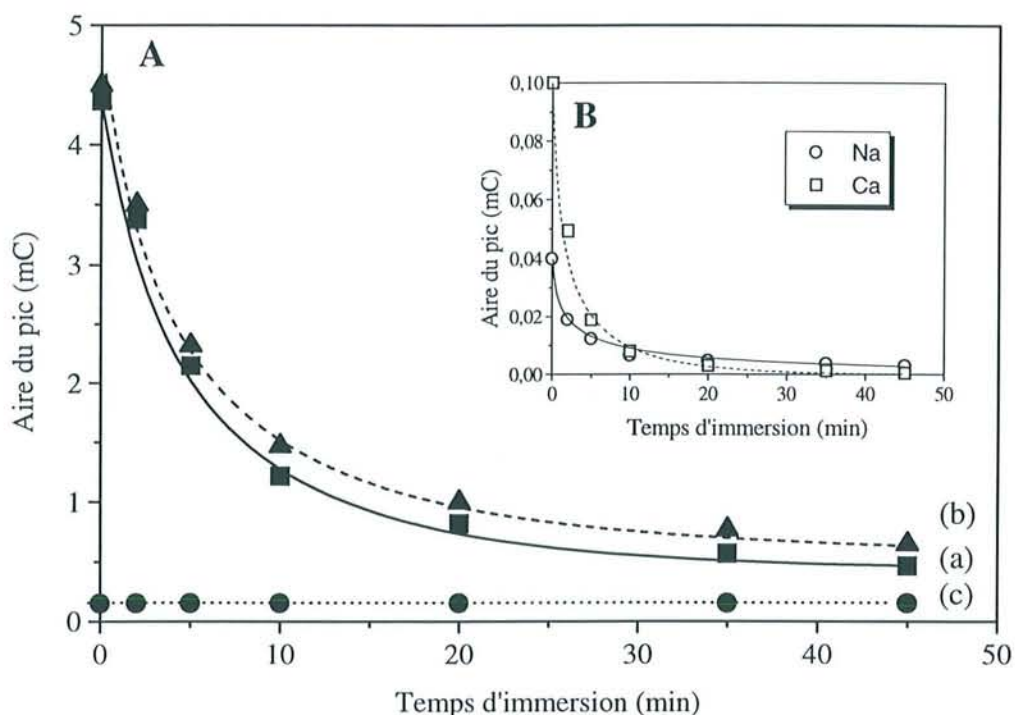


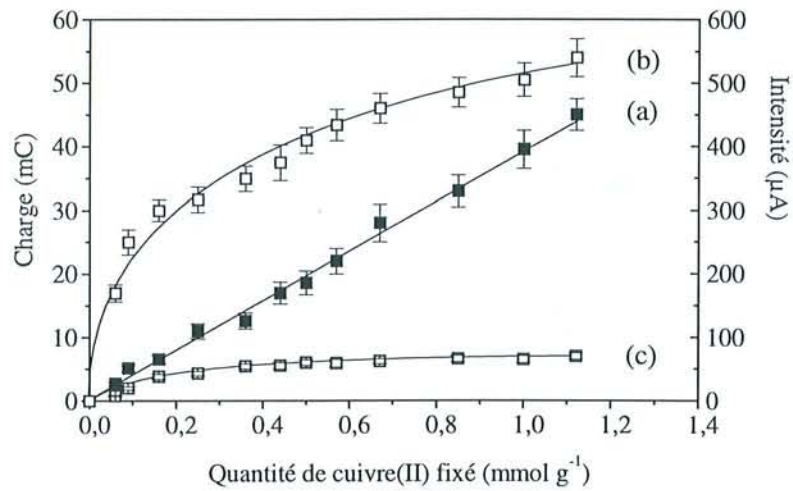
Figure IV-9 : Réponses voltampérométriques d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le gel de silice cuivré ( $(\equiv \text{SiO})_2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ -MCPE) suivant son temps d'immersion (A) (a) en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  (b)  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , par comparaison avec (c) la réponse d'une électrode non modifiée en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . (B) Résultats de la  $(\equiv \text{SiO})_2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ -MCPE obtenus en milieu  $\text{NaNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  (—○—) et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  (—□—).



La présence de cuivre(II) dans le milieu acide n'influence pas la détection, la contribution de ce cuivre apparaît de façon plus importante lorsque les temps d'immersion sont plus longs (supérieurs à 10 minutes). La différence entre les courbes (b) et (c) correspond à la réponse voltampérométrique de la solution de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  introduite dans le milieu acide. Ces résultats sont représentatifs de la cinétique de désorption du cuivre dans ces divers milieux. La décroissance des intensités en fonction du temps d'immersion s'explique par le fait que la fraction du cuivre libérée augmente et qu'une partie de ce cuivre se disperse au sein de la solution. La totalité du cuivre n'est donc pas décelable dans ces conditions.

L'ajout d'ammoniac dans le milieu (à l'exception du milieu acide) favorise, dans chacun des cas, la désorption en déplaçant un peu plus l'équilibre par la stabilisation du cuivre libéré par sa complexation (équation IV-10).

A



B

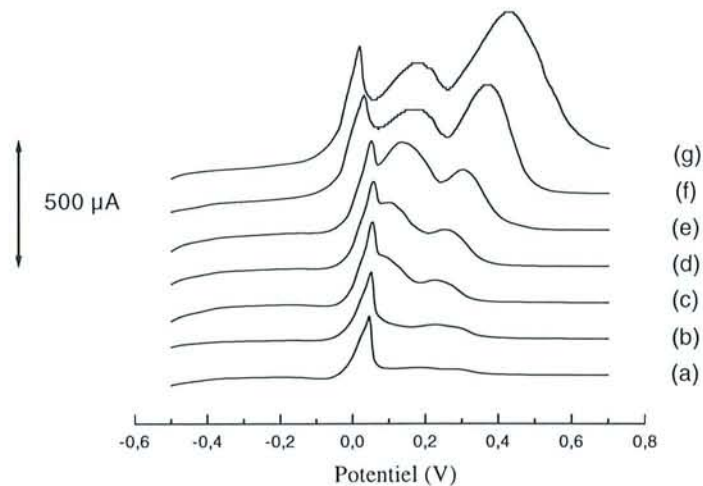
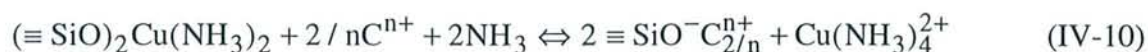


Figure IV-10 : Relation entre la réponse voltampérométrique d'une électrode à silice cuivrée incorporée ( $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$ -MCPE) et la quantité de cuivre(II) fixé. (A) Evolution des aires de pics obtenus par (a) « anodic stripping » après une électrolyse en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ , et des intensités de pics enregistrés en voltampérométrie cyclique (b) après immersion de l'électrode en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  et (c) en milieu  $\text{NaNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  en fonction de la teneur en cuivre du gel de silice incorporé.. (B) Voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie linéaire en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  après une électrolyse de 15 minutes à  $-0,5\text{V}$  pour des gels de silice contenant (a) 0,06, (b) 0,09, (c) 0,25, (d) 0,36, (e) 0,5, (f) 0,67 et (g) 1,12  $\text{mmol g}^{-1}$  de cuivre(II).



La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus à une SMCPE révèle que le cuivre est sélectivement adsorbé sur la silice et que son affinité pour le matériau est supérieure à celle du sodium, du calcium ou encore du baryum. L'ordre d'affinité obtenu est le suivant :  $\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ . Le milieu acide est le mieux adapté pour l'analyse des ions cuivriques fixés sur la silice.

Considérant ce résultat, regardons maintenant comment évoluent les réponses électrochimiques en fonction de la concentration initiale en cuivre(II) et de la méthode utilisée. La figure IV-10 compare les réponses d'une électrode modifiée par le gel de silice cuivré (( $\equiv \text{SiO}$ )<sub>2</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-MCPE) contenant différentes quantités de cuivre adsorbé sur la silice) obtenues par plusieurs modes de détection : la voltampérométrie linéaire après électrolyse à - 0,5V en milieu HNO<sub>3</sub>, la voltampérométrie cyclique en milieu HNO<sub>3</sub> et la voltampérométrie cyclique en milieu NH<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>. Il apparaît que l'analyse par voltampérométrie cyclique en milieu acide ou sodique n'est pas satisfaisante pour la quantification du cuivre fixé sur la silice. Il n'y a pas d'évolution linéaire entre le courant de pic de réduction de Cu<sup>2+</sup> et la quantité de cuivre présent sur l'électrode. Les intensités mesurées augmentent rapidement pour les faibles concentrations en cuivre, l'aire du pic évolue de 34% lorsque la concentration en cuivre sur la silice passe de 0,37 mmol g<sup>-1</sup> à 0,75 mmol g<sup>-1</sup>. En augmentant encore la teneur de la silice d'un facteur 2 (1,12 mmol g<sup>-1</sup>), l'aire du pic ne progresse que de 15%. L'évolution est beaucoup moins importante en milieu NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>. La détection par voltampérométrie linéaire après électrolyse donne un meilleur coefficient de corrélation : il existe une relation linéaire entre l'aire des pics d'oxydation du Cu<sup>0</sup> mesurée et la quantité de cuivre adsorbée sur la silice. Les voltampérogrammes enregistrés par cette technique sont montrés à la figure IV-10(B). L'oxydation du cuivre(0) se produit à un potentiel proche de zéro. Lorsque la quantité de cuivre métallique augmente, le premier pic anodique atteint rapidement un maximum alors qu'apparaissent deux nouveaux pics à des potentiels plus positifs. Cela suggère l'existence de cuivre d'activités électrochimiques différentes pouvant s'expliquer par l'hétérogénéité de surface de l'électrode<sup>[35]</sup>. La valeur de l'intégration de l'ensemble de ces pics varie linéairement avec la teneur de la silice en cuivre(II).

En conclusion, la voltampérométrie cyclique permet de suivre semi - quantitativement le processus d'adsorption - désorption (l'intensité des pics n'étant pas reliée linéairement à la quantité d'espèces du cuivre(II) à la surface de la silice). Cette technique est cependant bien adaptée pour le tracé d'isothermes d'adsorption pour une concentration en ammoniac donnée. Elle met en évidence, dans des conditions *in situ*, la sélectivité de l'accumulation du cuivre(II) sur la silice en milieu NH<sub>3</sub> et son interaction forte avec les groupements silanol. L'analyse devient quantitative lorsque la détection a lieu après une étape de complète désorption du cuivre(II), pour laquelle le milieu acide est bien adapté. L'évolution de l'intensité des pics obtenus par voltampérométrie linéaire après une étape préliminaire d'électrolyse est linéairement liée à la quantité de cuivre adsorbé.

