

Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux)

Johan Vandenborre

▶ **To cite this version:**

Johan Vandenborre. Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux). Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00011473⟩

HAL Id: tel-00011473

https://theses.hal.science/tel-00011473v1

Submitted on 26 Jan 2006

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.



HAL Authorization

06 décembre 2005 IPNO-T-05-08

Thèse présentée par

Johan VANDENBORRE

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université de Paris XI Orsay

Sujet **Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux)**

IPNO-T-05-08

ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY

PAR

JOHAN VANDENBORRE

SUJET :

ETUDE MULTI-ECHELLE DES MECANISMES D'INTERACTION DES IONS AQUO URANYLE AVEC LES SURFACES DE L'OXYDE DE TITANE (POUDRES ET MONOCRISTAUX)

Soutenue le mardi 6 décembre 2005 devant la Commission d'examen :

M.	E.SIMONI	Directeur de thèse
M.	M.FEDOROFF	Rapporteur
M.	J.DUMONCEAU	Rapporteur
M.	B.HUMBERT	Examinateur
M.	F.VILLIERAS	Examinateur
M.	R.DROT	

REMERCIEMENTS

J'ai compté qu'il y a environ une centaine de personnes qui d'une façon ou d'une autre m'a permis de mener à bien ce travail je vais donc essayer de n'oublier personne.

Je tiens à remercier Madame Solange Hubert pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de radiochimie à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

En premier lieu, j'aimerais remercier Monsieur le Professeur Eric Simoni pour plusieurs choses distinctes telles que son don d'ubiquité incroyable pour répondre à mes attentes tant scientifiques qu'administratives, sa présence rassurante et sa profonde gentillesse (presque !) parfaitement cachée. Merci aussi pour m'avoir appris quelques petites choses du côté de la Science et ainsi que le sens de la répartie. Qu'il soit remercié aussi pour m'avoir fait confiance dès le départ en m'offrant une chance (?) de pouvoir assister au cours du DEA C2R et donc de travailler avec lui.

Romuald Drot a été un encadrant aussi efficace que patient tout au long de ces 3 années en particulier pour la correction du manuscrit. Durant cette période j'ai appris à le connaître, le considérer et le respecter jusqu'à ce qu'il devienne plus qu'un simple encadrant c'est-à-dire un ami précieux.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur Jacques Dumonceau ainsi que Monsieur Michel Fedoroff pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Que Monsieur Frédéric Villiéras et Monsieur le Professeur Bernard Humbert soient aussi remerciés pour avoir bien avoir voulu participer à ce même jury de thèse.

Pendant ces 3 ans, le couple de calculateurs de la chimie quantique (Jérôme Roques et Hadrien Perron) m'ont ouvert les yeux sur les possibilités de la chimie loin des paillasses et des tubes à essai : qu'ils en soient remerciés.

Je considère Gérard Lagarde comme mon père « scientifique » aussi râleur à certains moments que marrant à d'autres. Il m'a donné le goût pour le travail expérimental mais aussi le respect de la Science. Ces « mots doux » (« ça c'est une curiosité ! » ou « Ah les c… ! ») vont profondément me manquer mais je ne pourrais plus toucher un laser sans l'entendre « mais bon sang…. !!! ».

J'ai parlé de mon père adoptif de la radiochimie alors il faut que je parle évidemment de la « mère adoptive » de tous les thésards du labo : Nicole Tourne. Elle m'a permis de supporter la mauvaise humeur des différentes personnes du labo et surtout la mienne. Sans elle je n'aurais tout simplement pas trouvé le courage de finir jusqu'au bout ce travail. Merci Nicole.

Merci à Nicole Barre pour son sourire qui est une constante du laboratoire : c'est bien dommage que je parte car j'aurais aimé travailler avec toi….

Je ne peux oublier les multiples techniciens avec qui j'ai travaillé pendant ces 3 ans : Fred qui est parti vers d'autres horizons, Aurélie qui est partie malgré elle mais qui garde pour elle son cœur en or et Pierre-Yves qui est parti mais avec un espoir de retour et qui a pour lui mon amitié.

Une thésarde du labo a une place particulière pour moi. Car elle m'a supporté dans son bureau pendant 3 ans et est devenue une amie aussi exceptionnelle qu'inattendue. Mademoiselle Claire Tamain a autant réussi à me mettre en colère par ces idées politiques qu'à me sauver du désespoir qui m'empoignait parfois (souvent ?). C'est la seule personne de ma connaissance qui a réussi le double exploit de posséder une tête et un cœur en or. Merci à toi et j'espère que tu continueras toujours à me **témoigner** ton amitié.

Deux autres thésardes venant d'un pays lointain m'ont beaucoup appris et m'ont aidé à me sentir utile au laboratoire. M^{elles} Geno Garcia et Lupe Almazan ont eu autant de gentillesse qu'il était possible pour tous ces français « mal polis » du labo qu'elles ont côtoyés. Elles ont apporté un peu du soleil du Mexique dans notre laboratoire. Les autres labo me sembleront bien gris sans elles. Merci et « Viva Flores Toluca ».

Bien sûr d'autres thésards et thésardes du labo m'ont apporté leur aide, leur soutien et/ou leur bonne humeur : Guillaume, Yoko, Olivier (courage !), Erwan Du Fou, Nina mais aussi Vita, Christelle, Armelle, Claire Lomenech et enfin Nicolas Finck.

Enfin un merci spécial pour les 3 stagiaires qui m'ont occupé un bon moment (mais quels moments !) : Marc, Julie et surtout Anne qui m'a supporté comme chef sans râler. Merci à vous trois pour vos encouragements et vos rires.

Merci enfin à toutes les personnes du groupe de radiochimie pour m'avoir accepté parmi eux pendant 3 ans.

Cependant il n'y a pas qu'à l'IPN d'Orsay que j'ai reçu de l'aide pour ce travail.

Au LCPME de Nancy de multiples personnes ont mis la main à la pâte pour moi : Jean-Jacques Ehrhardt m'a permis d'utiliser l'appareil XPS et de faire la connaissance de Jacques Lambert qui est une mine d'information et un trésor de gentillesse. J'ai déjà remercié Bernard Humbert en tant qu'examinateur de mon travail mais je ne l'ai pas remercié pour son aide personnelle qui m'a accordée ainsi que pour les longues discussions aussi utiles qu'intéressantes. Son contact m'a aidé à ouvrir les yeux et à m'intéresser à la spectroscopie sur les interfaces. Merci Bernard

Enfin Manu Dossot et Sébastien Cremel ont participé activement à ce travail et je les en remercie sincèrement ainsi que pour leur amitié qui réchauffait, pour moi, le climat de l'Est.

Au laboratoire Orsayterre Monsieur Maurice Pagel m'a permis d'utiliser l'AFM. Ceci m'a permis de connaître Philippe Pradel ainsi que ses compétences, ses idées et sa culture musicale et livresque incroyable.

Pour finir ces long remerciements (j'ai compté environ 70 personnes citées) j'aimerais remercier ma famille, mes amis qui m'ont rappelé qu'il n'y avait pas que la Science dans la vie.

Et Enfin merci à toi mon interface de toujours pour ta patience inhumaine, ton amour et tout le reste car si j'ai réussi à mener cette tâche à bien sache que c'est pour toi et surtout grâce à toi…

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **22**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE TITANE **26**

I.1.PROPRIETES DU MATERIAU **26**

I.1.1.STRUCTURES CRISTALLINES **27**

I.1.1.1.Phase rutile **27**

I.1.1.2.Phase anatase **28**

I.1.2.PROPRIETES ELECTRONIQUES DE TiO_2 ..... **29**

I.2.REACTIVITE DE LA SURFACE DE TiO_2 VIS-A-VIS DE L'EAU **29**

I.2.1.MECANISMES DE SORPTION DE LA MOLECULE D'EAU **30**

I.2.2.STRUCTURE DE L'EAU A L'INTERFACE H_2O/TiO_2 ..... **30**

I.2.3.REPRESENTATION DE LA SURFACE DE TiO_2 DANS LA LITTERATURE **31**

I.3.CHOIX DE LA REPRESENTATION DE LA SURFACE POUR CHAQUE SUBSTRAT ETUDIE **34**

I.3.1.PHASE RUTILE **34**

I.3.1.1.Poudre polycristalline **34**

I.3.1.2.Faces cristallines **35**

I.3.1.2.1.Face (110) **35**

I.3.1.2.2.Face (001) **36**

I.3.1.2.3.Face (111) **38**

I.3.1.2.4.Faces (100) et (101) **39**

I.3.2.PHASE ANATASE **39**

I.3.2.1.Poudre polycristalline **39**

I.3.2.2.Faces cristallines **40**

I.3.2.2.1.Face (001) **40**

I.3.2.2.2.Faces (101) et (100) **41**

I.4.SORPTION DE DIFFERENTS IONS SUR L'OXYDE DE TITANE 42
I.4.1.CAS PARTICULIER DU SODIUM 42
I.4.2.SORPTION DE CATIONS METALLIQUES SUR TiO_2 43
I.4.3.ETUDE PAR EXAFS DE L'ION URANYLE SORBE SUR L'OXYDE DE TITANE 45

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES POUDRES : DONNEES A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET MACROSCOPIQUE 48

II.1.CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POUDRES 49
II.1.1.LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 49
II.1.2.MORPHOLOGIE DES POUDRES POLYCRISTALLINES 50
II.1.2.1.Microscopie électronique à balayage (MEB) 50
II.1.2.2.Mesure de la surface spécifique 53
II.1.3. CARACTERISATION DE LA SURFACE HYDROXYLEE 53
II.1.3.1.Spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) 54
II.1.3.2.Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 59

II.2.DETERMINATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES MATERIAUX : APPROCHE CRISTALLOGRAPHIQUE 62
II.2.1. CALCUL DES CONSTANTES DE PROTONATION PAR LE MODELE CD-MUSIC 62
II.2.2.APPLICATION A L'OXYDE DE TITANE 66
II.2.2.1.Phase rutile 66
II.2.2.2.Phase anatase 69
II.2.3.DETERMINATION DE LA DENSITE DE SITES DE SURFACE A PARTIR DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES 70
II.2.4.DETERMINATION DU pH_{PCN} 71
II.2.4.1.Calcul du pH_{pcn} à partir du modèle CD-MUSIC 71
II.2.4.2.Détermination du pH_{pcn} par les expériences de titrage en masse 73

II.3.EXPLOITATION DES DONNEES MACROSCOPIQUES 74
II.3.1.ACQUISITION DES COURBES DE TITRAGES POTENTIOMETRIQUES 74
II.3.1.1.Choix des conditions opératoires 74
II.3.1.2.Protocole expérimental 75

II.3.2.MODELISATION DES COURBES DE TITRAGES POTENTIOMETRIQUES 75
II.3.2.1.Choix du modèle pour la description de l'interface solide/liquide 75
II.3.2.2.Modèle de description de l'interface : le modèle à capacitance constante 76
II.3.2.3.Méthodologie appliquée 77
II.3.2.4.Phase rutile 78
II.3.2.5.Phase anatase 80

CHAPITRE III : SORPTION DE L'ION URANYLE ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE 84

III.1.SORPTION DE L'ION URANYLE A LA SURFACE DE L'OXYDE DE TITANE 84
III.1.1.SPECIATION DE L'ION URANYLE EN SOLUTION 84
III.1.2.SAUTS DE SORPTION 87
III.1.2.1.Choix du sel de fond 87
III.1.2.2.Choix de la concentration en ion uranyle 87
III.1.2.3.Choix du temps de contact solide/solution 88
III.1.2.4.Protocole des expériences de sorption 89
III.1.2.5.Sauts de sorption 90
III.1.2.6.Echantillons pour l'étude spectroscopique 91
III.1.3.PROTOCOLE DE SORPTION SUR LES MONOCRISTAUX DE RUTILE 92

III.2.ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES POUDRES POLYCRISTALLINES 94
III.2.1.SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A REFLEXION DIFFUSE (DRIFT) 94
III.2.2.SPECTROFLUORIMETRIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT) 97
III.2.3.SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS) 102

III.3.DISCUSSION ET INTERPRETATION 110

III.4.ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MONOCRISTAUX SORBES **112**
III.4.1.MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) **113**
III.4.2.SPECTROFLUORIMETRIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT) **116**
III.4.3.SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS) **122**
III.4.4.GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE (GSH) **135**

III.5.MODELISATION DES SAUTS DE SORPTION **140**
III.5.1.MODELISATION DU SAUT DE SORPTION OBTENU POUR LA POUDRE DE RUTILE **140**
III.5.1.1.Données introduites dans la modélisation **140**
III.5.1.2.Résultats obtenus **142**
III.5.2.MODELISATION DU SAUT DE SORPTION OBTENU DE LA POUDRE D'ANATASE **143**
III.5.2.1.Données introduites dans la modélisation **143**
III.5.2.2.Résultats obtenus **145**

CONCLUSION GENERALE **150**

ANNEXE A : TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES **154**

ANNEXE B : CALCULS DES CONSTANTES DE PROTONATION PAR LE MODELE CD-MUSIC **164**

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE TITANE 26

Figure 1 : Représentation de la maille de la phase rutile. 27
Figure 2 : Représentation de la maille de la phase anatase. 28
Figure 3 : Unité de surface de la face (110) de la phase rutile 30
Figure 4 : Unité de surface de la face (001) de la phase anatase. 31
Figure 5 : Face (110) de la phase rutile. 35
Figure 6 : Face (001) de la phase rutile. 37
Figure 7 : Face (001) de la phase rutile (projections sur le plan 001) 37
Figure 8 : Face (111) de la phase rutile. 38
Figure 9 : Face (111) de la phase rutile (projections sur le plan 111) 38
Figure 10 : Face (001) de la phase anatase. 40
Figure 11 : Face (001) de la phase anatase (projection sur le plan 001) 40
Figure 12 : Face (101) de la phase anatase. 41

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES POUDRES : DONNEES A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET MACROSCOPIQUE 48

Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre de rutile 49
Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'anatase 50
Figure 15 : Images obtenues en MEB sur les poudres de rutile et d'anatase. 52
Figure 16 : Spectres IR de la poudre d'anatase à P/P_0 = 30 % et P/P_0 = 0 % sur l'ensemble du spectre (1) et sur la gamme de 4000 à 3200 cm^{-1} (2). 56
Figure 17 : Groupements présents à la surface de la poudre d'anatase. 58
Figure 18 : Spectre XPS du pic O_{1s} de la poudre de rutile non sorbée 60
Figure 19 : Spectre XPS du pic O_{1s} de la poudre d'anatase non sorbée. 60
Figure 20 : Courbes expérimentale et calculée dans le cas de la poudre de rutile pour une force ionique de 0,1 M 79
Figure 21 : Courbe expérimentale et calculée de la poudre d'anatase pour une force ionique de 0,1 M. 81

Figure 22 : Diagramme de spéciation de l'uranyle avec [U] = 10^{-4} M en milieu $NaClO_4$ 0,1 M. 86

Figure 23 : Sauts de sorption des poudres de rutile et d'anatase an milieu $NaClO_4$ 0,1 M avec $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-4}$ M et m/V = 20 g/L pour la rutile et 10 g/L pour l'anatase. 91

Figure 24 : Spectres IR de poudre anatase sorbée 96

Figure 25 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre de rutile..... 98

Figure 26 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre d'anatase. 98

Figure 27 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre de rutile enregistrés en fonction du temps. 101

Figure 28 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre d'anatase enregistrés en fonction du temps. 101

Figure 29 : Spectre XPS du pic C_{1s} obtenu sur la poudre de rutile sorbée à pH = 3,6 (taux de sorption de 50 %). 103

Figure 30 : Spectre XPS des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ obtenu sur la poudre de rutile sorbée à pH = 3,6 (taux de sorption de 50 %). 104

Figure 31 : Spectres XPS du pic O_{1s} de la poudre de rutile sorbée à différents taux de sorption..... 105

Figure 32 : Spectres XPS du pic O_{1s} de la poudre d'anatase sorbée à différents taux de sorption..... 106

Figure 33 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé à différents taux de sorption sur la poudre de rutile..... 107

Figure 34 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé à différents taux de sorption sur la poudre d'anatase..... 108

Figure 35 : Représentation de la face (110) avec les complexes de surface l'uranyle. ... 111

Figure 36 : Images AFM des monocristaux de la phase rutile sorbés et non sorbés. 115

Figure 37 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110). 117

Figure 38 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001). 117

Figure 39 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (111). 118

Figure 40 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110) enregistrés avec plusieurs retards. 120
Figure 41 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001) enregistrés avec plusieurs retards. 120
Figure 42 : Spectre XPS du pic C_{1s} obtenu sur le monocristal de la face (110) sorbé à $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-2}$ M. 123
Figure 43 : Spectre XPS des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ obtenu sur le monocristal de la face (110) sorbé à $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-2}$ M. 124
Figure 44 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (110) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}. 126
Figure 45 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (110) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}. 126
Figure 46 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}. 128
Figure 47 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}. 128
Figure 48 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (111) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}. 129
Figure 49 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110) pour différentes concentrations initiales en uranium. 130
Figure 50 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001) pour différentes concentrations initiales en uranium. 131
Figure 51 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (111) pour différentes concentrations initiales en uranium. 131
Figure 52 : Eléments de symétrie des monocristaux de la face (001). 136
Figure 53 : Anisotropie de rotation des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentration en UO_2^{2+}. 137
Figure 54 : Sorption de l'uranyle sur la poudre de rutile en milieu $NaClO_4$ 0,1 M,..... 142
Figure 55 : Sorption de l'uranyle sur la poudre d'anatase en milieu $NaClO_4$ 0,1 M,.... 145