Dans la suite de ce travail nous exploiterons ces résultats pour montrer l'aptitude des électrodes à pâte de carbone à silice incorporée à être un capteur ampérométrique du cuivre(II) en milieu ammoniacal. On privilégie la détection par voltampérométrie « ondes carrées » suivant le schéma de « accumulation - détection en milieu  $\text{HNO}_3$  » permettant une analyse de plus faibles quantités de cuivre<sup>[22]</sup>. Les concentrations en cuivre(II) seront telles que la quantité de cuivre fixé est suffisamment faible pour que les voltampérogrammes obtenus en analyse par redissolution anodique ne présentent qu'un seul pic d'oxydation.

## 4.2 Analyse quantitative par voltampérométrie « onde carrée »

Ce mode de détection préconise l'accumulation du cuivre à la SMCPE en milieu ammoniacal en circuit ouvert et l'analyse voltampérométrique en milieu acide nitrique  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ . La deuxième étape est encore optimisée en réalisant, pendant la désorption, une électrolyse réduisant le cuivre(II) libéré en cuivre métallique. Une description plus complète de ce mode d'analyse est donnée en annexe 2. L'influence des nombreux paramètres expérimentaux sur la sensibilité de détection (temps de préconcentration, potentiel et temps d'électrolyse, milieu d'analyse, composition de la pâte de carbone...) a été réalisée par Walcarius<sup>[34]</sup>. Les conditions retenues pour cette étude sont les suivantes :

temps de préconcentration :	2 minutes
temps d'électrolyse :	1 minute
potentiel d'électrolyse :	- 0,5 V
concentration initiale de $\text{NH}_3$ :	0,5 M
milieu d'analyse :	$\text{HNO}_3$ 0,2 M

La figure IV-11 montre les résultats de l'analyse, suivant ce mode de détection, de l'accumulation du cuivre(II) à une SMCPE, à partir de solutions de concentrations croissantes en ions cuivriques, comprises entre  $10^{-8}$  à  $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ <sup>[34]</sup>. L'intensité des pics est linéairement reliée à la concentration de cuivre(II) accumulé à l'électrode. La limite de détection du cuivre(II), dans ces conditions (suivant les paramètres de détection préalablement définis et un milieu de préconcentration de très faible force ionique), est estimée à  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  en Cu(II). Les électrodes à silice incorporée et l'analyse suivant le schéma « préconcentration en milieu  $\text{NH}_3$  - détection voltampérométrique « ondes carrées » après complète désorption du cuivre fixé » sont bien adaptées pour la mesure de très faibles concentrations en cuivre(II).

Après chaque mesure, la surface de l'électrode modifiée par le gel de silice est facilement et rapidement régénérée, en milieu acide, grâce à la réaction acide - base très favorable entre les groupements silanolate et les protons. Des tests de reproductibilité ont montré qu'il est possible de réaliser, avec une même surface, entre 25 et 30 mesures (préconcentration - analyse voltampérométrique - régénération) sans que l'intensité du pic obtenu, pour une même concentration en cuivre(II), ne soit affectée. Comparativement, la

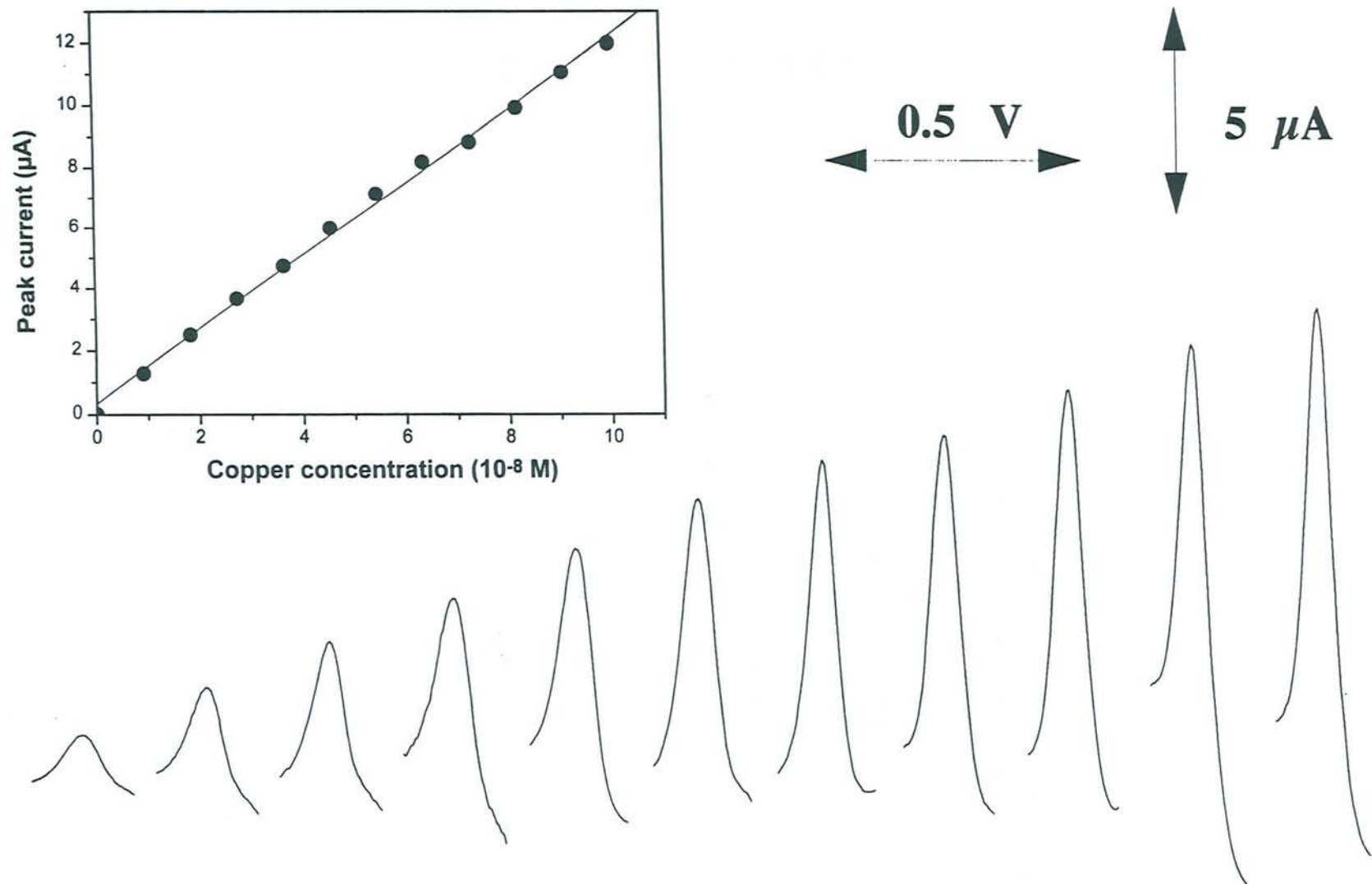


Figure IV-11 : Réponses voltampérométriques obtenues suivant le schéma « préconcentration - détection par voltampérométrie « onde carrée » en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  » d'une électrode à silice incorporée (SMCPE) en fonction de la concentration initiale du cuivre(II) en milieu ammoniacal. Relation entre l'intensité de pic et la quantité d'espèces cuivriques accumulées à l'électrode.

régénération d'une électrode à zéolithe incorporée nécessite soit un nouveau conditionnement de la zéolithe par une réaction d'échange d'ions soit le renouvellement mécanique de la surface de l'électrode<sup>[30]</sup> après chaque expérience.

Examinons le comportement de ce type d'électrode en fonction de la nature de la silice incorporée.

#### 4.2.1 Influence de la nature de la silice

On incorpore, dans la pâte de carbone, différentes silices. Elles se caractérisent par des surfaces spécifiques, des tailles de pores et un nombre total de groupements silanol différent. Ces silices sont le gel de silice Kieselgel 60, la silice de Stöber, l'Aérosil 200 (Degussa) et une silice mésoporeuse MCM-41 (c§ II-1). Le tableau IV-4 reporte les caractéristiques principales de ces silices, leur taux maximum respectif de cuivrage (c§ IV.3.1.5), et l'intensité des pics après préconcentration de 5 minutes dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-5}$  M,  $\text{NH}_3$  0,5 M et analyse par voltampérométrie « ondes carrées ».

La comparaison de la teneur maximale en cuivre de chacune de ces silices avec leur réponse voltampérométrique respective montre que la quantité de cuivre(II) accumulée à l'électrode dépend du nombre total de groupements silanol mais également de la vitesse de diffusion de ces espèces à travers leur structure poreuse. La réponse voltampérométrique de la silice mésoporeuse MCM-41 est inférieure à celle du gel de silice alors que la quantité de cuivre fixé au maximum est 2,3 fois supérieure. Ceci s'explique par le fait que la silice MCM-41 est composée de tubes réguliers de dimensions constantes et que le temps d'électrolyse nécessaire à la complète désorption du cuivre(II) préalablement accumulé à l'intérieur de ces tubes doit être plus long. Par comparaison, l'Aérosil 200, qui possède une plus faible capacité à fixer le cuivre ( $4,7 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\equiv\text{SiOH}$  comparés à  $8,5 \text{ mmol g}^{-1}$  pour la MCM-41) donne un courant de pic similaire. Quant à la silice de Stöber, deux effets sont responsables de sa très faible réponse électrochimique : sa faible capacité à fixer le cuivre en relation avec sa propriété de tamis moléculaire et la faible vitesse de diffusion du cuivre fixé dans sa structure microporeuse. La limite de détection pour les silices Kieselgel, MCM-41, Aérosil 200 est égale à  $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$  alors que pour la silice de Stöber, elle est repoussée à  $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ .

L'incorporation dans l'électrode de différents échantillons de silices aux propriétés physico-chimiques différentes (porosité, nombre de groupements silanol...) démontre que leur capacité à fixer du cuivre n'est pas le seul facteur influençant la sensibilité de la méthode. Il apparaît nécessaire que la vitesse de diffusion des espèces dans la structure siliceuse soit grande. Le matériau inséré dans les électrodes doit posséder, à la fois, une forte capacité à fixer l'espèce souhaitée et de larges pores pour que sa réponse électrochimique soit la plus sensible.

En conclusion, l'utilisation d'électrodes à pâte de carbone modifiée par de la silice et l'analyse voltampérométrique « ondes carrées » en milieu  $\text{HNO}_3$  après une étape d'accumulation en milieu  $\text{NH}_3$  sont bien adaptées pour le dosage de traces de cuivre(II). Cependant la nature de la silice incorporée dans l'électrode influence la sensibilité de la mesure, la vitesse de diffusion des espèces est imposée par sa structure. Le gel de silice est choisi pour la suite de cette étude, il réalise le compromis entre une capacité à fixer le cuivre assez importante ( $0,85 \text{ mmol g}^{-1}$ ) et une large ouverture des pores (6 nm). Cette technique et son mode de détection permet d'envisager les électrodes à pâte de carbone comme des capteurs.

Tableau IV-4 : Caractéristiques physico - chimiques et chimiques de différentes silices incorporées dans une électrode à pâte de carbone. Comparaison avec la réponse voltampérométrique « ondes carrées » de leur SMCPE respective.

Matériaux	Surface spécifique <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Taille moyenne des pores (nm)	Concentration des silanol <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Quantité de cuivre(II) fixé <sup>c</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Intensité du signal voltampérométrique <sup>d</sup> (μA)
gel de silice (Kieselgel 60)	425 <sup>a1</sup>	6	3,8	0,85	55
Aerosil 200	200 <sup>a1</sup>	10	4,7 <sup>e</sup>	0,68	49
MCM - 41	1050 <sup>a1</sup>	2,9	8,5 <sup>f</sup>	1,96	48
Silice de Stöber	4 <sup>a2</sup>	0,3	5,2	0,08	2,5

<sup>a</sup> mesure BET, isotherme d'adsorption à l'azote (a1) et au krypton (a2)

<sup>a2</sup> valeur ne tenant pas compte de la microporosité du matériau

<sup>b</sup> mesure thermogravimétrique, donnée en fonction de la masse sèche du solide

<sup>c</sup> valeurs obtenues à partir d'expérience en réacteur fermé (cf. paragraphe IV-2.1.5)

<sup>d</sup> Résultats voltampérométriques à une SMCPE, après 2 min. de préconcentration dans une solution de Cu(II) 10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 0,5 mol l<sup>-1</sup> et 1 min. d'électrolyse en milieu HNO<sub>3</sub> 0,2 mol l<sup>-1</sup>

<sup>e</sup> nombre moyen de groupements silanol estimé après ouverture, en solution, des ponts siloxane

<sup>f</sup> Détermination par <sup>29</sup>Si NMR

Pour confirmer les performances du capteur, il est nécessaire de vérifier l'adsorption sélective du cuivre en mesurant l'influence de la présence de différentes espèces (cations, ligands...) dans le milieu de préconcentration.

#### 4.2.2 Sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre(II)

Pour vérifier la validité du capteur pour le dosage sélectif de traces de cuivre(II), il est nécessaire de vérifier l'influence de la présence d'interférents cationiques dans le milieu d'accumulation. Ces espèces peuvent montrer une affinité assez importante pour la surface de la silice, limitant ou empêchant la fixation du cuivre(II), et/ou posséder un signal électrochimique dans le domaine de potentiel étudié (de 0,7 V à -0,5 V). On introduit dans la solution de Cu(II)  $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 0,5 mol l<sup>-1</sup> des concentrations croissantes de cations alcalins, alcalino - terreux et métalliques. On étudie également l'influence de la présence de ligands forts de Cu<sup>2+</sup> dans ce même milieu de préconcentration. Les analyses sont réalisées après 2 minutes d'accumulation dans ces différents milieux.

##### 4.2.2.1 Influence des cations alcalins et alcalino - terreux

Dans le milieu de préconcentration (Cu(II)  $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 0,5 mol l<sup>-1</sup>), on introduit respectivement NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, CsCl et NBu<sub>4</sub>Br à des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et 1 mol l<sup>-1</sup>. Ces cations monovalents, non électroactifs, sont susceptibles d'entrer en compétition avec le cuivre(II) par leur interaction avec les groupements silanol du gel de silice. La réponse voltampérométrique, résultant de la compétition de ces cations vis-à-vis du cuivre(II), est illustrée figure IV-12. Quelles que soient la concentration et la nature du cation introduit, on observe toujours un signal voltampérométrique du cuivre qui diminue à partir d'une concentration en espèces interférentes de  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>. Ces résultats montrent, cependant, qu'un excès d'un facteur  $10^5$  en concentration des divers cations par rapport à la concentration initiale des ions cuivriques, divise seulement l'intensité du pic par un facteur 2. Cet effet est applicable au déplacement de la réaction par effet de masse (équation IV-11). La force de la liaison entre ces différents cations et les groupements silanolate est donnée comme beaucoup plus faible que celle entre le Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> et les groupements ≡SiO<sup>-</sup> [8].

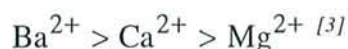


On remarque que pour une concentration en cations supérieure à  $5 \cdot 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> (soit un facteur 5000 par rapport à la concentration initiale en Cu<sup>2+</sup>) l'effet sur la fixation du cuivre(II) dépend de leur nature. Il apparaît que l'influence sur la diminution de l'intensité des pics est plus intense pour des cations hydratés de petites tailles. Ce phénomène indique que l'accumulation à circuit ouvert est contrôlé par la cinétique.

L'influence de cations divalents (calcium, baryum et magnésium) sur la réponse électrochimique du cuivre commence pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>



(figure IV-12). L'effet observé est plus important que celui des cations monovalents précédemment étudiés. L'intensité du pic du cuivre est diminuée de 55%, en moyenne, pour les cations divalents et 32% pour les monovalents (la concentration en cations est égale à  $10^{-1}$  mol  $l^{-1}$ ). La répartition des courbes décrivant respectivement l'influence du magnésium, calcium et baryum sur l'accumulation du cuivre(II) sur la silice, respecte l'affinité de ces différents ions pour la surface de la silice.



On remarquera que le magnésium, introduit à des concentrations supérieures à  $10^{-5}$  mol  $l^{-1}$  se trouve en majorité sous la forme  $Mg(OH)_2$  précipitée ( $pK_s = 11$ <sup>[36]</sup>) contrairement aux autres cations, calcium ( $pK_s = 5,3$ <sup>[36]</sup>) et baryum ( $pK_s = 2,3$ <sup>[36]</sup>) solubles dans toute la gamme de concentrations examinées (concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-1}$  mol  $l^{-1}$ ).

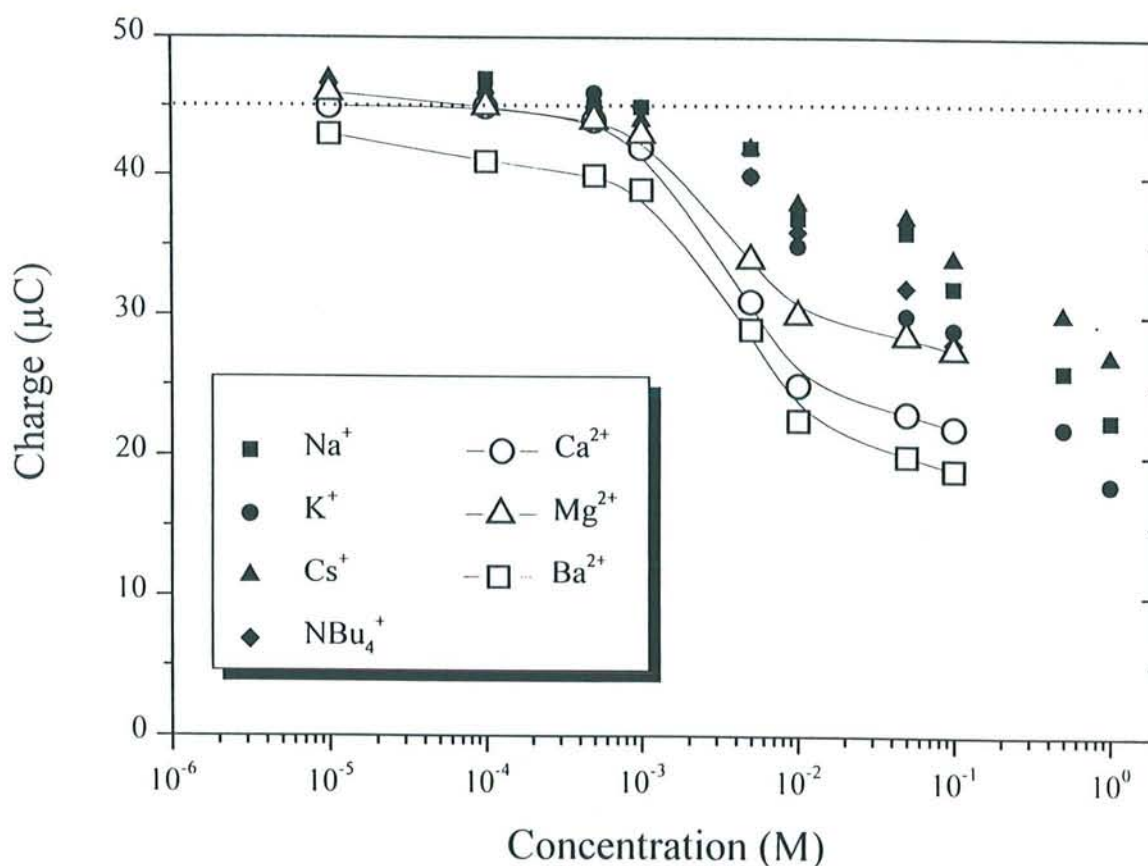


Figure IV-12 : Influence de la présence de cations alcalins et alcalino-terreux sur la réponse électrochimique du Cu(II) accumulé à une SMCPE. L'analyse par voltampérométrie « ondes carrées » est effectuée en milieu  $HNO_3$  0,2 mol  $l^{-1}$  après 1 minute d'électrolyse à -0,5 V.

#### 4.2.2.2 Influence des « métaux de transition »

Les ions susceptibles d'influencer de manière plus significative l'adsorption du cuivre(II) sur la silice sont les cations métalliques solubles aux pH élevés, complexés ou non par l'ammoniac. Ces cations métalliques peuvent interférer sur la fixation du cuivre en s'adsorbant sur la surface de la silice, entraînant ainsi la diminution ou la disparition de cuivre(II) accumulé à l'électrode. Ils peuvent également présenter un signal voltampérométrique à un potentiel proche de celui du cuivre(II). Nous avons étudié les effets de la présence dans le milieu de préconcentration des cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  pour des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  mol  $\text{l}^{-1}$ . Les voltampérogrammes révèlent que le signal du cuivre(II) n'est absolument pas affecté par la présence de ces différents cations dans cette gamme de concentrations. Seuls les cations  $\text{Ag(I)}$  et  $\text{Hg(II)}$  donnent une réponse voltampérométrique dans la gamme de potentiel - 0,5 V à 0,7 V, leurs signaux, apparaissant au même potentiel de 0,2 V, mais sont suffisamment éloignés de celui du cuivre(II) ( $E = 0,0$  V) pour ne pas gêner sa détection. L'intensité du pic d'oxydation du cuivre(0) n'est pas affectée par la présence respective de ces deux cations dans le milieu de préconcentration. Cependant, la possibilité d'une fixation compétitive des cations métalliques vis-à-vis de l'adsorption des ions cuivriques sur le gel de silice, lorsqu'ils sont ajoutés en concentration plus importante (concentration supérieure à  $10^{-4}$  mol  $\text{l}^{-1}$ ) dans le milieu d'accumulation, n'a pu être vérifiée en raison de leur précipitation sous forme d'hydroxyde métallique.