Figure 56 : Dispositif expérimental de spectrofluorimétrie laser. 155
Figure 57 : Schéma de principe du dispositif expérimental : canne porte échantillon pouvant se pivoter de 0 à 90° (1), chambre de préparation (2), chambre d'analyse (3), canon à ions (4), source de rayons X (5), caméra (6) et multiplicateur d'électrons (7). 158
Figure 58 : Schéma de la cellule de réflexion diffuse Harrick modifiée [141]. 159
Figure 59 : Schéma de l'accessoire de réflexion diffuse Harrick [141]. 160
Figure 60 : Schéma de la rampe à vide [141]. 160
Figure 61 : Processus de génération de seconde harmonique. 162
Figure 62 : Montage expérimental GSH. P: polariseur, F : filtre rejetant la fondamentale, Mono : monochromateur, PM : photomultiplicateur, Osc : oscilloscope, Comp : ordinateur. 162

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE TITANE 26

Tableau 1 : Caractéristiques de la maille cristalline de la phase rutile..... 27
Tableau 2 : Caractéristiques de la maille cristalline de la phase anatase 28
Tableau 3 : Données EXAFS obtenus sur le monocristal rutile de la face (110) [70]. 45

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES POUDRES : DONNEES A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET MACROSCOPIQUE 48

Tableau 4 : Surfaces spécifiques obtenues sur les deux poudres de TiO_2. 53
Tableau 5 : Attribution des composantes du pic photoélectrique O_{1s} pour les poudres de rutile et d'anatase. 61
Tableau 6 : Données calculées pour la poudre de rutile. 66
Tableau 7 : Données obtenues par l'approche CD-MUSIC sur les faces cristallines de la phase rutile. 68
Tableau 8 : Données calculées pour la poudre d'anatase. 69
Tableau 9 : Données obtenues par l'approche CD-MUSIC sur les faces cristallines de la phase anatase. 69
Tableau 10 : Densité de sites obtenue par l'approche cristallographique sur la poudre polycristalline de la rutile. 70
Tableau 11 : Densité de sites obtenue par l'approche cristallographique sur la poudre polycristalline de l'anatase. 71
Tableau 12 : pH de point de charge nulle pour les faces cristallines de la phase rutile... 72
Tableau 13 : pH de point de charge nulle pour les faces cristallines de la phase anatase. 73
Tableau 14 : pH de point de charge nulle des 2 poudres de TiO_2. 73
Tableau 15 : Données utilisées pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (0,01 M < I < 0,5 M) ; surface spécifique = 4,9 m^2/g ; m/V = 20 g/L. 78
Tableau 16 : Données utilisées pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (I = 0,1 M) ; surface spécifique = 9,3 m^2/g ; m/V = 20 g/L. 80

Tableau 17 : Constantes de formation des principales espèces de l'U^{VI} en solution..... 85
Tableau 18 : Echantillons des poudres de rutile et d'anatase utilisés pour l'étude spectroscopique..... 92
Tableau 19 : Conditions de sorption des monocristaux de la phase rutile de TiO_2. 93
Tableau 20 : Temps de vie obtenus sur les poudres polycristallines de TiO_2. 100
Tableau 21 : Correspondance bandes de fluorescence - temps de vie pour les poudres de rutile et d'anatase. 102
Tableau 22 : Attribution des composantes du pic photoélectrique O_{1s} pour les poudres de rutile et d'anatase. 105
Tableau 23 : Attribution des composantes du pic photoélectrique U_{4f} pour les poudres de rutile et d'anatase. 108
Tableau 24 : Proportions relatives des deux pics de l'uranium des poudres de rutile et d'anatase. 109
Tableau 25 : Données EXAFS obtenus sur le monocristal rutile de la face (110) [108]. 111
Tableau 26 : Caractéristiques de la pointe et du cantilever utilisés. 114
Tableau 27 : Temps de vie des espèces de surface de l'uranyle présents sur les monocristaux des faces (110), (001) et (111). 119
Tableau 28 : Attribution des bandes de fluorescence aux temps de vie calculés pour les monocristaux des faces (110) et (001). 121
Tableau 29 : Tableau des caractéristiques des spectres XPS de Ti_{2p} des monocristaux de rutile..... 123
Tableau 30 : Caractéristiques utilisées pour la recomposition du spectre O_{1s} des faces (110), (001) et (111)..... 125
Tableau 31 : Paramètres utilisés pour la déconvolution du spectre XPS $U_{4f7/2}$ des monocristaux des faces (110), (001) et (111). 130
Tableau 32 : Proportions relatives des deux pics de l'uranium des monocristaux de la phase rutile..... 133
Tableau 33 : Tableau récapitulatif de l'attribution des sites de surface par les données obtenus en SLRT et XPS sur les substrats de TiO_2..... 135
Tableau 34 : Données introduites lors de la modélisation du saut de sorption 141
Tableau 35 : Résultats de la modélisation : valeurs des constantes d'équilibre de sorption pour le système UO_2^{2+}/rutile et pour une force ionique de 0,1 M. 143
Tableau 36 : Données introduites dans la modélisation du saut de sorption..... 144

Tableau 37 : Résultats de la modélisation : valeurs des constantes d'équilibre de sorption pour le système UO_2^{2+}/anatase et pour une force ionique de 0,1 M. 146

ANNEXE B : CALCULS DES CONSTANTES D'ACIDITE DE SURFACE PAR LE MODELE CD-MUSIC 164

Tableau 38 : Données obtenues pour la maille de rutile 164

Tableau 39 : Données calculées pour la phase rutile 165

Tableau 40 : Constantes de protonation de chaque oxygène de surface calculées pour la phase rutile. 169

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension des mécanismes d'interaction entre un ion en solution et une surface minérale est très importante dans le cadre de la migration d'éléments lourds et/ou toxiques comme le plomb [1], le mercure [2] ou encore le chrome [3,4], mais aussi dans le cadre de la migration des radionucléides provenant des déchets issus du cycle électronucléaire. Les phénomènes de migration sont des effets multiparamétriques, ce qui implique une modélisation très complexe des mécanismes mis en jeu. C'est pourquoi, l'étude de la sorption d'ions sur des solides est indispensable, car il s'agit de l'un des principaux phénomènes susceptibles de ralentir la migration des radionucléides à travers la géosphère [5-7]. L'objectif final de cette étude est donc de pouvoir prédire le plus finement possible la nature et la répartition des espèces présentes à l'interface solide/liquide, en fonction de différents paramètres tels que le pH, la composition des solutions et la température. La première étape est donc d'obtenir les valeurs des constantes d'équilibre de sorption afin d'établir une base de données fiables et comportant le maximum de solides et d'adsorbats. L'étude de ce type de phénomènes passe, dans un premier temps, par la caractérisation du solide en équilibre avec le milieu pour étudier le phénomène d'hydratation de la surface du solide. Dans un second temps, nous allons étudier le phénomène de sorption à l'interface par l'étude du solide équilibré dans un milieu comportant les ions métalliques jouant le rôle d'adsorbat.

Les mécanismes d'interaction entre un ion et une surface sont complexes. En premier lieu, la charge de surface induite par la mise en contact avec une solution aqueuse doit être étudiée pour chaque système solide/solution. Ce paramètre varie généralement avec le pH de la solution et provoque la formation d'un potentiel électrique dont l'influence est souvent décrite par le modèle de la double couche électrique, proposé par Gouy-Chapman. Les mécanismes de sorption d'un ion sur une surface mettent en jeu des énergies chimiques et électriques, ce qui implique des processus complexes d'où l'existence d'une large gamme de modèles d'interaction à l'interface solide/liquide. En second lieu, l'identification et la caractérisation précise des complexes de surface sont primordiales, conduisant à une meilleure compréhension à l'échelle moléculaire de ces phénomènes. Enfin, nous devons étudier la réactivité de ce solide vis-à-vis de l'eau, car c'est, entre autres, cette dernière qui conditionne les propriétés de rétention d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat.

Les études précédentes portant sur la sorption d'un ion sur un solide se sont fondées soit sur des données macroscopiques (courbes de titrages potentiométriques, sauts de sorption en fonction du pH), soit sur des études structurales en utilisant diverses méthodes

spectroscopiques ou encore sur un couplage de ces deux approches [8-13]. Cependant, ces études ont été menées sur un seul type d'échantillon, la plupart du temps sous forme pulvérulente. La méthodologie adoptée, dans l'étude présentée ici, est fondée sur une hypothèse simple : nous allons considérer, pour le même solide, différentes formes de ce solide, soit des poudres polycristallines, soit des monocristaux. L'utilisation de monocristaux nous permet d'étudier l'interaction d'un ion métallique avec une surface dont les sites de sorption sont parfaitement connus. Nous allons donc essayer de rendre compte des propriétés de la poudre à partir des propriétés des faces cristallines composant cette poudre. Nous allons donc faire l'acquisition de données macroscopiques sur la poudre, puis nous allons coupler cette étude à une étude structurale des complexes de surface présents sur les poudres et sur les monocristaux. Enfin, concernant la définition des équilibres de sorption, nous allons modéliser les données macroscopiques en prenant en compte les résultats de l'étude structurale menée sur les poudres et sur les monocristaux, afin de contraindre au maximum les systèmes étudiés. Ainsi, cette étape finale de modélisation sera effectuée avec un minimum de paramètres ajustables pour définir les constantes associées aux équilibres de sorption mis en jeu. Ces constantes d'équilibre pourront être utilisées ultérieurement dans les codes géologiques de migration.

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à l'oxyde de titane TiO_2, car il présente de nombreux avantages tels que sa stabilité chimique et son arrangement atomique de surface parfaitement connu. De plus, ce solide est souvent considéré comme un composé modèle de l'ensemble des oxydes car il présente une maille atomique simple, de plus, il est accessible sous différentes formes : les poudres polycristallines et les monocristaux. En effet, dans cette étude, nous allons calculer les constantes de protonation à l'aide du modèle CD-MUSIC, qui utilise l'arrangement atomique de surface du composé pour ce calcul. C'est pourquoi, nous avons utilisé des monocristaux dans notre étude afin de se rapprocher des propriétés acido-basiques déduites de ce genre de calcul.

L'ion uranyle a été choisi en tant que ion fluorescent représentatif des actinyles. L'emploi de cet ion va nous permettre, en outre, d'utiliser, lors de l'étude structurale sur la poudre et les monocristaux, la spectrofluorimétrie laser qui, de par sa grande sensibilité, est adaptée à l'étude de complexes de surface issus de la sorption d'un adsorbat en monocouche [14,15]. L'étude multi-spectroscopique, en complément de celle menée sur les solides hydratés, va donc nous permettre d'identifier et de caractériser les complexes de surface de l'uranyle avec différentes méthodes : la spectroscopie de photoélectron X pour déterminer l'environnement chimique de l'uranium sorbé, la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse pour étudier les groupements hydroxyles de la surface, et enfin la génération de seconde

harmonique pour obtenir des informations structurales sur les complexes de surface. L'étude de l'environnement chimique de l'uranyle sorbé à la surface va donc nous permettre de déterminer la nature exacte des sites de sorption actifs, présents à la surface de l'oxyde de titane.

Le premier chapitre de ce mémoire synthétisera donc toutes les données issues de la littérature sur l'oxyde de titane. En particulier, nous allons discuter des différents points de vue des auteurs quant à la description de la surface de l'oxyde de titane, lorsque celui-ci est en contact avec une solution aqueuse. Enfin, nous allons présenter l'étude de plusieurs systèmes comprenant différents cations métalliques sorbés à la surface de l'oxyde de titane.

Le deuxième chapitre comportera, en premier lieu, une étude spectroscopique de la surface du solide hydraté permettant d'étudier les réseaux d'atomes d'hydrogène en surface. En second lieu, l'emploi du modèle CD-MUSIC va nous permettre de calculer les constantes de protonation des monocristaux mais aussi des poudres polycristallines à partir des données cristallographiques de ces solides. Ces constantes d'équilibre calculées seront injectées en tant que contraintes dans les données correspondant à la poudre polycristalline. Enfin, l'acquisition et la modélisation des courbes de titrages potentiométriques permettra de déterminer une constante (la valeur de la capacitance). Les constantes de protonation et la capacitance seront des données introduites lors de l'étude du système uranyle sur l'oxyde de titane.

Le troisième chapitre présentera d'abord l'acquisition des sauts de sorption de l'ion uranyle sur les poudres polycristallines. Ensuite, l'identification et la caractérisation des complexes de surface de l'uranyle sur les poudres et sur les monocristaux seront effectuées au moyen d'une étude structurale mettant en jeu plusieurs techniques spectroscopiques. Et enfin, nous présenterons la modélisation des sauts de sorption avec les contraintes issues de l'étude spectroscopique ainsi que les contraintes issues de l'étude de la sorption du proton. Cette modélisation, ne comportant pas de paramètre ajustable, permettra la détermination des constantes d'équilibre de sorption correspondant à un système totalement contraint.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE TITANE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE TITANE

L'étude effectuée, durant cette thèse, a porté sur l'oxyde de titane sous deux formes allotropiques (rutile et anatase). Il est nécessaire, dans un premier temps, de décrire la surface de chaque solide étudié afin de plus aisément comprendre la nature des complexes de surface susceptibles de se former. Ceci constituera une base fondamentale pour l'interprétation des signaux obtenus lors de l'étude multi-spectroscopique.

L'oxyde de titane est un matériau très utilisé à la fois dans le milieu industriel comme composant des réactions photocatalytiques et dans celui de la recherche comme solide méthodologique (maille cristallographique simple, facilité d'obtention du matériau). Il possède de nombreuses caractéristiques intéressantes comme son inertie chimique, sa faible conductivité thermique et ses propriétés de semi-conducteur [16]. Dans ce travail, nous étudierons les propriétés de rétention de l'oxyde de titane vis-à-vis de l'ion uranyle, ce qui nous conduit, dans un premier temps, à nous intéresser à la structure de TiO_2 dont les principales caractéristiques sont rappelées dans cette étude bibliographique. La surface de TiO_2 ne présentant que des liaisons de type Ti—O, il en résulte la possibilité d'un nombre très restreint de sites de surface raisonnablement envisageables. Ce fait nous a conduit à choisir ce matériau comme solide méthodologique représentatif des oxydes. En effet, le but de ce travail étant de comprendre, à l'échelle moléculaire, les processus régissant l'interface solide/solution, il est important de considérer, dans un premier temps, un système ne présentant qu'un nombre limité de combinaisons possibles. En effet, dans le cas de l'oxyde de titane il n'y a que trois types de sites de surface possibles pour la sorption de l'ion uranyle.

Après avoir rappeler les principales caractéristiques des mailles cristallines des deux formes allotropiques considérées dans ce travail, nous nous intéresserons à la réactivité de l'oxyde de titane vis-à-vis de l'eau. Nous décrirons, ensuite, les différentes faces cristallines considérées dans cette étude. Enfin, nous établirons des comparaisons entre notre système (UO_2^{2+}/TiO_2), et d'autres systèmes comprenant différents cations sorbés sur l'oxyde de titane.

I.1.PROPRIETES DU MATERIAU

L'oxyde de titane possède différentes formes allotropiques, dépendant de la température d'obtention du matériau lors de la synthèse. La brookite est la phase majoritaire pour une température inférieure à 450°C, la phase anatase est majoritairement obtenue pour des températures supérieures et enfin entre 600 et 850°C, la phase rutile devient majoritaire [17,18]. Cependant, il est à noter que les températures mentionnées ci-dessus

peuvent être fortement influencées par certains facteurs tels que la taille et la morphologie des grains. Nous avons choisi d'étudier, parallèlement à la phase rutile, la phase anatase car, du fait d'une maille cristalline légèrement différente, elle pourrait présenter une valeur de densité de sites réactifs différente. Par le biais de cette comparaison, nous pourrons valider la méthode utilisée dans ce travail sur deux solides composés des mêmes atomes mais avec des arrangements atomiques différents. De plus, nous avons choisi d'effectuer le calcul des constantes de protonation de l'oxyde de titane à l'aide du modèle CD-MUSIC [19,20] dans le but de minimiser par la suite le nombre de paramètres ajustables lors de la modélisation des données de rétention. C'est pourquoi, l'arrangement atomique différent entre ces deux phases est d'un grand intérêt car dans ce modèle, nous utiliserons les données cristallographiques de chaque phase sur différents arrangements atomiques de surface. Nous ferons ici la description de la maille de chaque phase et nous discuterons des implications possibles des propriétés de semi-conducteur de TiO_2 lors de notre travail.

I.1.1.STRUCTURES CRISTALLINES

I.1.1.1.Phase rutile

Les caractéristiques cristallographiques correspondant à la fiche JCPDS N° 21-1276 sur la phase rutile ont été regroupées dans le tableau 1. La figure 1 est une représentation de cette maille.