#### 4.2.2.3 Influence des ligands

La fixation du cuivre nécessite la présence d'une base, le plus souvent appartenant à la famille des composés aminés<sup>[2, 9, 10, 19]</sup>, il est donc important de vérifier l'influence de la fixation des cations métalliques en présence de ces différentes espèces aminées qui sont, pour la plupart, des complexants du cuivre(II). Ces premiers essais ont été réalisés avec des complexants forts du cuivre, comme l'éthanolamine, l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA).

La présence de ces agents complexants crée une diminution de la réponse électrochimique du cuivre(II), comme le montre la figure IV-13. Cependant, plusieurs cas sont à considérer, dépendant de la possibilité ou non de détruire (même partiellement) le complexe cuivre - composé aminé et de permettre la fixation du cuivre(II) sur la surface de la silice. L'adsorption du cuivre(II) sur la silice a lieu en même temps que la dissociation du complexe cuivre - ammoniac. En effet, le cuivre est au maximum tétra-coordiné, la fixation sur deux groupements silanolate nécessite la perte de deux molécules d'ammoniac (équation IV-3). La stabilité du complexe formé en solution est un paramètre important, gouvernant la quantité de cations métalliques adsorbée sur la silice, comme l'ont montré Smith<sup>[2]</sup> et plus tard Guyon<sup>[23]</sup>. La présence d'EDTA, dans le milieu, fait disparaître complètement le signal voltampérométrique des espèces du cuivre(II). L'accumulation du cation métallique sur les groupements silanol du gel de silice devient impossible, la stabilité du complexe ( $\log\beta_1 = 18,8^{[37]}$ ) et surtout sa charge négative ( $\text{CuY}^{2-}$ ) empêche sa fixation sur le gel de silice. La présence ou non d'ammoniac ( $\text{pK}_a = 12^{[38]}$ ) ne permet pas la fixation du cuivre(II) en raison de la force du complexe  $\text{Cu(II) - EDTA}$  (figure IV-13 (b)).

La détection électrochimique à une SMCPE, en milieu éthanolamine (agent complexant fort du cuivre(II),  $\log\beta_2 = 20^{[23]}$ ) fait apparaître un signal ampérométrique du cuivre plus faible que celui obtenu en milieu ammoniacal. Un excès de base d'un facteur  $10^4$  en concentration par rapport à la concentration initiale du cuivre (concentration égale à  $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>) est nécessaire pour réduire de moitié le signal du cuivre. Cependant, l'éthanolamine est connue pour ioniser la silice (taux d'ionisation égal à 0,9 mmol g<sup>-1</sup> de groupements  $\equiv \text{SiO}^-$  formés) de manière comparable à l'ammoniac (1 mmol g<sup>-1</sup> de  $\equiv \text{SiO}^-$  formés), la diminution de la quantité de cuivre fixée est donc uniquement due à la stabilité du complexe formé entre l'ion cuivrique et l'éthanolamine. La possibilité de fixer quand même une petite quantité de  $\text{Cu}^{2+}$ , comparativement au milieu EDTA, s'explique par la structure du complexe cuivre - éthanolamine. Le cuivre est fixé à deux molécules d'éthanolamine et deux groupements hydroxyle<sup>[7]</sup>. Ces derniers sont plus facilement remplacés par deux groupements silanolate de la silice, permettant ainsi l'accumulation du cuivre à sa surface. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Guyon<sup>[23]</sup>. Plus le cation est fortement complexé en solution, moins il aura la possibilité de venir se fixer sur la surface de la silice.

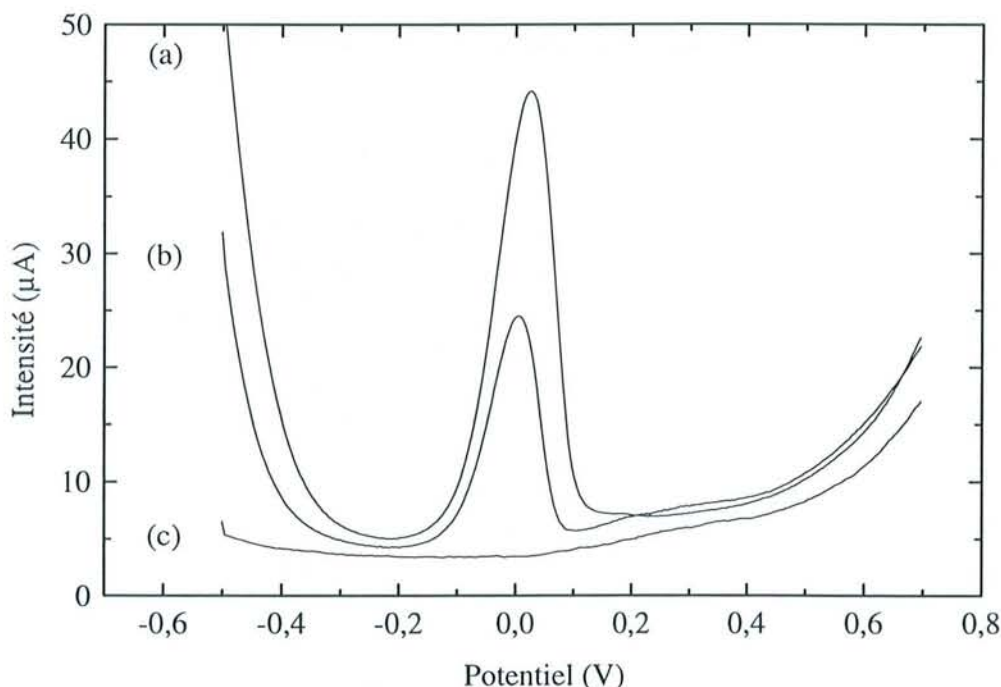


Figure IV-13 : Influence de la présence de ligands tels que l'éthanolamine et l'EDTA sur la réponse voltampérométrique du cuivre accumulé à une électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice. Expériences de préconcentration pendant 2 minutes en milieu  $\text{NH}_3$  0,1 mol l<sup>-1</sup> dans une solution contenant  $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup> de Cu(II) (a) seul, (b) avec 0,1 mol l<sup>-1</sup> d'éthanolamine et (c) avec  $2 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> d'EDTA. L'analyse par voltampérométrie « ondes carrées » est effectuée en milieu  $\text{HNO}_3$  0,2 mol l<sup>-1</sup> après 1 minute d'électrolyse à -0,5 V.

En conclusion, les électrodes à silice incorporée sont des capteurs ampérométriques du cuivre(II) en milieu ammoniacal en raison de sa fixation sélective sur la silice. L'analyse n'est pas influencée par la présence de cations métalliques de transition dans la gamme de concentration où ces derniers sont solubles au pH égal à 11,5. La présence de cations alcalins et alcalino terreux ne perturbe pas de façon significative l'adsorption et la détection de Cu(II). Aucun effet important n'est visible pour une force ionique inférieure à  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  et seulement une diminution par un facteur 2 de l'intensité du pic de l'espèce cuivrique est observée pour des concentrations en ions égales à  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  (concentration rencontrée dans les milieux eau de mer). Seuls, des composés aminés ou complexants peuvent interférer sur la fixation du cuivre(II) sur la silice en empêchant ou en réduisant son adsorption, en relation avec la stabilité du complexe formé entre ce même cation et l'espèce aminée considérée. Finalement, le milieu ammoniacal est un milieu complexant permettant de rendre soluble le cuivre(II) dans une gamme de pH plus étendue avec une constante de complexation suffisamment faible pour ne pas gêner son adsorption sur les groupements silanol.

### 4.3 Application aux milieux naturels synthétiques

Rappelons que la limite de détection suivant le schéma d'analyse « préconcentration - détection voltampérométrique est estimée, dans nos conditions (temps de préconcentration 2 minutes, milieu d'analyse  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  après une électrolyse à  $-0,5 \text{ V}$  pendant 1 minute), à  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ . Pour augmenter encore la sensibilité de la méthode, on augmente le temps de préconcentration à 5 minutes (limite de détection  $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Ce capteur ampérométrique (SMCPE) est, en premier lieu, testé sur des milieux naturels recomposés. Ces milieux présentent l'avantage d'être de composition parfaitement connue. Deux eaux synthétiques<sup>[39]</sup> sont ainsi analysées en comparaison avec l'eau pure : une eau souterraine et une eau de mer dont les compositions respectives sont regroupées dans le tableau IV-5.

La figure IV-14 illustre les réponses électrochimiques obtenues au moyen d'une électrode à pâte de carbone modifiées par le gel de silice dans ces trois milieux (eaux désionisée, eau souterraine et eau de mer synthétiques), en fonction d'ajouts dosés du cuivre(II). Les réponses observées en milieu eau désionisée et souterraine synthétique sont semblables, une diminution de seulement 7% est remarquée sur la hauteur des pics obtenues en milieu eau souterraine comparativement avec l'eau pure. Par contre, la forte salinité du milieu eau de mer influence de manière plus significative les performances du capteur. On observe une diminution des pics de détection du Cu(II) de 40% par rapport à ceux obtenus en milieu eau pure. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites lorsque le milieu est fortement concentré en électrolyte (cf. IV-4.2.2). La limite de détection est estimée, dans ce milieu de force ionique égale à  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  à  $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$  (pour un rapport signal/bruit égal à 3).