Tableau 1 : Caractéristiques de la maille cristalline de la phase rutile

Système quadratique	Paramètres de maille (Å)	Longueur de liaison (Å)
$P4_2/mnm$ 2 motifs/maille	a = b = 4,5933 c = 2,9592 c/a = 0,6442	**Ti – O = 1,946** **Ti – O = 1,984**
	Volume = 62,4344 $Å^3$	

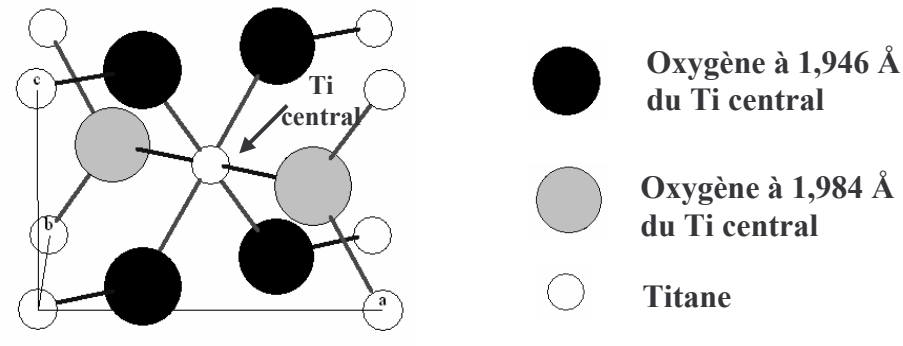


Figure 1 : Représentation de la maille de la phase rutile.

I.1.1.2.Phase anatase

La maille de la phase anatase, correspondant à la fiche JCPDS N°21-1272, est beaucoup plus grande que celle de la phase rutile, en raison d'un paramètre *c* fortement accru (environ 3 fois plus grand pour l'anatase que pour la rutile). Toutes ces données cristallographiques ont été reportées dans le tableau 2 et une représentation de la maille est présentée figure 2.

Tableau 2 : Caractéristiques de la maille cristalline de la phase anatase

Système quadratique	Paramètres de maille (Å)	Longueur de liaison (Å)
$I4_1/amd$ 4 motifs/maille	a = b = 3,7852 c = 9,5139 c/a = 2,5134	**Ti – O = 1,964** **Ti – O = 1,937**
	Volume = 136,3130 $Å^3$	

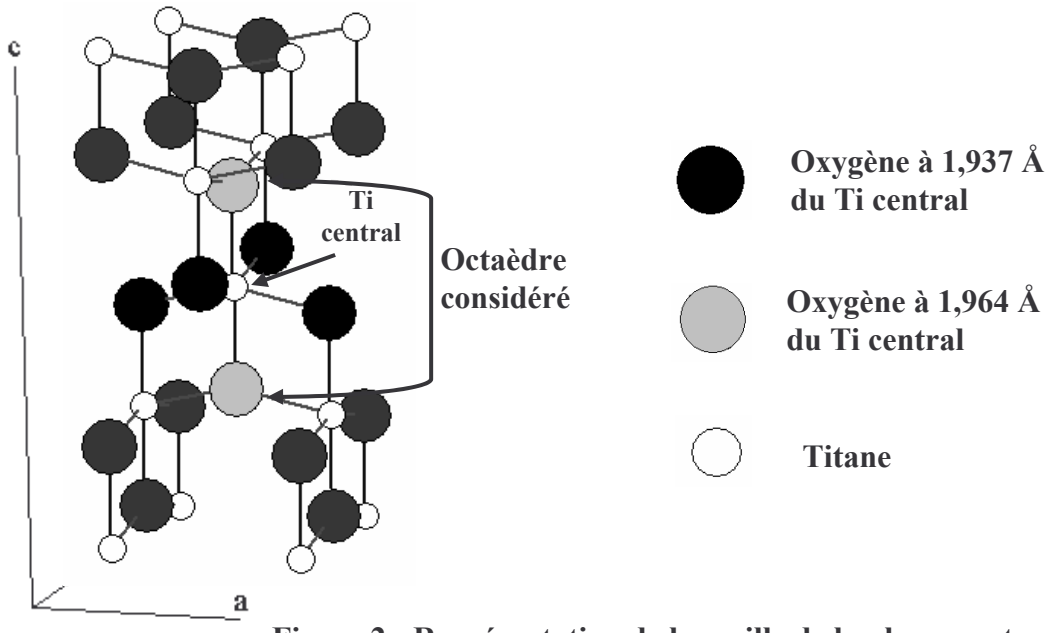


Figure 2 : Représentation de la maille de la phase anatase.

Dans l'octaèdre considéré, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé (par rapport à celui de la phase rutile) au niveau du plan défini par les 4 atomes d'oxygène à 1,937 Å. En effet, ces quatre atomes d'oxygène, comprenant l'atome de titane au centre, n'appartiennent pas à un même plan comme c'est le cas pour la phase rutile.

I.1.2.Propriétés électroniques de TiO_2

Ce travail a pour objet l'étude de la sorption de l'ion uranyle sur l'oxyde de titane. Cet oxyde possède une faible largeur de bande interdite, il est donc considéré comme un semi-conducteur. Ce paramètre prend une grande importance pour savoir si des phénomènes de réduction sont possibles, lors de la sorption de l'uranyle à la surface du solide. En effet, de tels phénomènes pourraient transformer le système étudié, en particulier le degré d'oxydation de l'atome d'uranium.

Au moyen de techniques expérimentales indirectes (mesures d'impédance par méthode électrochimique), certains auteurs ont déterminé que la valeur de la largeur de bande était de 3,0 eV pour la phase rutile, et de 3,2 eV pour l'anatase [16,21]. Il faut donc un apport non négligeable d'énergie pour que le phénomène de conduction ait lieu, quelle que soit la phase considérée. Dans un travail de thèse précédent [16], il a été montré que lors de l'excitation du système UO_2^{2+}/TiO_2 par un rayonnement de longueur d'onde inférieure ou égale à 390 nm, il y avait un phénomène de conduction dans le matériau qui pouvait conduire à la réduction de l'U^{VI} en U^{IV}. En effet, les bandes de conduction et de valence de TiO_2 sont superposables au diagramme potentiel-pH de l'uranium pour toute la gamme de pH. De plus, le potentiel des électrons de la bande de conduction est inférieur au couple rédox U^{VI}/U^{IV}. Lors de l'utilisation de techniques comme la SLRT (Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle), il faudra veiller à utiliser une longueur d'onde d'excitation supérieure à 390 nm afin de s'affranchir de ces phénomènes de photoréduction.

I.2.REACTIVITE DE LA SURFACE DE TiO_2 VIS-A-VIS DE L'EAU

Comme nous allons étudier le système UO_2^{2+}/TiO_2 en milieu aqueux, nous devons connaître, autant que possible, les effets de l'hydratation de la surface ainsi que les conséquences sur la nature des sites de sorption envisageables pour l'ion uranyle. Dans ce même but, plusieurs auteurs ont voulu savoir comment se comportaient les faces cristallines de TiO_2 au contact d'une solution aqueuse et en particulier au contact de la molécule d'eau qui est l'un des adsorbats les plus étudiés dans le cas de l'oxyde de titane. Nous discuterons d'abord des mécanismes proposés dans la littérature concernant la sorption de la molécule d'eau et nous pourrons alors décrire de façon plus précise la structure de l'eau à l'interface de nos matériaux. Enfin, nous discuterons des représentations possibles des faces cristallines de TiO_2 après avoir pris en considération l'hydratation de ces faces.

I.2.1.MECANISMES DE SORPTION DE LA MOLECULE D'EAU

Les mécanismes de sorption de la molécule d'eau sont encore discutés par la plupart des auteurs. Il y a principalement deux interprétations :

- La sorption moléculaire où la molécule d'eau liée à la surface ne subit aucune transformation et vient se fixer sur un atome de titane.
- La sorption dissociative où la molécule d'eau se dissocie en deux entités pour aboutir à la création d'un groupement hydroxyle (appelé OH terminal) situé sur un atome de titane alors que l'atome d'hydrogène se fixe sur un atome d'oxygène de surface dicoordinés pour former un second type de groupement hydroxyle (appelé OH pontant).

Il est à noter que la sorption dissociative a déjà été observée par XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) sur des surfaces possédant des défauts induits lors de traitements thermiques suivis par un bombardement d'ions, et sur des monocristaux n'ayant subi aucun traitement particulier, à part une mise en contact avec une atmosphère humide [22,23].

Il apparaît donc, dans un premier temps, nécessaire de définir si la sorption de l'eau à la surface de l'oxyde de titane s'effectue majoritairement de façon moléculaire ou dissociative.

I.2.2.STRUCTURE DE L'EAU A L'INTERFACE H_2O/TiO_2

Il est communément admis qu'une densité de 2.10^{15} molécules d'eau/cm^2 en surface correspond à une monocouche d'eau moléculaire sur la phase rutile [24]. Afin de simplifier la représentation et donc d'aider à la compréhension de l'interface H_2O/TiO_2, on utilise généralement le concept d'unité de surface élémentaire. Un exemple est présenté ici, figure 3, dans le cas de la face (110). Pour cette face, qui est majoritairement représentée dans la poudre polycristalline, l'unité de surface est composée d'un atome de titane six fois coordinés, d'un second cinq fois coordinés, d'un atome d'oxygène pontant et de deux autres tricoordinés [24].

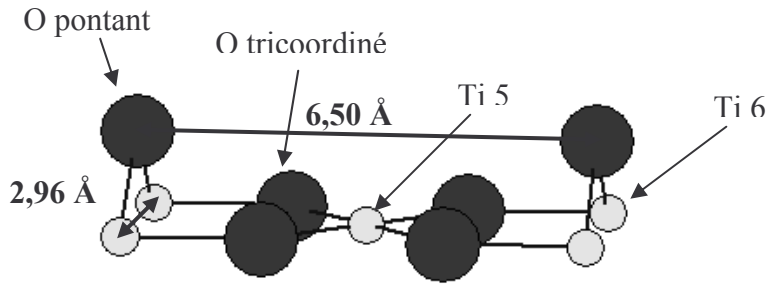


Figure 3 : Unité de surface de la face (110) de la phase rutile.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la sorption de la molécule d'eau peut, a priori, s'effectuer selon deux mécanismes : moléculaire ou dissociatif. Le site de sorption de la molécule d'eau est constitué par l'atome de titane cinq fois coordiné. Dans le cas de la sorption moléculaire, la molécule d'H_2O est donc directement liée à cet atome de titane. Dans le cas d'une sorption de type dissociatif, la molécule d'eau se fragmente en deux entités (H et OH) pour conduire à la formation de deux groupements OH dont le premier est situé à l'aplomb d'un atome de titane, alors que le second correspond à un atome d'oxygène pontant sur lequel vient se fixer un atome d'hydrogène.

En ce qui concerne la phase anatase, les données sont beaucoup moins nombreuses que pour la phase rutile. Cependant, notons que certains auteurs ont déterminé par ATD-ATG (Analyse Thermique Différentielle et Analyse ThermoGravimétrique) [25] que la poudre d'anatase possédait 5 molécules d'eau/nm^2 à sa surface. Ce résultat conduit à une densité de 5.10^{14} molécules/cm^2, soit, environ quatre fois moins que dans le cas de la phase rutile. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, certains auteurs ont choisi comme face représentative de la poudre d'anatase la face (001). Ces auteurs ont donc utilisé l'unité élémentaire de surface correspondant à la face (001) pour représenter la poudre [26]. Cette unité de surface est représentée sur la figure 4.

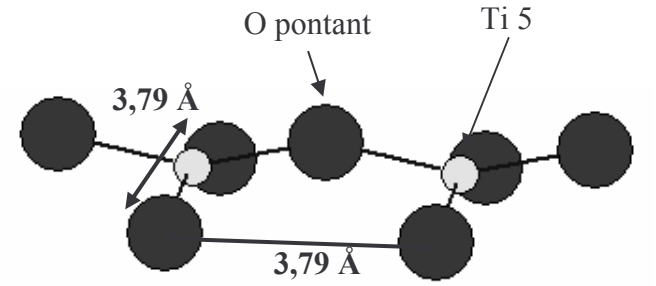


Figure 4 : Unité de surface de la face (001) de la phase anatase.

De la même façon que pour la phase rutile, le site de sorption de la molécule d'eau se situe sur l'atome de titane cinq fois coordiné. Cette molécule d'eau pouvant également se dissocier pour donner deux types de groupements hydroxyles de surface.

I.2.3.REPRESENTATION DE LA SURFACE DE TiO_2 SELON LA LITTERATURE

C'est majoritairement sur la face (110), considérée comme la plus stable des faces cristallines de la phase rutile, que les mécanismes de sorption de la molécule d'eau ont été étudiés par le plus grand nombre d'auteurs.

Nous considérons, dans notre travail, des solides poly ou monocristallins possédant donc une densité de défauts de surface plus ou moins élevée. Ces défauts peuvent être de plusieurs natures, tels que les sites Ti^{3+} ou les lacunes en oxygène, induisant une modification de la réactivité de la surface vis-à-vis des cations métalliques. Pour le cas des sites Ti^{3+}, certaines techniques spectroscopiques employées, telle que l'XPS par exemple, nous permettrons de détecter la présence éventuelle de ce type de défauts en surface de nos échantillons. Par ailleurs, nous devons déterminer s'il y a présence ou non de lacunes en oxygène à la surface des solides étudiés.

Il est à noter que certains auteurs considèrent que la sorption de la molécule d'eau est moléculaire sur les surfaces planes et dissociative sur les points de défaut [27-32]. Par STM (Microscopie à Effet Tunnel) ainsi qu'au moyen de calculs de chimie quantique, il a été montré que la sorption de la molécule d'eau était dissociative sur les lacunes en oxygène. De plus, le taux de dissociation des molécules d'eau serait limité par la densité des lacunes en oxygène [32]. Toutefois, d'autres auteurs ayant étudié la face (110) par XPS estiment que ces mêmes défauts sont guéris par la présence d'eau, les défauts ayant été induits par traitement de surface (bombardement par Ar^{+}) [33]. Cette interprétation est étayée par d'autres études, réalisée par XPS, dans lesquelles il est mentionné que l'exposition du substrat à l'eau crée l'apparition de groupements OH qui guérissent les lacunes en oxygène et comblent donc tous les défauts de surface [34,35]. Parallèlement à ces résultats, d'autres auteurs, lors de l'interprétation de spectres XPS et UPS (Spectroscopie de Photoémission Ultraviolet), ont établi que les groupements OH de surface proviennent de la dissociation de l'eau à 300 K [36,37] et que ces mêmes groupements sont éliminés pour une température supérieure à 500 K [30]. Dans ce cas, les auteurs estiment que la sorption est majoritairement dissociative.

La seule autre face cristalline de la phase rutile pour laquelle la sorption de l'eau a été étudiée est la face (100). Les auteurs utilisant les calculs de chimie quantique sur cette face ont décrit la sorption de l'eau comme étant dissociative pour un faible taux de recouvrement et moléculaire pour un fort taux de recouvrement [38- 40].

Enfin, la sorption de l'eau a également été étudiée par spectroscopie infrarouge (IR) en considérant la phase rutile sous forme pulvérulente [41]. Il a été déterminé que la sorption s'effectuait selon un processus dissociatif sur la face (110), majoritaire dans la composition de la poudre selon les auteurs, conduisant avec la présence de deux types de groupements OH (terminal et pontant) en quantité égale. D'autres auteurs ont utilisé la spectroscopie IR après adsorption de monoxyde de carbone en surface de la phase anatase [42]. D'après ces auteurs, cette adsorption peut être décrite en faisant appel à trois types d'atomes de titane différents : un type hydroxylé appelé « site fort », un type déshydroxylé appelé « site faible » et un site

« très faible » composé par un site Ti^{3+}. Ces mêmes auteurs ont également observé la présence de deux types de groupements OH en surface : un groupement correspondant à l'eau moléculaire et un second attribué à la sorption dissociative de l'eau. Ainsi, la sorption de l'eau sur la poudre d'anatase, d'après ces auteurs, s'effectue simultanément selon les mécanismes dissociatif et moléculaire. Toutefois, les groupements hydroxyles formés sont considérés par ces auteurs comme les sites de surface les plus réactifs.

A l'opposé, d'autres auteurs ont montré par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton [43] que l'épaisseur de la couche sorbée sur la poudre d'anatase reste constante quelles que soient les conditions expérimentales. Il y aurait trois couches successives d'hydratation : la couche la plus externe (50 % de l'épaisseur) serait composée d'eau très mobile, la couche intermédiaire (20 % de l'épaisseur) serait composée d'eau peu mobile et enfin, la couche la plus proche de la surface (30 % de l'épaisseur) serait composée d'eau fortement liée (dissociée ou non). Ce résultat semble donc constitué un argument fort pour étayer l'hypothèse d'une « uniformisation » de la surface du solide après sorption de molécules d'eau et qui s'accompagnerait d'une couche d'eau d'épaisseur constante quelles que soient les conditions expérimentales.

Au regard de ces différents résultats, il apparaît donc que les processus de sorption de la molécule d'eau sont dépendants de la qualité initiale de la surface de l'oxyde de titane : les défauts de surface, en particulier les lacunes en oxygène, sont guéris au travers d'un mécanisme de sorption dissociatif, alors que pour une surface parfaite (sans défauts) la sorption de l'eau s'effectue uniquement selon un processus moléculaire. Les matériaux possédant pour la plupart des défauts en surface, et ce quelle que soit la méthode de synthèse employée, il faudrait donc prendre en compte l'effet de la sorption de l'eau sur ces défauts et les éventuelles conséquences sur les propriétés de rétention du solide. Toutefois, nous nous intéressons à des systèmes en milieu aqueux, il en résulte que d'après les résultats mentionnés ci-dessus, nous pourrons raisonnablement considérer dans la suite de ce travail que l'ensemble des défauts de surface initialement présents sur nos matériaux seront guéris par le biais d'un mécanisme de sorption dissociatif de la molécule d'eau. Ceci semble d'autant plus raisonnable que les expériences de sorption sont réalisées après une période d'hydratation du solide. La surface de l'oxyde de titane sera donc considérée comme totalement hydroxylée quel que soit le matériau (mono ou polycristallin) et quelle que soit la phase cristalline (rutile ou anatase). La surface, après l'étape d'hydratation, sera donc uniquement composée de groupements hydroxyles. Ces groupements seront dénommés soit terminaux pour les groupements OH provenant des molécules d'eau sorbées, soit pontants pour les groupements

OH résultants de la fixation d'un atome d'hydrogène sur un oxygène pontant. Nous avons donc fait le choix d'une représentation des surfaces en accord avec un mécanisme de sorption dissociatif de la molécule d'eau. La représentation des différentes faces de l'oxyde va permettre de considérer une surface (1ère couche) comprenant uniquement des atomes d'oxygène, alors que les atomes de titane seront situés en 2ème couche atomique.

I.3.CHOIX DE LA REPRESENTATION DE LA SURFACE POUR CHAQUE SUBSTRAT ETUDIE

Les faces cristallines ont été représentées avec uniquement des atomes d'oxygène en surface car les différents substrats, monocristaux et poudres, seront en contact de solutions aqueuses pendant une période suffisante pour atteindre l'équilibre d'hydratation (12 heures environ). Nous avons choisi de placer les atomes d'oxygène, provenant de la sorption de l'eau, perpendiculaires à la surface, afin de considérer une configuration minimisant au maximum les répulsions inter-atomiques. Enfin, nous avons déterminé par des calculs *ab initio* de chimie quantique [44] que la longueur de la liaison Ti – O était de l'ordre de 1,9 à 2 Å pour les groupements OH. Munis de toutes ces données, nous avons représenté les différentes faces cristallines des phases rutile et anatase.

I.3.1.PHASE RUTILE

L'oxyde de titane a souvent été choisi comme modèle représentatif des oxydes. En particulier, la phase rutile a été très étudiée car, comme nous l'avons mentionné précédemment, elle a fait l'objet de nombreuses études théoriques qui ont permis de calculer l'énergie de surface du matériau [45,46]. De plus, cette phase possède un vaste domaine d'applications expérimentales pour l'étude, par exemple, des phénomènes photocatalytiques. On peut, en effet, obtenir une large gamme de solides depuis les poudres polycristallines jusqu'aux monocristaux.

I.3.1.1.Poudre polycristalline

La poudre polycristalline de rutile fait l'objet d'un consensus concernant la stabilité relative de ses différentes faces cristallines. En effet, la plupart des auteurs s'accordent à dire que la face (110) est majoritaire et que les faces (100) et (101) sont en quantités égales et minoritaires. Ce résultat a été déterminé par l'exploitation des propriétés optiques du cristal de rutile et l'étude des plans de clivage de ce matériau [47,48]. Par ailleurs, d'autres auteurs ont mentionné, pour la poudre de rutile, une distribution des faces de 60 % pour la face (110) et 20 % pour chacune des faces (100) et (101) [41].

I.3.1.2.Faces cristallines

Cette étude a porté sur deux formes allotropiques de l'oxyde de titane (rutile et anatase) mais aussi, pour une de ces phases (rutile), sur différents types d'échantillons tels que les poudres polycristallines et les monocristaux. Nous présentons, ici, les principales faces cristallines connues qui ont déjà été déterminées et/ou considérées comme étant les plus stables. Enfin, pour chacune de ces faces nous donnons une représentation en accord avec une hydroxylation homogène de toute la surface.

I.3.1.2.1.Face (110)

La face (110) correspond au plan de clivage du cristal de rutile et donc, est une face que l'on retrouve majoritairement dans les cristaux naturels [47,48]. De plus, la confirmation de sa stabilité particulière a été établie par des calculs de chimie quantique de la minimisation de l'énergie totale de la surface [45]. Cette face est composée de trois types d'atomes d'oxygène (les O tricoordinés, les O pontants, et les O terminaux disposés selon la direction [001]) et d'un seul type d'atome de titane six fois coordinés (Ti 6) [49].

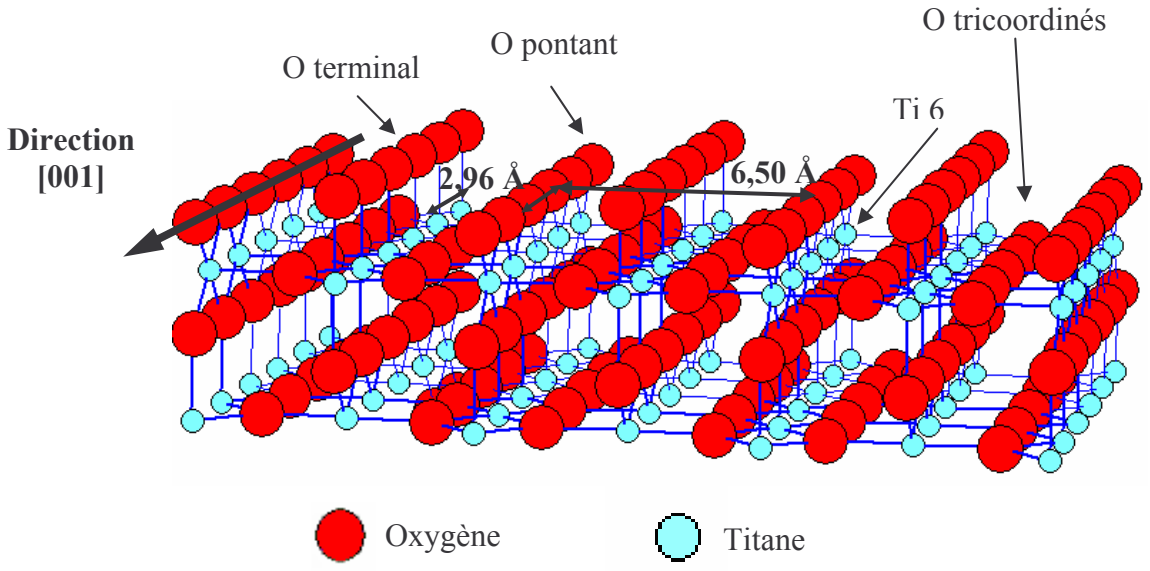


Figure 5 : Face (110) de la phase rutile.

Nous avons indiqué sur la figure 5 les distances en Ångström entre les différents atomes de surface. Nous pouvons remarquer que la distance est identique entre deux atomes d'oxygène pontants et deux atomes de titane six fois coordinés, selon la direction [001], avec une distance de 2,96 Å. De plus, la même remarque peut être faite selon la direction [1$\bar{1}$0], avec une distance de 6,50 Å.

Beaucoup d'études utilisant des techniques d'imagerie ont été mises en œuvre pour l'étude de la face (110). Ainsi, des marches de 3,2 Å ont été observées en STM (Microscopie à Effet Tunnel) après traitement de la surface par ablation puis recuit à 1100 K sous ultravide [50]. D'autres auteurs ont déterminé par STM une distance moyenne de 6,3 Å entre les rangées des atomes d'oxygène pontants, ce qui est en accord avec les données cristallographiques obtenues sur la maille [51].

Dans l'ensemble de la littérature, il est mentionné qu'il se produit en surface un phénomène de relaxation des atomes et donc une reconstruction de la surface de l'oxyde de titane. En effet, pour le phénomène de relaxation, les atomes de titane et d'oxygène de la surface, n'ayant pas leur coordinence satisfaite, cherchent par la diminution des liaisons Ti—O à minimiser l'énergie de surface de TiO_2. En particulier, les auteurs ont observé par SXRD (Diffraction des Rayons X en Surface) que les longueurs de liaison entre les atomes d'oxygène pontants de la surface et les atomes de titane diminuent de 0,3 Å pour une valeur initiale de 1,95 Å [52]. Cependant, ce phénomène de relaxation n'a pas été étudié en présence d'eau mais sous ultravide, ce qui reste éloigné de nos conditions expérimentales de sorption.

I.3.1.2.2.Face (001)

La face (001) présente un arrangement atomique fort différent de la face (110). De plus, elle a été beaucoup moins étudiée car, d'après des calculs *ab initio*, elle est considérée comme beaucoup moins stable thermodynamiquement que la face (110) [45]. Cependant, des synthèses permettent d'obtenir des monocristaux de cette face. Ceci laisse supposer qu'il y a probablement des reconstructions qui stabilisent la structure de surface bien que nous ne possédions encore que peu d'informations sur ces phénomènes [49].

Dans un souci d'homogénéité, notre représentation de la face (001) comprend deux types d'atomes de titane différents (cinq et six fois coordinés) et deux types d'atomes d'oxygène (terminaux et pontants) disposés selon la direction [100]. En effet, comme pour la face (110), nous considérons que les atomes de titane de surface sont hydroxylés par la mise en contact du solide avec une solution aqueuse.

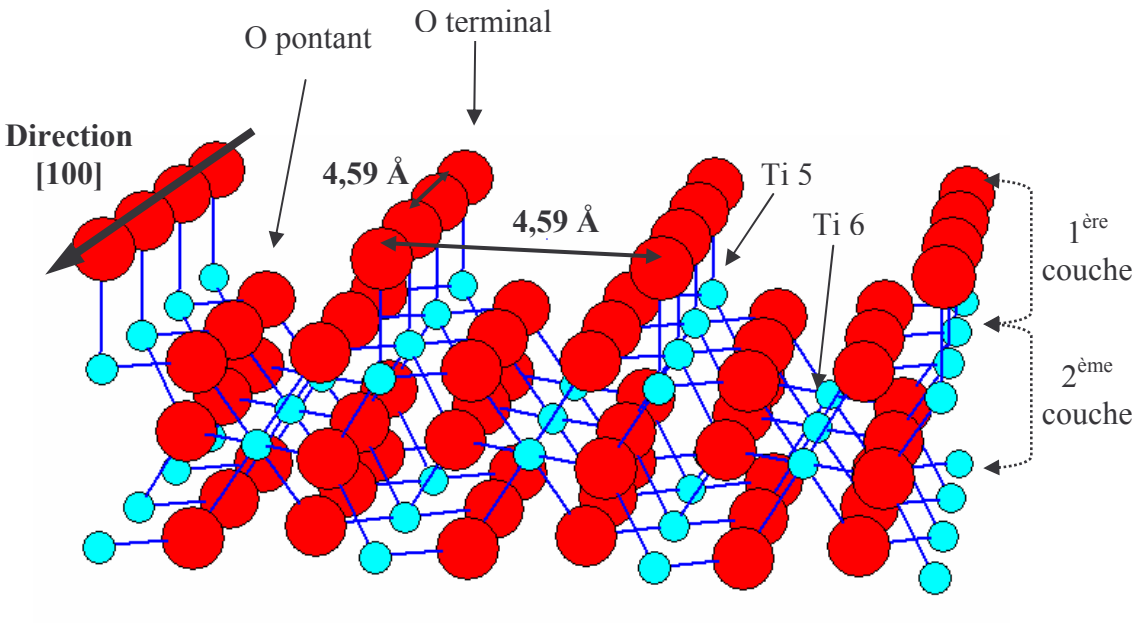


Figure 6 : Face (001) de la phase rutile.

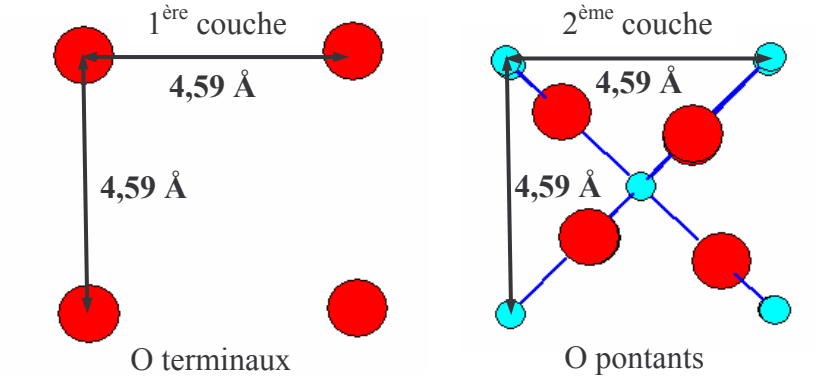


Figure 7 : Face (001) de la phase rutile (projections sur le plan 001).

La face (001) de la phase rutile peut être décomposée en unités élémentaires de forme carrée, avec les mêmes distances (4,59 Å) entre deux atomes d'oxygène et deux atomes de titane, selon les deux directions [100] et [010]. Comme dans le cas de la face (110), l'étude par STM a montré l'existence de marches de 3 Å à la surface de la face (001) [53]. Cependant, à l'aide des images obtenues par AFM (Microscopie à Force Atomique), nous avons pu déterminer que la surface, dans notre cas, était composée de terrasses dont la longueur est de 20 à 75 nm [54].

I.3.1.2.3.Face (111)

Il s'agit de la face cristalline de la phase rutile qui a été la moins étudiée et pour laquelle on ne possède que très peu de données. La seule information fiable indique qu'il y a beaucoup de reconstructions possibles dépendant de la température de recuit [55]. Cependant, nous avons choisi de décrire cette face avec une représentation homogène avec celle de la face (001) qui possède un arrangement atomique de surface similaire. Elle présente donc des atomes de titane six fois coordinés et un seul type d'atomes d'oxygène pontants, situés selon la direction [0$\bar{1}$1].

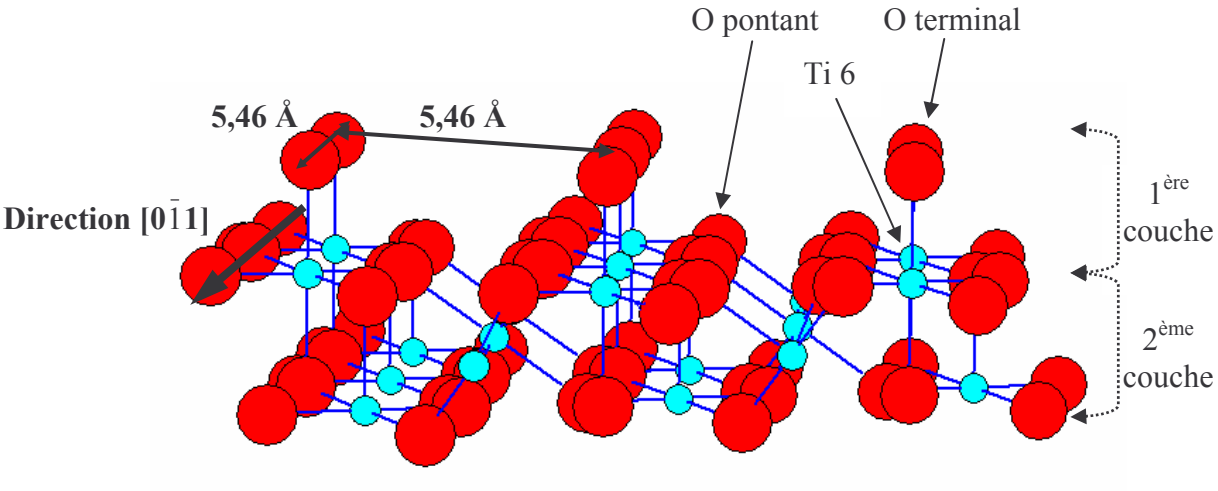


Figure 8 : Face (111) de la phase rutile.

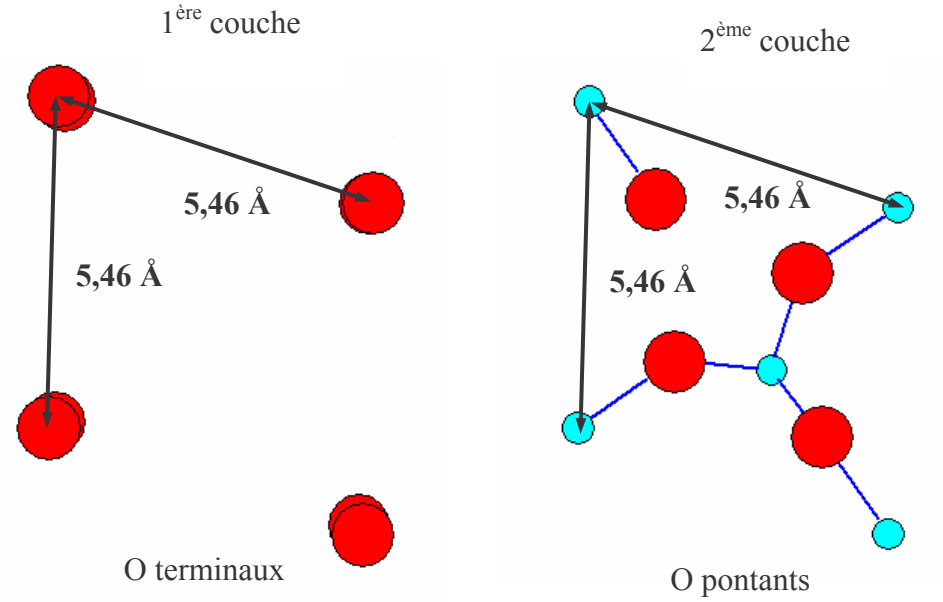


Figure 9 : Face (111) de la phase rutile (projections sur le plan 111).