Tableau IV-5 : Composition typique d'une eau souterraine et d'une eau de mer synthétiques<sup>[39]</sup>

eau de mer		eau souterraine	
sels	concentration (g l <sup>-1</sup> )	cations	concentration (mmol l <sup>-1</sup> )
NaCl	23,48	Na <sup>+</sup>	1,83
MgSO <sub>4</sub>	4,98	Ca <sup>2+</sup>	0,94
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,92	Mg <sup>2+</sup>	0,31
CaCl <sub>2</sub>	1,10	K <sup>+</sup>	0,13
KCl	0,66	Cl <sup>-</sup>	2,62
NaHCO <sub>3</sub>	0,19	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,64
KBr	0,10	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,08
		F <sup>-</sup>	0,04

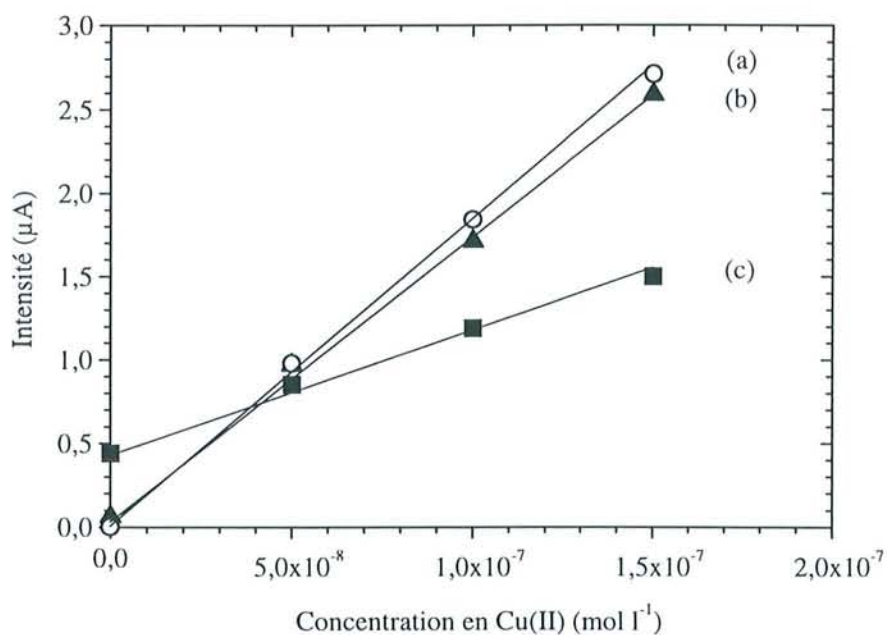


Figure IV-14 : Dépendance des courants de pics de Cu(II) accumulés à une SMCPE obtenus en voltampérométrie « ondes carrées », par additions successives de Cu(II)  $5 \cdot 10^{-8}$  mol l<sup>-1</sup>, en fonction du milieu de préconcentration : (a) eau pure, (b) eau souterraine synthétique, (c) eau de mer synthétique. Préconcentration durant 5 minutes en milieu NH<sub>3</sub> 0,5 mol l<sup>-1</sup>. Voltampérogrammes obtenus en milieu HNO<sub>3</sub> 0,2 mol l<sup>-1</sup> après une électrolyse (1 minute) à -0,5 V.

Ce résultat confirme cependant la bonne performance d'un tel capteur ampérométrique du cuivre malgré la présence importante d'ions en solution et s'explique par la sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre(II) et la force de la liaison  $\equiv \text{SiO} - \text{Cu}$ . La gamme de concentrations dans laquelle la réponse du cuivre(II) n'est pas gênée par la présence de cations est plus importante que lors d'une détection voltampérométrique par échange d'ions <sup>[30, 40]</sup>. On observe que le courant, en milieu eau de mer synthétique, n'est pas nul avant l'addition d'une première quantité de cuivre(II) dans le milieu. Ceci s'explique par la présence résiduelle de traces de cuivre(II) dans les produits chimiques qui composent cette eau de mer.

## 5. Conclusion

La quantité de cuivre fixée sur la silice en milieu ammoniacal dépend de la concentration initiale en ions cuivriques, de la concentration en ammoniac (en relation le degré d'ionisation des groupements silanol de la silice) mais surtout de la nature de la silice (nombre total de groupements silanol, structure du matériau). La capacité maximale estimée de fixation du cuivre(II) sur silice correspond en moyenne à 20% du nombre théorique des groupements silanol. Les techniques de dosage ou d'analyse du solide rendent compte de cette adsorption, mais nécessitent la séparation du solide de sa solution d'équilibre.

Les mesures d'impédance hautes fréquences en mode dynamique sont bien adaptées pour suivre l'adsorption du cation métallique sur la silice dans des conditions *in situ*. La chute des paramètres diélectriques lors du passage de la solution contenant les ions cuivriques sur la colonne de silice préalablement ionisée par une solution d'ammoniac démontre sans ambiguïté la nature covalente de la liaison entre les groupements silanolate et le complexe du cuivre(II). Ces faibles valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  montrent le caractère plutôt isolant du nouveau matériau. La diélectricité appliquée au système silice - solution de cuivre ammoniacal fait la distinction entre ces différentes formes de silice :  $\equiv \text{SiOH}$ ,  $\equiv \text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ ,  $(\equiv \text{SiO})_2 \text{Cu}$ ,  $(\equiv \text{SiO})_2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ .

L'insertion de la silice dans des électrodes à pâte de carbone pour l'exploitation de la réactivité de ses groupements silanol précise la grande affinité du cuivre pour la silice. L'étude de l'influence de la présence d'ions compétiteurs est réalisée dans des conditions *in situ* grâce à la détection par voltampérométrie cyclique. Le cuivre se fixe de manière sélective sur la silice, la présence d'autres cations ne gênant pas son interaction avec les groupements silanol. Une confirmation de l'interaction forte du cuivre vis-à-vis de la silice est donnée par les résultats obtenus lors des réactions d'échange d'ions. Le baryum permet la libération d'une plus grande quantité de complexe du cuivre fixé à la silice que les ions sodium pour une même concentration introduite dans le milieu de détection. L'analyse quantitative est seulement possible si on procède à la totale désorption du complexe. L'évolution linéaire de l'intensité des pics en fonction de la quantité de cuivre adsorbée est obtenue en couplant le milieu acide et la voltampérométrie linéaire après une première étape d'électrolyse à 0,5 V.

L'électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice constitue un capteur ampérométrique du cuivre(II) en milieu  $\text{NH}_3$ . L'analyse procède suivant le schéma de « accumulation - détection ». La présence d'autres cations métalliques (dans la gamme de concentration où ces derniers sont solubles au pH égal à 11,5) ne gêne pas la mise en œuvre du capteur, par contre, la présence de cations alcalins, alcalino terreux et de complexants forts du cuivre en solution peuvent contribuer à la diminution de la sensibilité de la détection. L'intensité du signal est divisée seulement par un facteur deux pour une concentration de  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ , comparable à la force ionique des milieux marins. Ce capteur permet de doser des traces de cuivre dans la limite de  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  en milieu peu ionique et  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  pour une force ionique égale à  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  lorsque le temps d'accumulation et d'électrolyse sont respectivement de 2 et 1 minutes.

## 6. Références bibliographiques

- [1] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, 2113
- [2] G.W. Smith, H.W. Jacobson, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 1008
- [3] R.K. Iler, « *The Chemistry of Silica* », Wiley, N.Y., 1979
- [4] H. Tominaga, Y. Ono, T. Keii, *J. Catal.*, 40, 1975, 197
- [5] G. Martini, L. Burlamacchi, *J. Phys. Chem.*, 83, 1979, 2505
- [6] G. Martini, V. Bassetti, *J. Phys. Chem.*, 83, 1979, 2511
- [7] F. Guyon, J. Desbarres, R. Rosset, *Anal. Chim. Acta*, 170, 1985, 311
- [8] Y.J. Park, K.-H. Jung, K.K. Park, T.Y. Eom, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 160, 1993, 324
- [9] Y.J. Park, K.-H. Jung, K.K. Park, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 171, 1995, 205
- [10] Y.J. Park, K.-H. Jung, K.K. Park, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 172, 1995, 447
- [11] K. Unger, F. Vydra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 83, 1968, 1075
- [12] S. Ikoma, S. Takano, H. Yokoi, *J. Non-Cryst. Solids*, 113, 1989, 130
- [13] M. Shimokawabe, N. Takezawa, H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, 2, 1982, 379
- [14] T. Ichikawa, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, 75(6), 1981, 2485
- [15] G.W. Smith, H.W. Howard, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 1008
- [16] M. Che, O. Clause, L. Bonneviot, *Proc. 9<sup>th</sup> Inst. Congr. Catal. Calgary*, 4, 1988, 1750
- [17] L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau, H. Dexpert, *Catalysis Today*, 6, 1989, 39
- [18] O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 4709
- [19] F. Vydra, V. Markova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, 1319
- [20] A.C.M. Bourg, P.W. Schindler, *Chimica*, 325(5), 1978, 166
- [21] O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, M. Verdaguer, F. Villain, D. Bazin, H. Dexpert, *Journal de Chimie Physique*, 86(7/8), 1989, 1767
- [22] A. Walcarius, J. Bessière, *Analytica Chimica Acta*, 18694, 1998, 1
- [23] F. Guyon, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, 1983
- [24] B. Humbert, *J. Non-Cryst. Solids*, 191, 1995, 29
- [25] N.S. McIntyre, S. Sunder, D.W. Shoesmith, F. W. Stanchell, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18(3), 1981, 714
- [26] K.S. Kim, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 3, 1974, 217
- [27] D.C. Frost, C.A. McDowell, R.L. Tapping, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 6, 1975, 347
- [28] J.V. Petersen, R.E. Dessy, SPIE, *Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors II*, vol. 1368, 1990, 61
- [29] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications* », Wiley, N.Y., 1980
- [30] A. Walcarius, *Electroanalysis*, 8, 1996, 971
- [31] A. Walcarius, L. Lamberts, E.G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 2257
- [32] A. Walcarius, L. Lamberts, E.G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 2267
- [33] A. Walcarius, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 422, 1997, 77
- [34] A. Walcarius, J. Bessière, *Electroanalysis*, 9(9), 1997, 707
- [35] A.T. Hubbard, F.C. Anson, « *Electroanalytical Chemistry* », vol.4, A.J. Bard, Ed. Wiley, N.Y., 1970



- [36] G. Charlot, « Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale », p58, Masson, Paris, 1966
- [37] G. Charlot, « Chimie analytique quantitative, méthodes chimiques et physico chimiques », volume I, p25, Masson, Paris, 1974
- [38] G. Charlot, « Chimie analytique quantitative, méthodes chimiques et physico chimiques », volume I, p22, Masson, Paris, 1974
- [48] A. Dyer, J.K. Abou- Jamous, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 183(2), 1994, 225
- [39] R. Toniolo, G. Bontempelli, G. Schiavon, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 356, 1993, 67
- [40] A. Dyer, J.K. Abou-Jamous, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 183(2), 1994, 225



## *Conclusion et Perspectives*



L'examen du comportement des bases et des ions cuivrique en milieu ammoniacal vis-à-vis des silices apporte une meilleure connaissance du minéral. Ceci contribue à préciser les propriétés des groupements silanol et permet de mieux appréhender les phénomènes se produisant à l'interface solide - liquide. Cette étude apporte également des précisions quant à la nature des interactions existant entre ces espèces et le minéral. Ces résultats permettent une meilleure adaptation du matériau dans le cadre de son utilisation pour le traitement des effluents et pour la mise au point de nouveaux capteurs.

L'application des techniques d'impédance hautes fréquences et de l'électrochimie au moyen d'électrodes à pâte de carbone modifiée par la silice ont permis la caractérisation et le suivi des phénomènes à l'interface solide - solution dans des conditions *in situ* et non destructives.

L'étude de la réactivité des bases vis-à-vis de la silice a montré que le degré d'avancement de la réaction d'ionisation dépend fortement du degré de dissociation des groupements silanol. La force de la base influence très peu le déplacement de la réaction par contre la présence de calcium contribue à la formation d'un nombre de groupements ionisés plus important. Il serait intéressant de voir si la réaction est toujours possible après que des molécules de tensioactif aient été adsorbées.