Les distances entre les atomes de titane et les atomes d'oxygène sont de 5,46 Å. De la même façon que pour la face (001), la surface peut être décomposée en unités élémentaires présentant une forme de parallélogrammes.

I.3.1.2.4.Faces (100) et (101)

Sur chacune de ces faces il n'existe que peu de données expérimentales, car leur arrangement atomique de surface fait intervenir des phénomènes de reconstruction encore mal connus. Par exemple, pour la face (100), des calculs de chimie quantique ont permis d'établir qu'il y avait plusieurs types de réarrangements atomiques possibles à la surface de ce matériau (en prenant en compte les lacunes en oxygène avec différents types de relaxation de la surface) [46].

I.3.2.PHASE ANATASE

La phase anatase est une forme allotropique de l'oxyde de titane qui a été beaucoup moins étudiée que la phase rutile. En effet, les monocristaux d'anatase sont très difficiles à obtenir par les voies de synthèse utilisées d'ordinaire pour l'obtention des monocristaux de rutile. Cependant, des études sont en cours sur les faces cristallines les plus stables et il reste encore des contradictions quant à la nature des faces composant la poudre polycristalline [25,26,42,56,57].

I.3.2.1.Poudre polycristalline

Si la nature des faces composant la poudre de rutile est relativement bien acceptée par la plupart des auteurs, celle de l'anatase est quant à elle beaucoup plus discutée. Certains auteurs estiment que la majorité des synthèses donne des poudres d'anatase possédant une composition avec une majorité des faces (100) et (101) en quantité égale et une faible proportion de la face (001) [26,42]. Cette distribution pourrait peut-être être proche de celle de notre matériau fourni par CERAC. Cependant, d'autres auteurs considèrent qu'il faut prendre en compte les plans de clivage des cristaux naturels d'anatase (principalement la face (001)) [48]. C'est pourquoi, ces auteurs proposent une distribution des faces radicalement différente avec la face (001) largement majoritaire et les faces (100) et (101) très minoritaires [57].

- Il ne nous a pas été possible de définir une méthode expérimentale fiable pour déterminer la composition exacte de la poudre d'anatase utilisée dans cette étude. En effet, les techniques utilisant la Diffraction des Rayons X ne permettent pas une telle précision concernant la composition cristallographique des poudres. Il y a, en

particulier, des problèmes d'orientation des micro-cristallites lors de l'échantillonnage de la poudre. De plus, la taille des grains de la poudre doit être suffisamment faible pour ne pas induire de déformation des pics de diffraction. Notre choix s'est donc porté sur la composition généralement proposée pour les poudres synthétiques. Dans la suite de ce travail, nous considèrerons donc une majorité d'orientations (100) et (101) en quantité égale ainsi qu'une minorité de la face (001).

I.3.2.2.Faces cristallines

I.3.2.2.1.Face (001)

Comme pour la phase rutile, nous avons choisi de décrire la surface comme étant hydroxylée. Elle présente donc un seul type d'atomes de titane (six fois coordinés) et deux types d'atomes d'oxygène (O pontants et O terminaux). Ainsi, la représentation de chaque face cristalline sera cohérente, respectant une hydroxylation homogène de la surface.

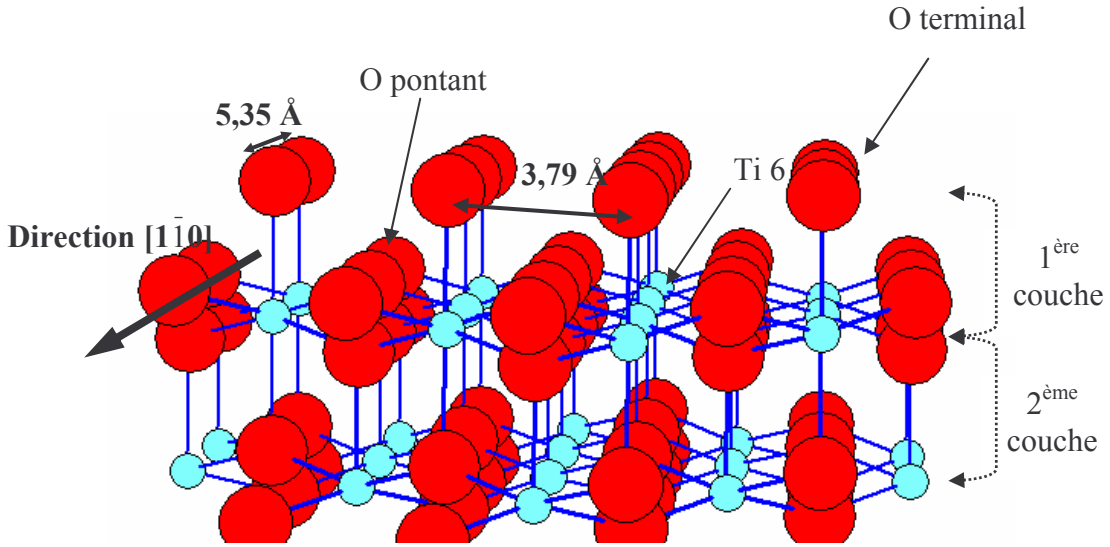


Figure 10 : Face (001) de la phase anatase.

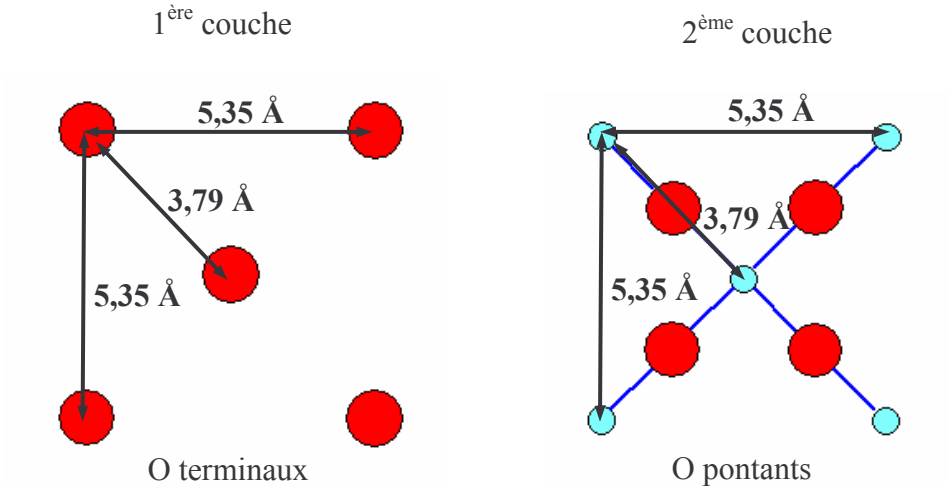


Figure 11 : Face (001) de la phase anatase (projection sur le plan 001).

La représentation proposée pour la face (001) de la phase anatase nous permet de souligner un certain nombre de points communs avec la face (110) de la phase rutile concernant l'arrangement atomique.

I.3.2.2.Faces (101) et (100)

Les calculs de la minimisation de l'énergie de surface ont permis de considérer la face (101) comme la plus stable des faces cristallines de la phase anatase [58,59]. De plus, les auteurs ayant utilisé l'imagerie STM sur ce monocristal, décrivent cette face avec deux types d'atomes de titane (quatre et cinq fois coordinés) et deux types d'atomes d'oxygène de surface (soit tricoordinés, soit pontants) [60]. Une représentation de la face (101) hydroxylée est présentée figure 12. Nous pouvons observer en surface un seul type d'atomes de titane (6 fois coordinés) ainsi que deux types d'atomes d'oxygène (O pontant et O terminal).

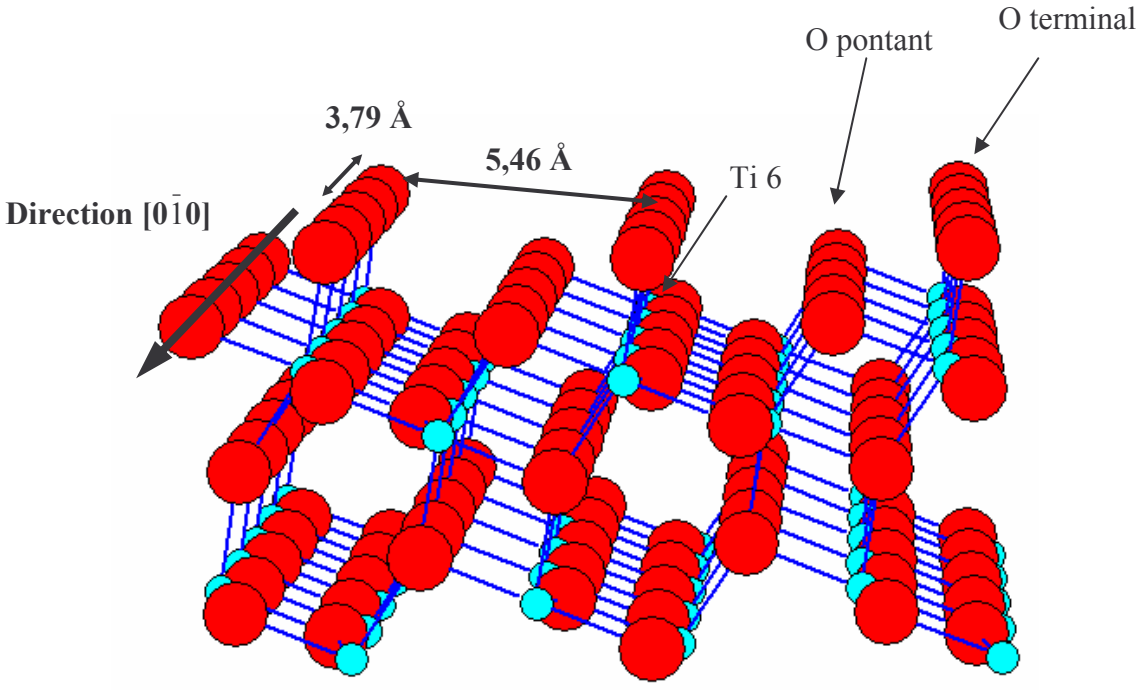


Figure 12 : Face (101) de la phase anatase.

Nous ne disposons que de très peu d'informations sur la face (100). Elle est considérée comme une surface stable thermodynamiquement par l'ensemble des auteurs. L'arrangement atomique de la surface est très proche de celle de la face (101) avec les mêmes types d'atomes de titane et d'oxygène.

CONCLUSION :

Nous avons, tout d'abord, discuté des mécanismes de sorption de la molécule d'eau à la surface de l'oxyde de titane. Nous avons pu montré que, dans nos conditions expérimentales, la sorption de la molécule d'eau selon un mécanisme dissociatif, avec formation de groupements hydroxyles à la surface des matériaux, était le plus probable. Nous avons alors choisi de représenter les faces cristallines des phases rutile et anatase avec uniquement des atomes d'oxygène en surface, de manière à rendre compte le plus fidèlement possible d'une surface totalement hydroxylée. En effet, nos expériences de sorption se faisant en milieu aqueux, il nous fallait choisir une représentation en accord avec les différentes études qui seront présentées dans la suite de ce travail, c'est-à-dire qui corresponde au mieux à nos conditions expérimentales de sorption. Il nous restera néanmoins à confirmer, par la mise en œuvre de différentes techniques expérimentales, le caractère dissociatif des processus de sorption de la molécule d'eau lors de l'étape d'hydratation de nos solides. Enfin, malgré les différences entre la maille cristalline de la phases rutile et celle de la phase anatase, nous avons pu remarqué que l'arrangement atomique en surface restait proche pour les deux phases allotropiques.

I.4.SORPTION DE DIFFERENTS IONS SUR L'OXYDE DE TITANE

Après avoir présenté les principales données bibliographiques portant sur les mécanismes de sorption de la molécule d'eau sur l'oxyde de titane, nous nous sommes intéressés aux données concernant la sorption d'autres molécules à la surface de TiO_2. En effet, ceci va nous permettre de répertorier l'ensemble des données concernant les conditions expérimentales de sorption ainsi que les principaux résultats obtenus au moyen de différentes techniques spectroscopiques. De plus, cette partie de notre travail va permettre de comparer notre représentation des différentes surfaces étudiées avec celle choisie par différents auteurs. Ceci va nous apporter un certain nombre d'indications sur les sites de sorption envisageables à la surface de l'oxyde de titane. Nous allons évoquer, dans un premier temps, la sorption du sodium sur le solide, car nos expériences avec l'uranyle se feront en milieu perchlorate de sodium. Dans un deuxième temps, nous tenterons de résumer les différentes données structurales obtenues concernant la sorption de cations métalliques sur TiO_2.

I.4.1.CAS PARTICULIER DU SODIUM

Il existe une littérature abondante concernant la sorption du sodium sur la face (110) du rutile tant au niveau expérimental qu'au niveau théorique. Le fait le plus pertinent, pour notre

problématique, est que, par XPS et UPS, il a été déterminé que la présence de sodium à la surface du solide favorise la sorption du dioxyde de carbone et conduit même, pour un fort taux de recouvrement, à la formation de complexes carbonatés à la surface du solide. Nous devrons tenir compte de ce résultat, lors de l'exploitation des spectres de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) du carbone sur lesquels la présence de plusieurs contributions est donc envisageable. La deuxième remarque importante résulte d'observations effectuées par STM selon lesquelles une concentration de sodium en solution très élevée (correspondant à 30 % de la monocouche) serait nécessaire pour que la sorption de cet élément s'effectue à température ambiante sur la face (110) de la rutile [61,62]. Enfin, certains auteurs ont proposé l'existence de différents sites de sorption pour le sodium sur la face (110) [63,64]. Il existerait deux sites de type tridentate bien distincts : soit entre deux atomes d'oxygène tricoordinés et un atome d'oxygène pontant, soit entre deux atomes d'oxygène pontants et un troisième tricoordiné.

Il a donc été établi que la sorption du sodium à la surface de l'oxyde de titane est possible à température ambiante à condition que sa concentration en solution soit élevée, en raison d'une constante de sorption présentant une valeur faible.

I.4.2.SORPTION DE CATIONS METALLIQUES SUR TiO_2

Une revue bibliographique rassemble l'ensemble des données obtenues par différentes techniques expérimentales mais aussi par des calculs de chimie quantique portant sur la sorption de différentes entités sur l'oxyde de titane [49]. Parmi ces espèces, les cations métalliques sont majoritaires. Afin de tenter de mieux comprendre le système étudiés (UO_2^{2+}/TiO_2), nous nous attacherons ici à mentionner les principaux résultats reportés dans la littérature en ce qui concerne la sorption de différents métaux.

La sorption du cobalt (Co^{II}) a été étudiée par EXAFS (Spectroscopie d'Absorption des Rayons X) [34]. Dans ce travail, les auteurs ont comparé les résultats obtenus après sorption du cobalt sur les faces (110) et (001) de la phase rutile. Ils ont ainsi déterminé que le cobalt formait les mêmes complexes de surface pour ces deux orientations cristallographiques. Les auteurs considèrent que les molécules d'eau sont sorbées de façon dissociative et forment des groupements OH qui comblent tous les défauts provoquant une hydroxylation uniforme de la surface. La représentation des surfaces après hydratation que nous avons choisi dans ce travail est en très bon accord avec l'approche mentionnée dans cette publication. De plus, dans cet article les auteurs ont montré qu'il y avait deux types de complexe de surface pour le cobalt sur les faces (110) et (001) : un complexe monodentate résultant de la sorption du cation sur un atome d'oxygène pontant et un second complexe, bidentate, formés lors de la sorption du

cobalt sur deux atomes d'oxygène terminaux. Ce résultat indique donc une possibilité pour l'adsorbat de se fixer sur les deux types d'atomes d'oxygène présents à la surface de TiO_2. Ces deux types d'atomes d'oxygène de surface sont donc tous les deux réactifs et constituent de ce fait des sites de sorption éventuels pour l'ion uranyle qu'il faudra considérer dans la suite de ce travail. Enfin, au moyen d'un calcul fondé sur le principe de Pauling, ces mêmes auteurs ont déduit de la comparaison des liaisons de valence pour les complexes sorbés et non sorbés, que la sorption du cobalt s'accompagnait du relargage de 0 à 2 H^+ par atome de cobalt. Ce résultat indique donc une déshydroxylation partielle de la surface lors de la sorption de cations métalliques.

Dans la revue bibliographique précédemment citée [49], la sorption de la majorité des métaux de transition a été répertoriée avec, en particulier, le cuivre, le palladium et le nickel. Une étude réalisée par STM concernant la sorption du cuivre sur la face (110) de la rutile a révélé que les complexes de surface formaient des rangées parallèles dont le nombre augmentait avec le taux de recouvrement [65]. D'autres auteurs ont étudié la sorption du palladium toujours sur la face (110) par STM. Ils ont déterminé qu'à faible taux de recouvrement, les complexes de surface du Pd se situaient sur les atomes d'oxygène pontants et qu'à fort taux de recouvrement, ils se fixaient plutôt sur les atomes d'oxygène terminaux provenant des molécules d'eau sorbées sur les sites Ti^{4+} de surface. Ce résultat implique une différence de réactivité entre les deux groupements de surface avec des atomes d'oxygène pontants plus réactifs que les atomes d'oxygène terminaux [66,67]. Enfin, la sorption du nickel sur la face (110) de la phase rutile a été beaucoup étudiée, en particulier au moyen de calculs de chimie quantique, certains auteurs ont déterminé que le nickel se sorbait majoritairement sur les atomes d'oxygène pontants [68]. Toutefois, ces résultats méritent d'être confirmés par des mesures expérimentales. De façon générale, une large gamme de métaux a été étudiée sur la face (110) [69]. Les états d'oxydation du titane avant et après sorption de métaux ont été étudiés conduisant à différents résultats selon la nature du cation considéré. En effet, si l'hafnium possède une très forte influence sur l'état d'oxydation du titane et fait apparaître d'autres états d'oxydation de Ti (en particulier Ti^{3+}), le cuivre, lui, n'en a aucune. Il sera donc nécessaire de vérifier ce point lors de l'utilisation de techniques expérimentales pouvant permettre de détecter les changements de degré d'oxydation du titane.

I.4.3.ETUDE PAR EXAFS DE L'ION URANYLE SORBE SUR L'OXYDE DE TITANE

Certains auteurs ont étudié le système UO_2^{2+}/TiO_2 par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) [70]. Ils ont considéré la phase rutile sous forme de poudre mais

également de monocristaux présentant les orientations cristallographiques (110) et (001). Ils ont conclu, pour ces différents solides, que le complexe de surface formé par l'uranyle était mononucléaire en raison de l'absence de signaux correspondants à une retrodiffusion U—U. Par ailleurs, ils ont démontré que le bâtonnet d'uranyle était parallèle à la surface du solide et lié de façon bidentate aux atomes d'oxygène de la surface. Enfin, ces auteurs ont établi que le complexe de surface de l'uranyle était de type sphère interne. Le tableau 3 récapitule les principales données obtenues par ces auteurs : nombre de voisins de l'atome d'uranium et distances respectives.

Tableau 3 : Données EXAFS obtenus sur le monocristal rutile de la face (110) [70].

EXAFS	**Nombre de voisins de U**	**Distances des atomes voisins**
U = O	2 O	1,79 Å
U – $O_{surface}$	2 O	2,31 Å
U – OH_2 (1^{ere} sphère)	3 O	2,46 Å
U --- OH_2 (2^{eme} sphère)	2 O	3,56 Å
U --- Ti	1 Ti	3,02 à 3,12 Å

CONCLUSION :

Les principales données concernant le système que nous nous proposons d'étudier ont été réunies dans cette étude bibliographique. Comme nous travaillons en milieu aqueux, nous avons choisi de représenter les faces cristallines totalement hydroxylées avec uniquement des atomes d'oxygène en surface. Pour la même raison, nous avons décidé de ne pas tenir compte des reconstructions et défauts de surface car les molécules d'eau sorbées guérissent ces déformations de la surface, par un mécanisme de sorption dissociatif. De plus, cette interprétation a déjà été établie par des auteurs ayant étudié la sorption du cobalt sur l'oxyde de titane en milieu aqueux. Par ailleurs, nous avons mentionné qu'il semblait y avoir une différence de réactivité entre les atomes d'oxygène pontants et les atomes d'oxygène terminaux vis-à-vis des cations métalliques. Enfin, nous allons vérifier, dans le prochain chapitre, la présence de groupements hydroxyles à la surface de nos échantillons, par l'acquisition de courbes de titrages potentiométriques ainsi que par des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie de photoélectrons X et la spectroscopie infrarouge.

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES POUDRES : DONNEES A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET MACROSCOPIQUE

CHAPITRE II :

CARACTERISATION DES POUDRES : DONNEES A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET MACROSCOPIQUE

Nous avons discuté dans le chapitre précédent du choix de la représentation de la surface de l'oxyde de titane le plus adapté compte-tenu des objectifs de notre travail. Nous avons ainsi choisi de représenter les surfaces comme totalement hydroxylées. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, il convient maintenant de mettre en œuvre des techniques permettant d'étayer ce choix. Le principal objectif de ce chapitre sera donc d'étudier plus particulièrement la surface du solide après sa mise en équilibre avec la phase aqueuse. Ceci nous permettra par la suite de mieux comprendre la réactivité de l'oxyde de titane vis-à-vis de l'ion uranyle. Ce travail inclura, bien sûr, la détermination des propriétés acido-basiques des deux solides d'intérêt.

Dans un premier temps, nous devrons confirmer, au moyen de mesures expérimentales, que l'hydroxylation de la surface s'effectue de façon homogène, résultant d'une sorption de la molécule d'eau selon un mécanisme dissociatif. Pour cela, nous procèderons à l'identification des groupements « OH » et « H_2O » présents à la surface du solide, principalement au travers d'une étude spectroscopique réalisée au moyen de deux techniques : XPS et DRIFT.

Dans un second temps, nous étudierons, plus particulièrement, les propriétés acido-basiques des solides. Pour cela, nous procèderons à la détermination des constantes de protonation au moyen d'un modèle empirique considérant le calcul de la neutralisation de la charge de l'atome d'oxygène par les atomes métalliques environnants (modèle de Pauling). Cette approche a été récemment améliorée [19,20] afin de prendre en compte l'existence de plusieurs distances métal-oxygène dans les solides (CD-MUSIC). Ce modèle apparaît donc parfaitement adapté dans notre cas puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'oxyde de titane présente deux distances Ti—O différentes, qu'il s'agisse de la phase anatase ou de la phase rutile.

Enfin, nous présenterons les résultats des expériences de titrages potentiométriques, puis nous procèderons à la modélisation des courbes obtenues pour les deux poudres polycristallines en utilisant un modèle de complexation de surface (CCM). L'ensemble de ce travail nous permettra donc de déterminer tous les paramètres indispensables, par la suite, à la modélisation des sauts de sorption présentés dans le prochain chapitre de ce mémoire.

II.1.CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POUDRES

II.1.1.LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les deux solides étudiés dans ce travail ont été fournis par les sociétés CERAC et PROLABO avec une pureté de 99,5 % pour les deux poudres. Nous avons utilisé la Diffraction des Rayons X par la poudre afin de vérifier le bon degré de cristallisation des deux solides ainsi que l'absence de phases secondaires en quantité notable. L'appareil utilisé était un diffractomètre de type Röntgen (BRUKER AXS – D8 Advance) utilisant la raie Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å). Les spectres ont été enregistrés pour une gamme de valeurs de 2 θ comprises entre 10 et 80° avec un pas de 0,01° et une vitesse de 1°/min. La base de données JCPDS a été utilisée pour l'indexation des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les figures 13 et 14 présentent les diagrammes obtenus, ainsi que les indices de Miller correspondants aux différents pics observés. Les diagrammes obtenus sont en parfait accord avec les fiches JCPDS n° 21-1276 pour la poudre de rutile et n° 21-1272 pour la poudre d'anatase, car comme le montrent les figures 13 et 14, toutes les raies de diffraction ont pu être indexées à l'aide de ces fiches. Ce résultat témoigne donc de l'absence de phases secondaires en quantité notable qui seraient susceptibles d'affecter nos résultats. Par ailleurs, nous pouvons également constater que les diagrammes obtenus sont de très bonne qualité, avec un important rapport signal/bruit, ce qui nous indique une très bonne cristallisation des deux solides.

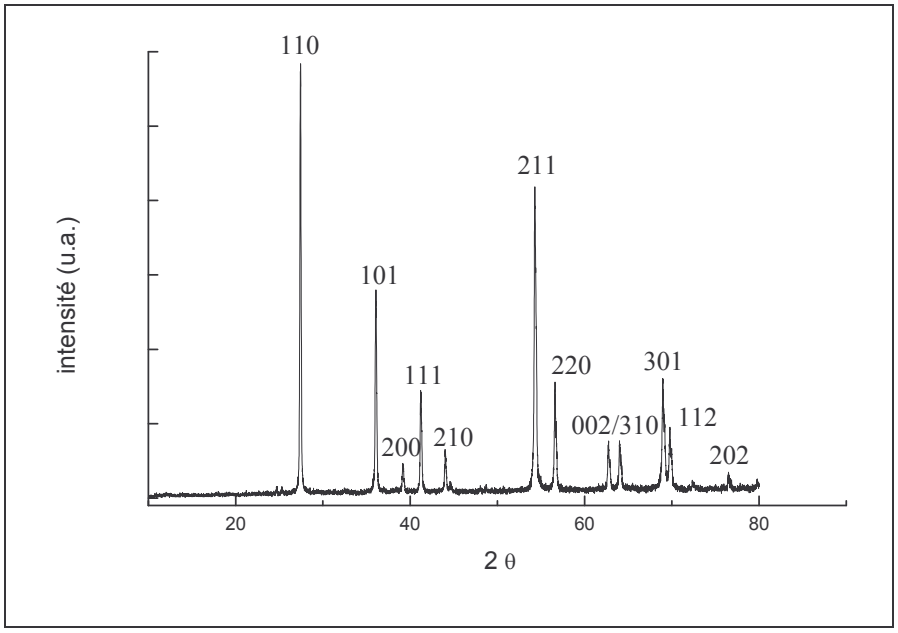


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre de rutile (Fiche JCPDS N° 21-1276).

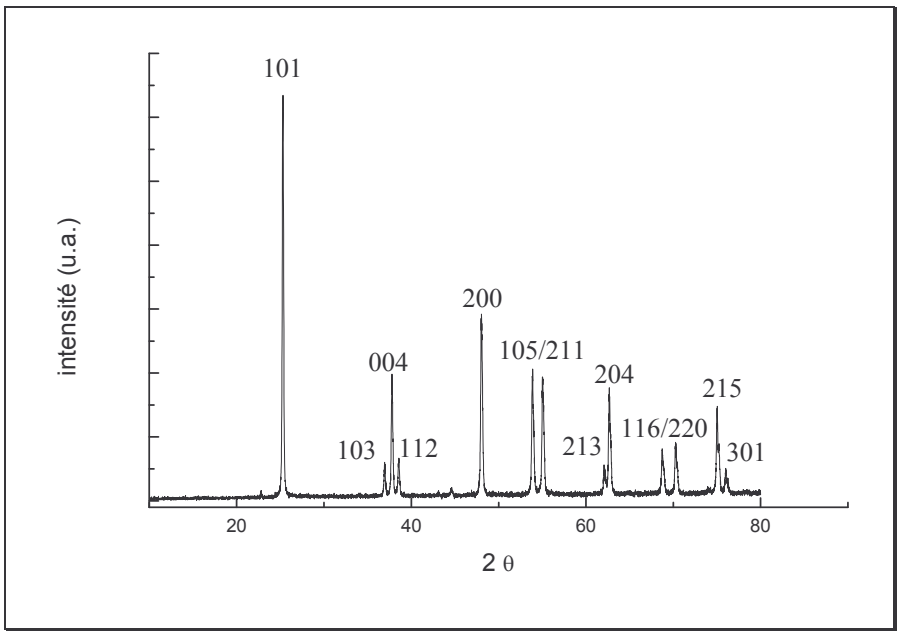


Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'anatase (Fiche JCPDS N° 21-1272).

II.1.2.MORPHOLOGIE DES POUDRES POLYCRISTALLINES

II.1.2.1.Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été mise en œuvre dans le cadre de ce travail afin d'acquérir un certain nombre d'informations concernant la morphologie des particules composant chacune des poudres ainsi que leur taille moyenne. L'analyse des échantillons par MEB a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'université Henri Poincaré de Nancy I, sur un appareil HITACHI S2500. La tension d'accélération généralement utilisée lors des observations était comprise entre 15 et 30 kV, et les échantillons avaient préalablement subis une métallisation à l'or.

La figure 15 présente les clichés obtenus, pour différents grossissements, dans le cas de la poudre de rutile et de la poudre d'anatase. Nous disposons grâce à ces clichés d'informations importantes sur la taille moyenne des grains de chacune des poudres. En effet, nous pouvons constater que la taille des grains n'est pas la même pour les deux poudres : dans le cas de la poudre de rutile, cette taille est de l'ordre du micromètre alors que pour l'anatase la taille moyenne des particules est bien inférieure (environ 0,1 μm). La seconde information que nous pouvons tirer de l'observation de ces clichés, concerne la morphologie des particules. Sur le cliché obtenu pour le plus fort grossissement avec la poudre rutile (Figure 15c), nous pouvons constater que les particules se présentent sous la forme de plaquettes. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle il existe bien une orientation préférentielle des micro-

cristaux composant la poudre polycristalline de rutile. Si l'on se réfère au chapitre précédent, nous pouvons raisonnablement supposer que la face majoritairement présente dans ce matériau est la face cristalline (110). Dans le cas de la poudre d'anatase, la forme des particules semble moins nette, ceci résulte très certainement du fait que la taille moyenne des grains est faible pour ce solide. Toutefois, compte-tenu des remarques faites dans le chapitre précédent, cette observation ne semble pas étonnante puisque pour ce matériau, nous avons vu que les auteurs estimaient que les deux orientations cristallographiques (100) et (101) étaient majoritairement observées pour des poudres synthétiques.

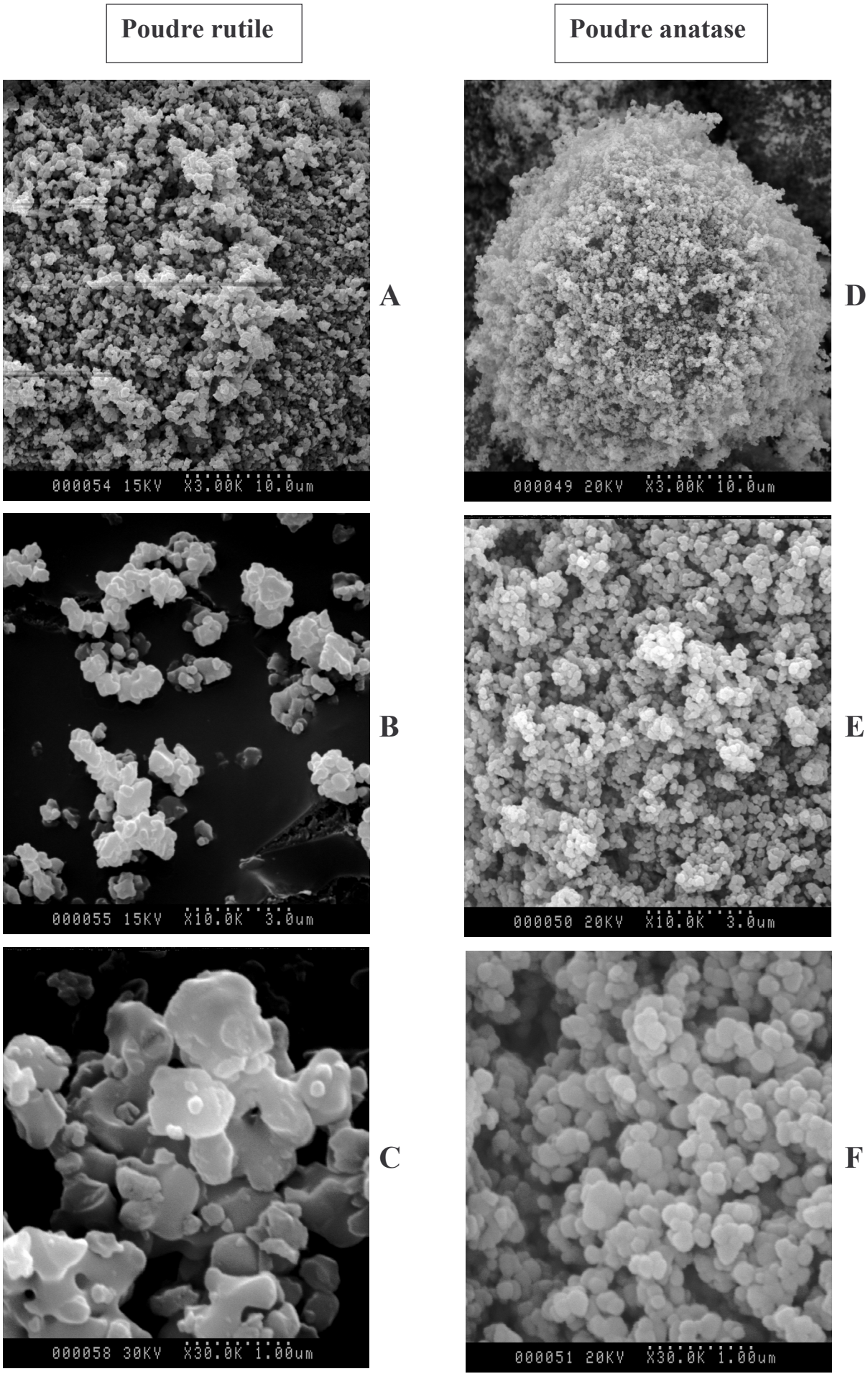


Figure 15 : Images obtenues en MEB sur les poudres de rutile et d'anatase.

II.1.2.2.Mesure de la surface spécifique

Les mesures des surfaces spécifiques des deux matériaux étudiés ont été effectuées au moyen d'un appareil COULTER SA 3100 selon la méthode B.E.T. d'adsorption d'azote. Les échantillons ont été préalablement soumis à un dégazage à 80°C pendant 15 heures afin d'éliminer les traces d'eau adsorbées à la surface des solides. La surface spécifique obtenue dans le cas de l'anatase est environ deux fois plus importante que celle obtenue pour la poudre de rutile. Or, comme nous l'avons déjà mentionnée, la température de synthèse des poudres est plus élevée dans le cas de la phase rutile (vers 900°C) que pour la phase anatase (vers 400°C). Ceci pourrait expliquer les différences observées, en raison notamment d'une porosité plus faible du matériau traité à plus haute température. Le tableau 4 regroupe les résultats obtenus. Notons, que l'incertitude associée à ces mesures est estimée à ± 0,2 m^2/g.