Les pertes diélectriques,  $\epsilon''$ , obtenues par mesures diélectriques et l'intensité de la bande des  $\equiv \text{SiO}^-$  enregistrée par spectroscopie Raman sont toutes deux liées linéairement à la quantité des groupements silanol déprotonés. Cependant, la réaction ne conduit pas à la déprotonation de la totalité des groupements silanol, en accord avec le modèle avancé par Sonnefeld. Le pKa apparent des groupements silanol évolue avec leur degré de dissociation, la silice se comporte comme un polyacide. La spectroscopie Raman a montré que les groupements silanol géminés (soit 30% des groupements silanol) n'étaient pas affectés en milieu ammoniacal, leur pKa apparent a été estimé à 10. Grâce à ce résultat, le modèle de Sonnefeld pourrait être précisé, en effet, le pKa apparent donné au degré d'ionisation zéro est considéré égal à 6,8 pour l'ensemble des groupements silanol. Des précisions sur la réactivité des groupements silanol en fonction de leur nature pourraient être obtenues par une étude en milieu solvant de constantes diélectriques faibles. La réaction de la silice avec des composés dont l'évolution des pKa est connue dans ces milieux non aqueux devrait permettre de montrer la présence de groupements silanol de différentes natures. La technique diélectrique pourra être une méthode privilégiée d'analyse compte tenu de sa faculté à distinguer les interactions de nature électrostatique et les réactions par transfert de proton.

Le comportement de l'ammoniac vis-à-vis de la silice de Stöber a montré pour la première fois la réactivité chimique des groupements silanol présents à l'intérieur de sa structure. Ces groupements non accessibles au krypton sont atteints par  $\text{NH}_3$ . Leur réactivité est comparable à ceux présents en surface d'un gel de silice. La généralisation de l'étude à des amines à chaîne carbonée de longueur croissante et à des bases anioniques associées à des contre-ions plus ou moins volumineux a mis en évidence la propriété de tamis moléculaire de la silice de Stöber. L'accessibilité des bases aux groupements silanol internes est largement gouvernée par la taille de ces espèces. L'ouverture des pores des billes de silice a été estimée à 0,3 nm. La silice de Stöber, matériau amorphe, possède un comportement de tamis moléculaire comparable à celui des zéolithes.

L'adsorption du cation cuivrique en milieu ammoniacal a démontré des comportements différents des silices selon leur nature. Le complexe cuivre(II) - ammoniac occupe en moyenne 20% du nombre total de groupements silanol pour une silice à grande surface spécifique mais ne réagit qu'avec 1,5% des groupements de la silice de Stöber. L'adsorption du cation est gouvernée par sa capacité à pénétrer dans la structure de la silice.

L'interaction de ce complexe avec la silice est forte. La technique diélectrique en mode dynamique a démontré le caractère isolant de l'espèce  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ . La chute des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques lors du passage de la solution d'ions cuivrique sur la colonne de silice préalablement ionisée a conclu, sans ambiguïté, à la nature covalente de la liaison entre les groupements silanolate et le complexe du cuivre(II). L'extension de cette étude à d'autres cations permettrait de préciser la nature de leur interaction avec la silice. Il serait également intéressant d'examiner le comportement de ce composé sous sa forme  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  ou  $(\equiv \text{SiO})_2\text{Cu}$  vis-à-vis de molécules basiques ou de tensioactifs, la surface comprenant à la fois des ions cuivre et des groupements silanol. La silice, utilisée pour le traitement d'effluents et la fixation de cations métalliques, pourrait faire l'objet d'études dans le domaine de la flottation en vue de séparations particulières.

L'insertion de silice dans une électrode à pâte de carbone afin d'exploiter les propriétés réactives de ses groupements silanol est réalisée pour la première fois et apporte des informations sur le transfert de matière à l'interface solide - solution dans des conditions *in situ*. L'analyse par voltampérométrie cyclique au moyen de ces électrodes met en évidence une grande sélectivité de la silice vis-à-vis du cuivre. L'accumulation de cuivre(II) sur l'électrode dans des milieux contenant des cations alcalins et alcalino terreux en concentration 100 fois supérieure à celle des ions cuivrique est toujours visible. La détection, basée sur les réactions d'échange d'ions dans ces mêmes milieux de complexe cuivrique déjà adsorbés sur la silice permet de retrouver l'ordre d'affinité des quelques cations étudiés vis-à-vis de la silice :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ .

La voltampérométrie linéaire avec une étape préalable d'électrolyse du cuivre et un milieu de détection acide, permettant la désorption totale du complexe, rend l'analyse quantitative et a permis d'envisager le développement d'un capteur ampérométrique sélectif au cuivre(II) en milieu ammoniacal. Dans cette optique nous montrons que la limite de détection du cuivre(II) en milieu ammoniacal est égale à  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  (force ionique inférieure à  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , temps d'accumulation égal à 2 minutes). La détection est réalisée en milieu  $\text{HNO}_3$  0,2 M par voltampérométrie « onde carrée » après 1 minute d'électrolyse. La présence de cations alcalins et alcalino terreux n'affecte la sensibilité du capteur que d'un facteur 2 pour des concentrations égales à celle des milieux marins (environ  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ). La limite de détection dans ces conditions devient  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ . L'introduction dans le milieu de cations métalliques, dans la limite de leur solubilité, ne gêne ni l'accumulation du cuivre, ni sa détection ampérométrique. Cependant, la présence de complexants forts du cuivre limite (éthanolamine) de même empêche (EDTA) son accumulation sur la silice. Ces effets ont été attribués à la différence de constante de complexation entre cuivre - silanolate et cuivre - molécule présente dans le milieu. Dans ce contexte et en vue d'une application dans le domaine naturel, il est important de voir comment se comporte la matière organique en tant que complexant du cuivre, mais également d'examiner son influence sur la réactivité de surface de la silice. Empêche-t-elle l'accumulation du cation métallique en bloquant la surface de la silice ou par un effet de complexant fort, ou au contraire favorise-t-elle sa fixation ?

La fonctionnalisation de la silice pourrait être envisagée pour augmenter sa sélectivité, sa capacité d'adsorption envers des cations ou des molécules et permettrait d'envisager la fixation de cations dans des milieux non basiques. La MCM 41 pourrait constituer un bon matériau de base avec son grand nombre de groupements silanol et sa large ouverture de ses pores.

# *ANNEXES*





# 1. Mesures diélectriques en mode statique et dynamique

La technique consiste à déterminer les caractéristiques diélectriques (et leurs variations) d'une pulpe minérale décantée et en équilibre avec une phase liquide en mesurant l'impédance complexe, résultant de l'application d'un signal sinusoïdal dans un large domaine de fréquence (0,4 à 100 MHz). Rappelons que, dans notre étude, la phase dispersée est la silice et la phase liquide, une solution aqueuse.

## 1.1 Les montages expérimentaux

### *Les cellules coaxiales*

La cellule utilisée est du type coaxial<sup>[1]</sup> et a été construite au laboratoire. Sa température peut être contrôlée et sa contenance maximale est de 15 ml. La figure A1-1 en montre une représentation schématique. Les mesures sont faites de manière discontinue sur des solides décantés en équilibre avec leur solution.

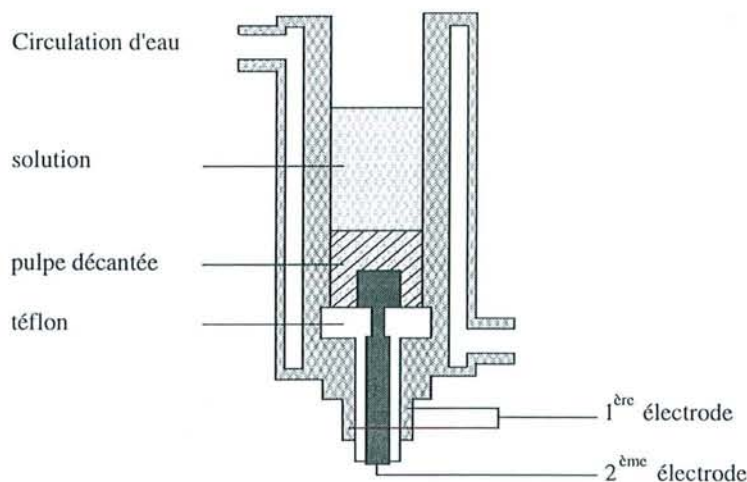


Figure A1-1 : Coupe transversale de la cellule diélectrique utilisée pour les mesures en statique

La cellule se compose de deux électrodes isolées l'une de l'autre par du Téflon ; la première constitue la paroi intérieure et la seconde le fond de la cellule. La double paroi permet la circulation d'eau et donc la régulation en température de la cellule.

En pratique, 10 ml de solution aqueuse (basique contenant ou non des cations) sont versés dans la cellule puis sont introduits 1g de gel de silice ou 0,5g de silice de Stöber. La cellule est recouverte d'un parafilm afin de prévenir toute évaporation des bases et éviter la

modification de la concentration de la solution. La mesure est réalisée après décantation de la silice, soit après 15 minutes. Des mesures peuvent ensuite être effectuées à différents intervalles de temps.

Un système de réservoir en Altuglas réalisé au laboratoire s'adapte sur la cellule de manière étanche pour permettre les réactions de la silice avec des volumes de solution plus importants, ce qui a notamment permis de mettre en équilibre des solutions basiques de faibles concentrations initiales tout en ayant un nombre total de moles de base deux fois plus grand que celui des groupements silanol ( $3,8 \text{ mmol g}^{-1}$  pour le gel de silice).

### *La cellule pour l'étude à flux continu*

Dans certains cas, il est utile de faire des mesures en continu. Pour cela, une colonne de verre est mise en place se terminant par un système de filtre retenant le solide qui la remplira. Une cellule diélectrique de forme différente de celle présentée précédemment (figure A1-2(a)) est insérée sur cette colonne de manière à ce que le solide soit directement en contact avec les électrodes (figure A1-2(b)). La cellule est constituée par deux électrodes en inox sous formes d'anneaux, isolés par du Téflon pour assurer l'isolation électrique et l'étanchéité.

La colonne est remplie par 3 g. de gel de silice (sauf indication contraire) en équilibre dans l'eau distillée. Après décantation, des solutions basiques et/ou de cuivre ammoniacal de concentrations initiales variables percolent sur la colonne, les mesures sont effectuées en continu sur l'ensemble de la gamme de fréquences (0,4 - 100 MHz) ou à une fréquence donnée.