Tableau 4 : Surfaces spécifiques obtenues sur les deux poudres de TiO_2.

Phases de TiO_2	**Surface spécifique (m^2/g) ± 0,2**
Rutile	4,9
Anatase	9,3

La valeur de la surface spécifique est un paramètre fondamental quand le sujet d'étude est une interface solide/solution. En effet, cette valeur va permettre de quantifier la surface réelle de solide en contact avec la solution aqueuse. Connaissant la densité de sites de surface, nous pourrons alors aisément en déduire la quantité de sites de surface susceptibles de réagir avec le cation en solution. La connaissance de ce paramètre permettra, par la suite, une comparaison directe des résultats obtenus pour les systèmes U(VI)/anatase et U(VI)/rutile en ce qui concerne le taux de recouvrement de la surface.

II.1.3.CARACTERISATION DE LA SURFACE APRES HYDRATATION

Il est à noter que tous les résultats présentés ici ont été obtenus sur des poudres ayant subies une étape préalable d'hydratation selon des conditions qui seront décrites plus en détail dans le prochain chapitre de ce mémoire lorsque nous aborderons la description du protocole expérimental de sorption de l'uranyle. L'étape d'hydratation consiste simplement à mettre en contact, sous agitation rotative continue (45 tr/min) pendant 12 heures, 200 mg de solide avec 10 ml d'une solution de sel de fond ($NaClO_4$), de concentration égale à 0,1 M et ajustée au pH désiré. Afin de mieux comprendre les effets de l'hydratation sur la surface des solides étudiés

et de confirmer les hypothèses énoncées dans le précédent chapitre, nous allons réaliser une étude spectroscopique sur des échantillons préalablement mis en équilibre avec la solution aqueuse. Pour cela, nous avons considéré deux techniques spectroscopiques complémentaires permettant de sonder sélectivement la surface de nos échantillons : la Spectroscopie Infrarouge à Réflexion Diffuse et la Spectroscopie de Photoélectrons X. Ces deux méthodes d'analyse apparaissent tout à fait complémentaires puisque, alors que la première nous permettra de sonder les modes vibrationnels des liaisons métal-oxygène de la surface, la seconde va nous apporter, au travers des déplacements chimiques observés, des informations sur l'environnement proche des atomes d'oxygène présents en surface de nos matériaux.

II.1.3.1.Spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT)

La spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) est une technique d'analyse sensible aux surfaces dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 450 à 4000 cm^{-1}. Les spectres de réflexion diffuse, en moyen infrarouge, ont été obtenus au moyen d'un appareillage développé au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy [71]. L'acquisition des spectres a été effectuée en utilisant un spectromètre Perkin Elmer 2000 FTIR, équipé d'un détecteur en sulfate de triglycine deutériée (DTGS), d'une séparatrice en bromure de potassium et d'une source globar. La résolution spectrale d'un tel dispositif est de 4 cm^{-1}. Les spectres de réflexion diffuse sont enregistrés de 450 à 4000 cm^{-1} et sont obtenus par accumulation de 25 spectres individuels. Le spectre de la référence (poudre de KBr) est enregistré à 25°C et sous vide (10^{-4} Torr). Le spectre en réflectance est obtenu en combinant la mesure et la référence ($R = -\log I/I_0$). La pression, en équilibre avec l'échantillon, est mesurée à l'aide de deux jauges complémentaires (Ionisation de 10^{-7} à 10^{-3} Torr et Pirani de 10^{-4} à 1000 Torr). Le système de pompage est constitué d'une pompe à spirales pour un vide primaire et d'une pompe turbo-moléculaire hybride pour le vide secondaire. Ce dispositif permet d'obtenir une atmosphère résiduelle dépourvue de polluant (huiles…) afin d'éviter une éventuelle contamination des échantillons. Ce montage expérimental présente l'avantage de permettre l'acquisition de spectres sans dilution préalable des échantillons dans du bromure de potassium tout en ayant un contrôle de la pression de 1000 à 10^{-4} Torr. Ainsi, il est possible de contrôler la quantité d'eau en surface des échantillons. Nous avons considéré essentiellement deux pressions partielles de vapeur d'eau : une première correspondant à un taux d'humidité relative (P/P_0) de 30 % qui reflète les conditions d'un échantillon sous atmosphère courante, et une seconde correspondant à un

taux d'humidité relative de 0 % permettant l'élimination de la majorité des molécules d'eau faiblement liées à la surface.

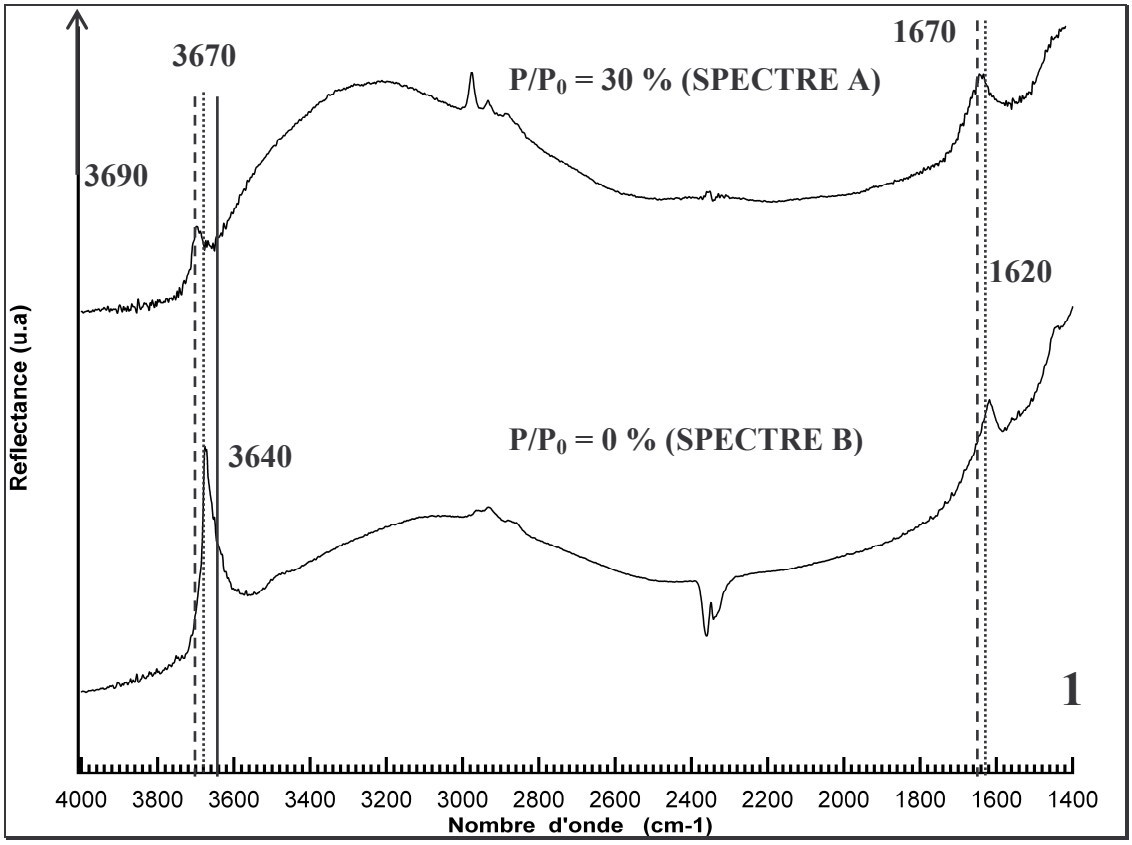
L'ensemble des spectres IR présentés ici a été obtenu en considérant la poudre d'anatase. En effet, l'emploi de celle-ci a permis d'obtenir un bien meilleur rapport « signal sur bruit » et a permis l'interprétation complète des spectres, ce qui s'est avéré impossible dans le cas de la poudre de rutile. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, les surfaces des deux phases sont relativement similaires, nous pouvons donc raisonnablement supposer que les résultats obtenus pour la poudre d'anatase seront transposables à la poudre de rutile. Cette technique spectroscopique permet la discrimination des énergies correspondant aux modes de vibration de la liaison O—H des molécules présentes en surface. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement au domaine des énergies d'élongation des liaisons OH (3600-3700 cm^{-1}) et au domaine des énergies de déformation de la molécule d'eau (vers 1600 cm^{-1}).

Echantillon non sorbé et teneur relative en eau de 30 % :

Nous avons débuté notre étude par l'analyse de la poudre d'anatase non sorbée sous une pression partielle d'eau représentative de celle de l'atmosphère. La première remarque importante est que l'on observe sur le spectre correspondant à cet échantillon (figure 16-1, spectre A), une très large bande dans le domaine d'énergie 3000-3600 cm^{-1}. Cette bande résulte des modes de vibration des molécules d'eau. Ceci a pour conséquence principale que le signal obtenu dans la région 3600-3700 cm^{-1} qui correspond aux modes de vibrations des groupements OH présente un rapport signal/bruit relativement faible, comme nous pouvons le constater sur la figure 16-2 (spectre A).

Toutefois, nous pouvons noter la présence d'un pic principal dans le domaine des énergies d'élongation, centré à 3690 cm^{-1}, attribué aux modes de vibration des groupements OH (figure 16-1 et 16-2, spectre A). A ce pic des énergies d'élongation correspond le pic des énergies de déformation, situé à 1670 cm^{-1}. Nous pouvons également identifier la présence d'un épaulement situé vers 3670 cm^{-1}, visible sur la figure 16-2 (spectre A). Par contre, compte-tenu de la résolution du spectre, il est difficile d'identifier un pic dans le domaine des énergies de déformation qui soit corrélé à ce second pic d'élongation.

Les pics présents dans la région de 2850-2930 cm^{-1} correspondent aux liaisons CH des groupements CH_2 et CH_3 présents en tant qu'impuretés à la surface du solide. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère.



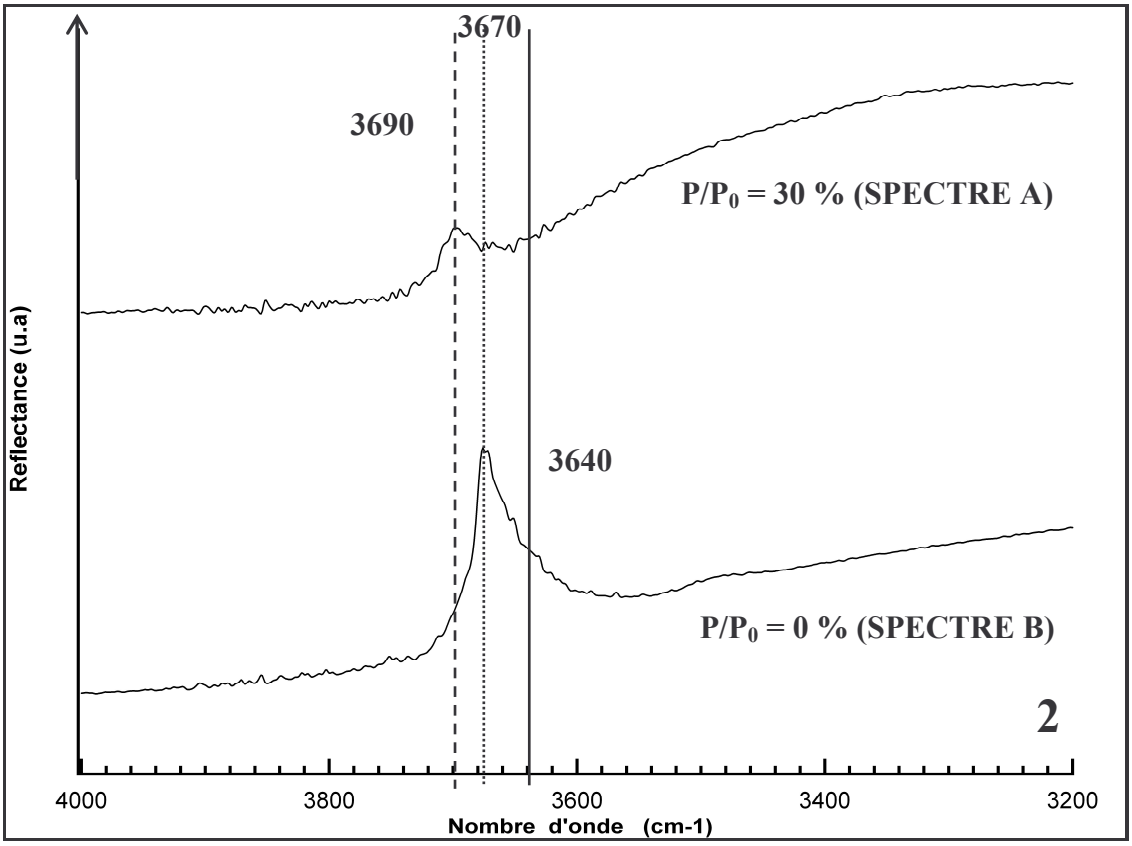


Figure 16 : Spectres IR de la poudre d'anatase à P/P_0 = 30 % et P/P_0 = 0 % sur l'ensemble du spectre (1) et sur la gamme de 4000 à 3200 cm^{-1} (2).

Echantillon non sorbé et teneur relative en eau de 0% :

Le spectre B correspond au même échantillon que ci-dessus, mais avec une pression relative en eau quasi nulle résultant de la mise sous-vide de l'échantillon ($P = 10^{-4}$ Torr). Nous pouvons tout de suite noter sur le spectre (A) présenté figure 16-1, que l'intensité de la bande s'étendant sur le domaine 3000-3600 cm^{-1} est beaucoup moins intense que dans le cas précédent. Ceci témoigne bien sûr de la perte de molécules d'eau faiblement liées à la surface du solide. Il en résulte que les pics observés dans la région 3600-3700 cm^{-1} sont bien mieux définis. Nous pouvons observer une très nette évolution du spectre IR avec l'apparition d'un pic situé à 3670 cm^{-1} dans le domaine des énergies d'élongation, qui est corrélée à l'apparition d'un pic centré à 1620 cm^{-1} dans le domaine des énergies de déformation. De plus, un épaulement à 3640 cm^{-1} est parfaitement visible (figure 16-2, spectre B). Enfin, il semble qu'un épaulement persiste vers 3690 cm^{-1}.

Le pic situé vers 3670 cm^{-1} a déjà été observé par différents auteurs utilisant la spectroscopie IR pour étudier la poudre d'anatase mais, son attribution varie selon les publications considérées. En effet, ce pic a été attribué à des groupements OH isolés [72], à des groupements OH sorbés sur les cations Ti^{4+} [42] ou encore, à des groupements OH terminaux [57]. En nous basant sur l'ensemble des données répertoriées dans le chapitre précédent et, en particulier, compte-tenu de l'arrangement atomique en surface de l'oxyde de titane, nous avons attribué cette énergie d'élongation aux groupements OH terminaux, mais elle pourrait également correspondre à des molécules d'eau fortement liées à la surface (type $Ti—OH_2$), la spectroscopie infrarouge ne permettant pas de faire une réelle discrimination entre ces deux configurations. Par ailleurs, l'énergie de déformation de ces mêmes groupements est donc de 1620 cm^{-1} (figure 16-1, spectre B). Cette interprétation est en accord avec la littérature puisque plusieurs auteurs considère que le pic situé à 1620 cm^{-1} est une signature de la présence de groupements OH terminaux doublement protonés ($Ti—OH_2$) [73,74]. Nous pouvons constater que la mise sous vide de l'échantillon induit une forte augmentation de l'intensité relative de ces deux pics. Dans le même temps, nous pouvons observer une très nette diminution de l'intensité relative du pic situé à 3690 cm^{-1}, ce phénomène étant également visible dans le domaine des énergies de déformation pour le pic situé à 1670 cm^{-1}. Les pics situés à 3690 et 1670 cm^{-1} étant fortement perturbés par la mise sous-vide de l'échantillon, nous pouvons donc les attribuer aux modes de vibration des molécules d'eau faiblement liées aux groupements OH de surface au travers de liaisons hydrogène. Cette attribution est en parfait accord avec une étude précédente [25] selon laquelle le pic situé à 3690 cm^{-1} correspondrait aux modes de vibration des molécules d'eau

rapidement désorbées par élévation de la température. Enfin, l'apparition d'un épaulement situé à 3640 cm^{-1} lors de la mise sous vide de l'échantillon peut sembler étonnante. En effet, compte tenu de la nature des matériaux étudiés, ce signal devrait correspondre aux modes de vibration des groupements OH constitués d'un atome d'oxygène pontant. Dans ce cas, ce même pic devrait être observé pour l'échantillon analysé avec une teneur relative en eau de 30% (figure 16-2, spectre A). Toutefois, comme nous l'avons souligné précédemment, les différents modes de vibration des molécules d'eau induisent, pour cet échantillon, une forte perturbation du signal dans la région 3600-3700 cm^{-1} conduisant à masquer la présence d'un épaulement à 3640 cm^{-1}. Cette attribution est conforme au fait que nous nous attendons à une longueur de la liaison O-H plus grande dans le cas des atomes d'oxygène pontants que dans le cas des atomes d'oxygène terminaux en raison d'un transfert de charge plus important dans ce second cas. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous aborderons le calcul des constantes de protonation du matériau.