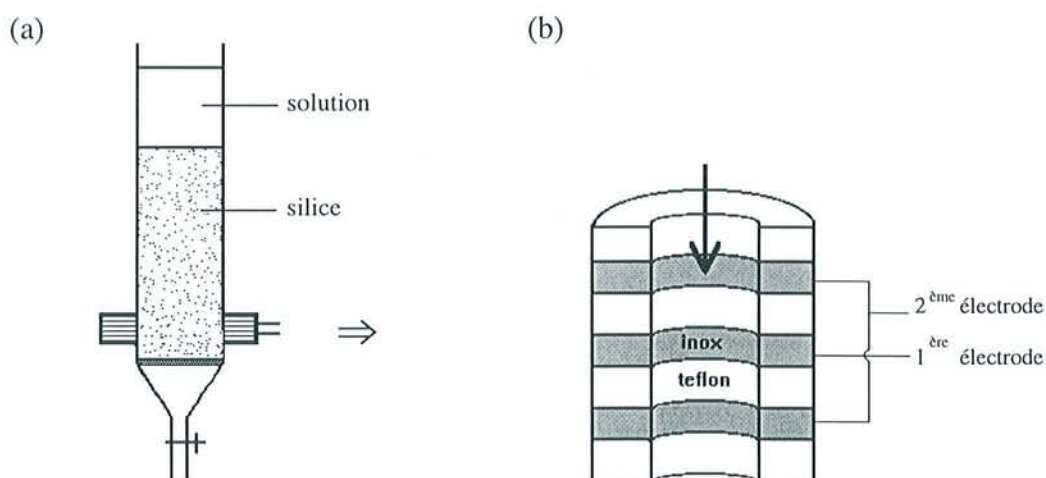


Figure A1-2 : (a). Schéma du montage en colonne appliqué aux mesures diélectriques  
(b) Coupe de la cellule cylindrique utilisée pour l'analyse en flux continu

## 1.2 Principe des mesures

La méthode que nous avons mise en oeuvre pour les mesures diélectriques est la même que celle décrite par Thiébaud et coll.<sup>[2, 3]</sup> et Bessière et coll.<sup>[4, 5]</sup>. La cellule est connectée à un impédancemètre vectoriel HP4193A (Hewlett Packard (HP), Paris, France) dont la fréquence varie de 0,4 à 110MHz ou HP 4194A, plus performant, qui permet une mesure pour des fréquences allant de 10KHz à 100MHz. Les paramètres effectivement mesurés sont le module de l'impédance ( $|Z_m|$ ) et l'angle de déphasage ( $\theta_m$ ). Ces données électriques permettent ensuite d'accéder aux valeurs de permittivité,  $\epsilon'$  et pertes diélectrique,  $\epsilon''$ .

### Calcul de la permittivité diélectrique

Les calculs conduisant aux paramètres diélectriques à partir des données électrique sont effectués par un programme informatique. Nous n'en donnons ici que les grandes lignes.

L'impédance complexe s'écrit :

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (A1-1)$$

avec  $Z' = |Z_m| \cos \theta_m$  et  $Z'' = |Z_m| \sin \theta_m$

La permittivité  $\epsilon^*$  du milieu s'exprime à partir de l'admittance ( $Y^* = \frac{1}{Z^*}$ ) de la cellule<sup>[11]</sup> (équation A1-2).

$$Y_{\text{cel}} = Y_0 \sqrt{\epsilon^*} \operatorname{th} \sqrt{-\epsilon^* \omega l / c} \quad (A1-2)$$

avec  $Y_0$  : l'admittance caractéristique de la cellule vide  
 $l$  : longueur électrique de la cellule  
 $c$  : vitesse de la lumière

Si la fréquence de mesure est suffisamment basse (1 à 200 MHz) ou si la longueur effective  $\sqrt{\epsilon^*} l$  de la cellule est petite, on peut remplacer la fonction tangente hyperbolique (th) par son développement limité et calculer l'admittance de la cellule par la formule approchée<sup>[16]</sup>.

$$Y_{\text{cel}} = jC_a \epsilon^* \omega \left( 1 + K \epsilon^* \frac{\omega^2}{4\pi^2} \right) = \frac{1}{R_x} + j\omega C_x \quad (A1-3)$$

avec  $R_x = \frac{|Z_x|}{\cos \theta_x}$  et  $C_x = \frac{-\sin \theta_x}{\omega |Z_x|}$

En séparant les parties réelle et imaginaire on obtient :

$$C_a \varepsilon' + K C_a \frac{\omega^2}{4\pi^2} (\varepsilon')^2 = \frac{-\sin \theta_x}{\omega |Z_x|} \quad (\text{A1-4})$$

$$C_a \omega \varepsilon'' \left( 1 + 2K \frac{\omega^2}{4\pi^2} \varepsilon' \right) = \frac{\cos \theta_x}{|Z_x|} \quad (\text{A1-5})$$

$$\text{avec } C_a = \frac{Y_0 l}{c} \text{ et } K = \frac{4\pi^2 l^2}{3c^2}$$

Ces équations donnent accès aux valeurs de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  lorsque l'on connaît les deux constantes  $C_a$  et  $K$  de la cellule. Ces paramètres sont obtenus lors de l'étalonnage avec un diélectrique tel que l'eau ( $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  avec  $\varepsilon^* = 80,1$  et  $\varepsilon'' = 0$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

La permittivité diélectrique  $\varepsilon'$  est déterminée par la résolution de l'équation A1-4. Les pertes diélectriques se déduisent de l'équation A1-5.

### Remarque :

La détermination des caractéristiques des deux cellules utilisées au cours de cette étude donne les mêmes résultats. Ceci peut être généralisé aux mesures des paramètres diélectriques des matériaux isolants. Par contre, les valeurs obtenues dans ces deux cellules pour des minéraux conducteurs (tels que la galène ou la pyrite<sup>[7]</sup>) sont différentes. Ceci peut s'expliquer par les valeurs très élevées de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , qui tout en étant reproductibles, sont très supérieures à celle de l'eau utilisée pour l'étalonnage des cellules.

## 1.3 Etalonnage des cellules

Les valeurs mesurées  $|Z_m|$  et  $\theta_m$  tiennent compte non seulement du solide décanté en contact avec sa solution mais aussi des impédances résiduelles dues à la cellule, aux liaisons cellule - appareil et à l'appareil de mesure.

Pour éliminer les impédances résiduelles, on fait appel à un circuit équivalent RLC modélisant les connections cellule - appareil de mesure. On effectue une mesure sur la cellule vide puis remplie de mercure. L'introduction de mercure dans la cellule court-circuite cette dernière et on ne mesure plus que les contributions des connections ( $|Z_s|$ ,  $\theta_s$ ). Les caractéristiques de la cellule sont obtenues lors de la mesure à vide ( $|Z_o|$  et  $\theta_o$ ). On accède ainsi aux grandeurs corrigées  $|Z_x|$  et  $\theta_x$  puis aux parties réelles ( $Z'_x$ ) et imaginaire ( $-Z''_x$ ) de l'impédance complexe du solide décanté en équilibre avec sa solution

## REFERENCES

- [1] H.E. Bussey, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, IM-29(2), 1980, 120
- [2] J.M. Thiébaud, J. M'Botto, J. Bessière, G. Roussy, *J. Chim. Phys.*, 82, 1985, 401
- [3] J.M. Thiébaud, K. Chlihi, J. Bessière, G. Roussy, *J. Electroanal. Chem.* 262, 1989, 131
- [4] J. Bessière, K. Chlihi, J.M. Thiébaud, *Electrochimica Acta*, 31, 1986, 63
- [5] J. Bessière, K. Chlihi, J.M. Thiébaud, G. Roussy, *Int. Miner. Process.*, 28, 1990, 1
- [6] O. Gottman, A. Dittrich, *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 17, 1984, 772
- [7] J. Bessière, A. Etahiri, M. Kayar, *Congrès d'Electrochimie*, Brest, mai 1991

## 2. Electrochimie sur électrodes à pâte de carbone modifiée par la silice (SMCPE)

### 2.1 Préparation de l'électrode modifiée à silice incorporée

La pâte de carbone utilisée dans nos expériences est préparée en mélangeant de manière homogène 100 mg de silice, 600 mg de carbone (Ultra F' purity graphite, carbon powder 200 mesh, Johnson Matthey) et 300 mg d'huile minérale (Minéral Oil, Aldrich). Après homogénéisation de l'ensemble, la pâte ainsi obtenue est alors introduite dans un tube cylindrique de Téflon de diamètre interne de 6 mm et de diamètre externe 8 mm, équipé d'un piston métallique assurant le passage du courant entre la pâte de carbone modifiée et l'appareil de mesure.

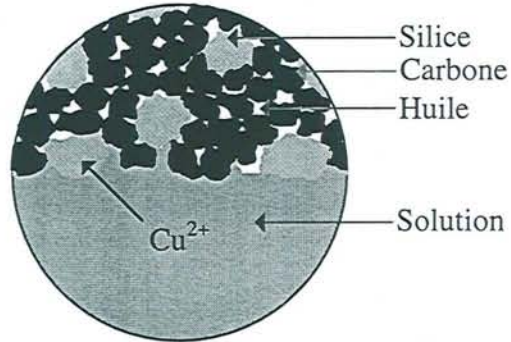
Pour renouveler la surface de l'électrode, une petite quantité de pâte (d'épaisseur comprise entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ ) est poussée en dehors du tube à l'aide du piston. L'excès enlevé, la nouvelle surface est polie par abrasion sur une feuille de papier.

Une électrode à pâte de carbone non modifiée est préparée selon le même principe : 700 mg de poudre de carbone sont mélangés à 300 mg d'huile minérale.

### 2.2 Procédure accumulation - détection voltampérométrique

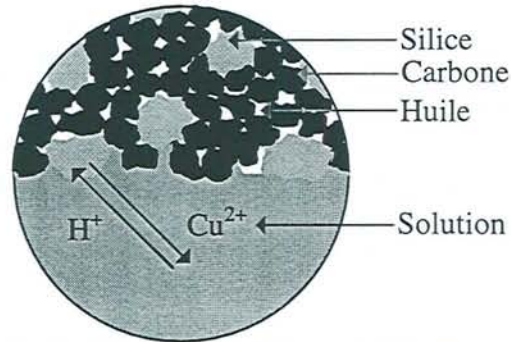
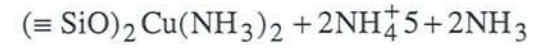
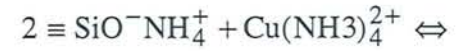
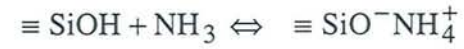
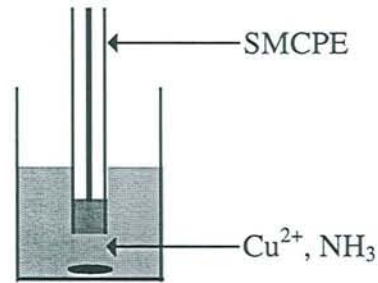
Pour l'étude de la fixation du cuivre en milieu ammoniacal, sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice, l'analyse est réalisée par voltampérométrie « ondes carrées » en utilisant le principe : préconcentration à circuit ouvert - détection voltampérométrique.

L'accumulation du cuivre(II) sur la silice insérée dans la pâte est réalisée en circuit ouvert dans une cellule électrochimique fermée (pour éviter l'évaporation de l'ammoniac) contenant 40ml de solution de cuivre ammoniacal ( $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{NH}_3] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ) dans les conditions désirées (interférents cationiques, complexants, ...). L'électrode modifiée est introduite dans cette cellule mise sous agitation, pour favoriser le contact avec la solution de cuivre ; le temps de contact est mesuré et correspond au temps de préconcentration (2 minutes pour l'étude théorique et 5 minutes lors de l'application aux milieux naturels). Aucun courant ne passe à travers cette électrode. A la fin de l'étape de préconcentration, l'électrode est enlevée de cette cellule, rincée dans un petit bécher d'eau distillée (pour enlever l'excès de solution de cuivre à la surface de l'électrode) et immédiatement plongée dans la cellule d'analyse pour réaliser la mesure électrochimique. La cellule d'analyse contient une solution d' $\text{HNO}_3$  0,2 mol  $\text{l}^{-1}$  qui sert à la fois d'électrolyte nécessaire à l'analyse électrochimique et d'agent désorbant du cuivre. Les groupements silanolate ayant une grande affinité pour les protons, il s'en suit une réaction d'échange d'ions cuivre - proton (figure A2-1). Pendant cette étape de désorption, on applique un potentiel réducteur (-0,5 V) pendant un temps donné (temps d'électrolyse égal à 1 minute)



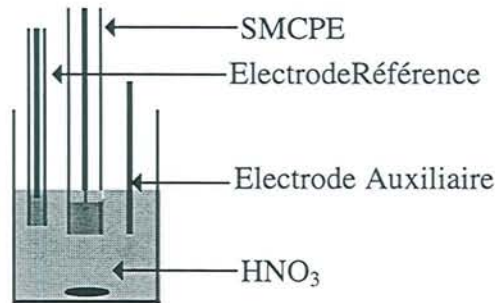
Interface pâte de carbone modifiée - solution de cuivre(II) ammoniacal

Etape d'accumulation du cuivre(II) :



Interface pâte de carbone modifiée - solution acide

Analyse voltampérométrique



Electrolyse à -0,5 V et analyse voltampérométrique 'onde carrée'

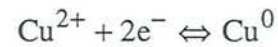


Figure A2-1 : Principe de l'analyse du cuivre adsorbé sur silice suivant le mode 'préconcentration- voltampérométrie'

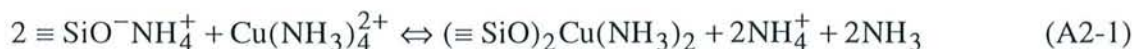
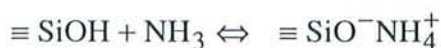
nécessaire à la désorption totale du cuivre fixé sur la silice), le cuivre désorbé est alors réduit. Le cuivre(0) formé reste à l'interface silice - solution. Le balayage en potentiel (de -0,5 à 0,7 V) grâce à la méthode « onde carrée » permet de quantifier le cuivre libéré. le pic d'oxydation du cuivre(0) apparaissant entre 0 et 0,1 V est proportionnel à la quantité de cuivre initialement fixé sur la silice.

Les opérations ont été effectuées au moyen du potentiostat Autolab (Eco Chemie) piloté par le programme GPES (General Purpose Electrochemical System). Les voltampérogrammes ont été enregistrés à une fréquence de 100 Hz, avec un pas de potentiel de 5 mV et une amplitude de la vague carrée égale à 50 mV.

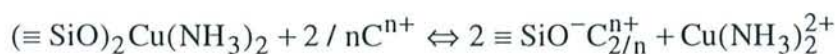
## 2.3 Voltampérométrie cyclique

L'analyse par voltampérométrie cyclique sur une électrode à pâte de carbone à silice incorporée est réalisée directement dans la solution de cuivre en présence d'ammoniaque 0,2 M. Dans la cellule, on réalise un montage à trois électrodes, l'électrode de référence (au calomel), une électrode auxiliaire de platine et l'électrode de travail (l'électrode à silice incorporée). Les analyses sont effectuées en absence d'agitation grâce au potentiostat (EG&G PAR (Princeton Applied Research), modèle 362). Dans le milieu cuivrique, on ajoute un électrolyte support, du nitrate de sodium (0,2M). des électrolytes de différentes natures sont également introduit dans la solution de cuivre(II) ammoniaqué. Lorsque l'analyse est effectuée en fonction du temps, la solution est agitée entre les différents cycles pour une meilleure diffusion du cuivre vers la silice. Le voltampérogramme est enregistré entre de 0,5 à -1V. La vitesse de balayage aller et retour est imposée à 50 mV s<sup>-1</sup>. Typiquement, le cuivre complexé se fixe sur la silice à l'interface électrode - solution après une première étape d'ionisation par l'ammoniaque puis le cuivre est échangé par le cation de l'électrolyte sous l'effet de la réduction du cuivre(II) à l'interface. Les équations A2-1, A2-2 résument le principe de détection par voltampérométrie cyclique appliquée à une électrode à pâte de carbone modifiée par la silice.

Fixation du cuivre(II) sur la silice :



Analyse après l'échange d'ions entre le cuivre(II) complexé et le cation de l'électrolyte :



### 3. Publications

C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière, « *In situ investigation of the ionisation of the silica in aqueous ammonia by using a high frequency dielectric method* », *Talanta*, 45, 1997, 357

A. Walcarius, C. Despas, J. Bessière, « *Selective monitoring of Cu<sup>II</sup> species using a silica modified carbon paste electrode* », *Analytica Chimica Acta*, sous presse

A. Walcarius, C. Despas, J. Bessière, « *Molecular sieving with amorphous monodisperse silica beads* », *Microporous and Mesoporous Materials*, 23, 1998, 309

A. Walcarius, C. Despas, P. Trens, M.J. Hudson, J. Bessière, « *Voltammetric in situ investigation of a MCM-41-modified carbon paste electrode, a new sensor* », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453, 1998, 249

C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière, « *Influence of the base size and strength on the acidic properties of silica gel and monodisperse silica beads. Interest of the impedance measurements for the in situ monitoring of the ionisation processes* », soumis à *Langmuir*



Mademoiselle **DESPAS Christelle**

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I**  
en CHIMIE & ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 23 novembre 1998 n° 109

Le Président de l'Université



## Abstract

The reactivity of synthetic silica towards bases and cationic species was examined to have a better understanding of the nature of the interaction at the silica-solution interface. Two kinds of silica were investigated, a silica gel with high specific surface area and a microporous silica so-called Stöber beads, by using two in situ and non-destructive methods. The high frequency dielectric method and the electrochemistry at modified electrode were used as new tools to characterise the solid-solution interactions.

For the first time, it was shown that the dielectric losses ( $\epsilon''$ ) values measured from decanted silica in equilibrium with a basic solution gave account for the quantity of deprotonated silanol groups. Likewise, it was demonstrated that the evolution of the ionisation degree was not strongly affected by the strength of the base, but was rather depending on the degree of dissociation of the silanol groups, in agreement with the Sonnefeld's model. Raman spectroscopy confirmed the presence of different nature of silanol groups which possess different reactivity.

The silanol groups of monodisperse Stöber beads were found to react quite differently. Indeed, the reaction with molecular bases of various dimensions demonstrated experimentally, and for the first time, the molecular sieving properties of this amorphous silica. The cut-off pore size was estimated to be equal to 0.3 nm. The interior silanol groups were chemically reactive and had a similar behaviour to those present on silica gel surface when the reactant was small enough to enter their microporous structure.

Dielectric measurements were also performed to monitor the sorption of Cu(II) on silica in ammoniacal medium: they demonstrated unambiguously the covalent character of the SiO-Cu bond.

The incorporation of silica particles within a carbon paste electrode has allowed to study the adsorption-desorption processes of copper(II) on and from this materials in ammoniacal medium. The modified electrode demonstrated a great selectivity of the silica for copper ions. This property was used to improve the amperometric sensing of copper(II) based on « accumulation at open circuit and voltametric detection in acidic medium » scheme. The detection limit was found to be  $10^{-8}$  mol l<sup>-1</sup> for two minutes accumulation.

Key words: Silica gel - Stöber silica - Ionisation - Sorption - Cations - Dielectricity -

Modified Electrode - Sensors

## Résumé

L'étude du comportement des silices synthétiques vis-à-vis des bases et des ions cuivriques a été réalisée dans le but de mieux connaître les interactions ayant lieu à l'interface solide-solution. Deux types de silices ont été considérées, un gel de silice à grande aire spécifique et une silice dite de Stöber qui se caractérise par une microporosité. Deux méthodes ont été principalement mises en œuvre pour permettre l'analyse des phénomènes dans des conditions in situ et non destructives : la diélectricité et l'électrochimie aux électrodes à pâte de carbone modifiées par la silice.

Il a été montré pour la première fois que la mesure des pertes diélectriques sur la silice décantée dans une solution basique rend directement compte de la quantité de groupements silanol ionisés. De même, il a été démontré que l'évolution du taux d'ionisation est peu liée à la force de la base mais est fortement dépendante du degré de dissociation des groupements silanol conformément au modèle de Sonnefeld. La spectroscopie Raman confirme la présence de groupements silanol de réactivité différente.

Les billes de Stöber se comportent tout à fait différemment. En effet, en faisant réagir des bases moléculaires de différentes tailles, la propriété de tamis moléculaire a été mise en évidence pour la première fois. L'ouverture des pores de ce matériau a été estimée à 0,3 nm. Ses groupements silanol, majoritairement situés à l'intérieur de sa structure, sont chimiquement réactifs et se comportent comme des groupements de surface lorsque le réactif est suffisamment petit que pour entrer librement dans la structure.

L'application de la diélectricité pour suivre la fixation du cuivre(II) en milieu ammoniacal démontre sans ambiguïté le caractère covalent de la liaison SiO-Cu.

L'insertion de la silice dans une électrode à pâte de carbone a permis d'étudier les processus d'adsorption-désorption du cuivre sur ce matériau en milieu ammoniacal. Elle démontre une sélectivité très marquée de la silice pour les ions cuivriques. Cette propriété a d'ailleurs été exploitée pour la mise au point d'un capteur ampérométrique du cuivre(II) sur base du schéma « accumulation en milieu ammoniacal - détection voltampérométrique en milieu acide ». La limite de détection obtenue pour un temps d'accumulation de 2 minutes a été estimée à  $10^{-8}$  mol l<sup>-1</sup>.

Mots clés : Gel de silice - Silice de Stöber - Ionisation - Sorption - Cations -  
Diélectricité - Electrodes modifiées - Capteurs