En résumé, nous proposons donc l'interprétation suivante : (3690, 1670 cm^{-1}) correspond à la signature de molécules d'eau faiblement liées à la surface, (3670, 1620 cm^{-1}) correspond à des groupements OH terminaux ou à des molécules d'eau fortement liées à la surface et enfin, (3640 cm^{-1}) reflète la présence de groupements OH composés d'un atome d'oxygène doublement coordiné à la surface. La figure 17 permet de visualiser le mécanisme proposé pour la déshydroxylation partielle de la surface lors de sa mise sous vide, avec en particulier la perte des molécules d'eau initialement liées à la surface au travers de liaisons hydrogène.

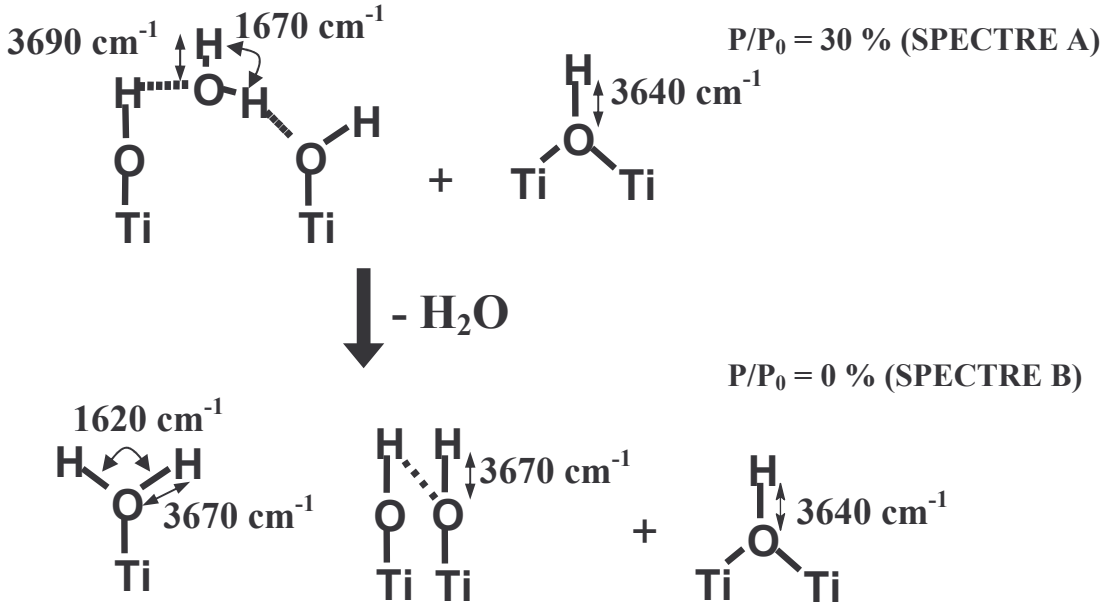


Figure 17 : Groupements présents à la surface de la poudre d'anatase.

Afin de confirmer ces résultats, les matériaux hydratés ont également été analysés au moyen de la spectroscopie de photoélectrons X. Cette technique va nous permettre de discriminer les atomes d'oxygène de surface appartenant aux molécules d'eau, aux groupements OH terminaux et éventuellement aux groupements OH pontants.

II.1.3.2.Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique spécifique à l'analyse de la surface des solides. Par ailleurs, l'environnement chimique d'un atome va modifier l'énergie des niveaux électroniques de l'atome sondé (déplacement chimique), il sera alors possible de discriminer les différents environnements des atomes présents en surface des échantillons.

L'appareil utilisé pour ce travail se situe au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy. C'est un appareil de marque KRATOS (type : AXIS Ultra DLD) avec un analyseur hémisphérique à 180°, utilisant la raie Kα de l'aluminium et équipé d'un monochromateur permettant l'utilisation de la raie Kα1 à 1486,69 eV. En raison du caractère non conducteur des échantillons, il a été nécessaire de corriger les différents spectres obtenus de l'effet charge. Pour cela, nous avons utilisé comme référence le pic C_{1s} du carbone de contamination, situé à 284,6 eV.

Les matériaux, sous forme pulvérulente, sont dispersés sur une feuille autocollante en cuivre. Ils sont ensuite placés dans la chambre d'analyse puis mis sous ultravide (10^{-9} Torr). L'incertitude sur les valeurs des énergies de liaison tirée de cette analyse est évaluée à 0,2 eV. La recomposition des pics s'effectue au moyen du logiciel XPSpeak [75] en considérant une ligne de base de type SHIRLEY. La méthodologie adoptée pour l'analyse des spectres obtenus consiste à faire varier les énergies de liaison ainsi que les aires des différents pics, tout en conservant fixes, pour un même élément, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) et le pourcentage lorentzien-gaussien qui caractérisent la forme générale du pic observé. Notons que pour le pourcentage lorentzien-gaussien, des valeurs comprises entre 40 et 60 % ont été retenues.

Nous n'avons reporté ici que les spectres de l'atome d'oxygène pour les deux phases de l'oxyde de titane, le but n'étant que de mieux comprendre les processus d'hydroxylation de la surface (figure 18 et figure 19).

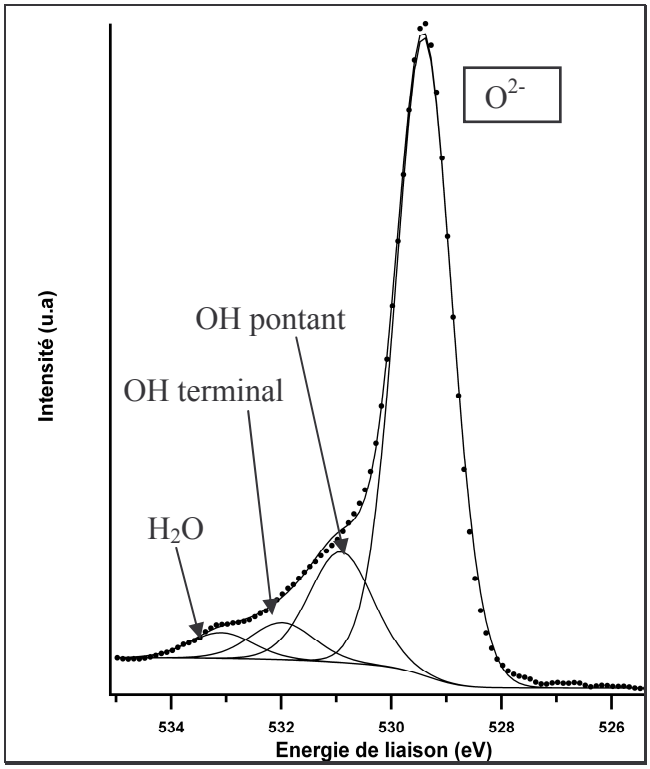


Figure 18 : Spectre XPS du pic O_{1s} de la poudre de rutile non sorbée.

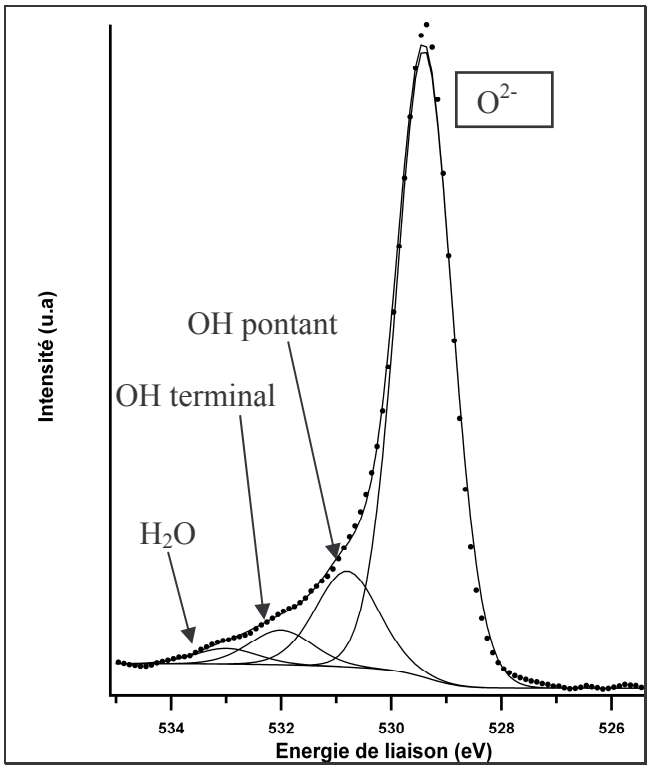


Figure 19 : Spectre XPS du pic O_{1s} de la poudre d'anatase non sorbée.

La recomposition des signaux correspondant aux orbitales 1s de l'atome d'oxygène a nécessité de considérer quatre composantes. L'interprétation des différents signaux obtenus a été réalisée en accord avec les données disponibles dans la littérature [22,23,37]. La première composante, observée pour une énergie de 529,6 eV et qui est également la plus intense, a été attribuée aux atomes d'oxygène du matériau massif, c'est-à-dire, si l'on se reporte à la structure de nos oxydes, aux atomes d'oxygène triplement coordinés. La seconde composante est observée pour une énergie de 531,0 eV et a été attribuée aux atomes d'oxygène doublement coordinés présents en surface alors que la troisième composante (532,2 eV) correspond à des atomes d'oxygène simplement coordinés. Enfin, le dernier pic photoélectrique centré à 533,2 eV est communément attribué à de l'eau moléculaire sorbée. Soulignons que l'ordre énergétique des différentes composantes est en parfait accord avec les conclusions de l'étude réalisée par spectroscopie infrarouge.

Le tableau 5 récapitule les caractéristiques utilisées pour la recomposition des pics photoélectriques correspondant aux orbitales 1s de l'atome d'oxygène. Nous avons également rappelé dans ce tableau les attributions proposées pour les différents signaux observés.

Tableau 5 : Attribution des composantes du pic photoélectrique O_{1s} pour les poudres de rutile et d'anatase.

Energie de liaison (eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G	Attribution des O
529,6	1,2	40	O^{2-}
531,0	1,4	40	OH pontant
532,2	1,4	40	OH terminal
533,2	1,4	40	H_2O

La spectroscopie XPS nous a permis de discriminer les différents types d'atomes d'oxygène présents à la surface des poudres d'anatase et de rutile. Nous avons ainsi pu confirmer les interprétations tirées de l'analyse par spectroscopie infrarouge. La combinaison de ces deux techniques a donc permis de montrer qu'il existe deux types distincts de groupements OH en surface de nos solides après l'étape d'hydratation (groupements pontants et terminaux). De plus, nous avons montré l'existence de molécules d'eau non dissociées et fortement liées à la surface, aussi bien dans le cas de la phase rutile que de l'anatase.

II.2.DETERMINATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES MATERIAUX : APPROCHE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'objectif du travail réalisé ici étant de minimiser le nombre de paramètres ajustables, nous avons choisi de calculer les valeurs des constantes intrinsèques d'équilibre au moyen d'un modèle empirique fondé sur le concept de Pauling [19,20]. Ce calcul peut être effectué pour chacune des faces cristallines d'un matériau donné et il est, ensuite, envisageable de tenter de rendre compte des propriétés acido-basique d'un matériau pulvérulent à partir d'un calcul effectué pour chacune des faces cristallines présentes dans cette poudre. Cette approche devrait permettre de mettre en évidence, s'ils existent, des phénomènes coopératifs entre les différentes faces cristallines au sein d'une poudre.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la nature des faces cristallines majoritairement rencontrées pour les poudres d'anatase et de rutile était connue. Ainsi, en ce qui concerne la phase rutile, la face cristalline (110) est largement majoritaire (60%) alors que les faces (100) et (101) sont également observées mais ne représentent chacune que 20%. Par ailleurs, nous avons discuté, à l'aide des données disponibles dans la littérature, de la composition de la poudre d'anatase et nous avons conclu que dans notre cas nous pouvions considérer l'existence d'une large majorité des faces cristallines (100) et (101) dans le matériau pulvérulent.

Après avoir calculé les constantes de protonation correspondant aux différentes orientations cristallographiques rencontrées dans la poudre (en utilisant l'approche CD-MUSIC), nous allons rendre compte des propriétés acido-basiques des matériaux pulvérulents, au moyen d'un modèle de complexation de surface, en modélisant les courbes de titrages potentiométriques réalisées avec les poudres. Pour cela, nous tiendrons bien sûr compte des proportions relatives des différentes faces cristallines dans la poudre considérée. Ainsi, les constantes de protonation qui sont généralement des paramètres ajustables lors de la simulation des courbes de titrages potentiométriques vont devenir, dans notre cas, des données introduites dans la modélisation en tant que contraintes.

II.2.1.CALCUL DES CONSTANTES DE PROTONATION PAR LE MODELE CD-MUSIC

Le modèle MUSIC, acronyme pour MUltiSIte Complexation, développé par Hiemstra *et al.* [76] repose sur le principe de Pauling pour la compensation des charges dans un matériau donné. Il repose donc sur une approche cristallographique de la surface, et conduit à la détermination de la charge résiduelle portée par les différents types d'atomes d'oxygène présents en surface du solide. Ce qui différencie principalement cette approche, c'est qu'elle

conduit à la détermination de charges résiduelles non entières sur les atomes d'oxygène de la surface [76]. Toutefois, cette première approche ne considère qu'une distance moyenne métal-oxygène dans le solide considéré. Plus récemment, une modification a été apportée à cette approche afin de prendre en compte le fait que, dans de nombreux matériaux, toutes les liaisons métal-oxygène ne sont pas équivalentes, c'est le modèle CD-MUSIC (CD pour Charge Distribution) [19,20]. Ainsi, la compensation de la charge de l'oxygène par le métal va dépendre de la longueur de la liaison entre ces deux éléments. Ensuite, connaissant la charge résiduelle portées par chaque type d'atome d'oxygène présent en surface, il est possible d'en déduire, au moyen d'une formule empirique [77], la valeur de la constante d'équilibre correspondante. Nous allons tenter de décrire succinctement, dans ce qui suit, les principes fondamentaux de cette approche. Un exemple détaillé du calcul conduisant à la détermination des constantes de protonation est présenté en annexe.

Comme nous l'avons mentionné, l'approche CD-MUSIC est fondée sur une correction du concept de liaison de valence de Pauling, dont la formule est donnée dans l'équation 1 :

$$v = \frac{Z}{CN} \qquad \textbf{Eq.1}$$

v = valence de Pauling

Z = charge du cation

CN = nombre de coordination du cation

La principale limitation à ce concept est qu'il suppose une distribution uniforme de la charge formelle du cation sur tous les ligands, et donc, implicitement, des distances identiques entre le métal et ces ligands. Afin de prendre en compte l'existence de différentes longueurs de liaison métal-ligands, le concept de « valence réelle » a été introduit. Il permet de prendre en compte le fait que, dans notre cas, plus la distance métal-oxygène sera courte, plus la compensation de la charge portée par l'atome d'oxygène sera importante et donc plus sa charge résiduelle sera faible. Selon les travaux de Brown *et al.* [77], l'expression empirique suivante peut-être utilisée afin de déterminer la liaison de valence réelle, notée *S* :

$$S_{Métal} = \exp\left[\left(R_o - R\right)/b\right] \qquad \textbf{Eq.2}$$

$S_{Métal}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique (en unité de valence)

R_o = distance caractéristique du solide (en Å)

R = distance de la liaison Métal—O dans le solide (en Å)

b = constante (= 0,37 Å)

Ainsi, cette approche suppose l'introduction de nouveaux paramètres tels que la distance *Ro* qui constitue une caractéristique intrinsèque à chaque solide, une constante notée *b* dont la valeur est empirique. Toutefois, cette approche permet surtout de prendre en compte, explicitement, la distribution des longueurs réelles de liaison métal-ligands au travers du paramètre *R*. La valeur du paramètre *S*, tiré de ce calcul, permet de connaître le transfert de charge entre le métal et l'oxygène selon chaque type de liaison présente dans le solide.

Au cœur d'un solide, la charge de l'oxygène doit être totalement compensée par les cations métalliques environnants. Ainsi, en sommant les compensations de charge selon toutes les liaisons dans lesquelles est engagé l'atome d'oxygène, il est possible de déterminer le paramètre R_o, caractéristique du matériau considéré.

$$\sum_i S_{Métal(i)} + V = 0 \qquad \textbf{Eq.3}$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène (-2)

$S_{Métal(i)}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique situé à une distance donnée (en unité de valence)

En surface, les atomes d'oxygène ne voient pas leur coordinence totalement satisfaite, il en résulte l'existence d'une charge résiduelle portée par ces atomes. Dans ce cas, nous obtenons donc :

$$\sum_i S_{Métal(i)} + V = \delta \qquad \textbf{Eq.4}$$

où δ représente la charge résiduelle portée par l'atome d'oxygène présent en surface.

Afin de prendre en compte l'influence des liaisons hydrogène sur la charge résiduelle portée par les atomes d'oxygène présents en surface, il est possible d'introduire une nouvelle correction à l'approche présentée ici. Cette dernière permettra, par la suite, une évaluation plus réaliste du pH correspondant au point de charge nulle. L'affinité d'un proton vis-à-vis d'un atome d'oxygène peut être reliée à la sous-saturation de la valence de ce dernier, ce qui est le cas pour les atomes d'oxygènes présents en surface. En effet, la formation d'une liaison hydrogène résulte de l'interaction entre cet atome et une orbitale non occupée d'un atome d'oxygène. Des études précédentes ont permis de déterminer qu'en solution aqueuse, une liaison O—H covalente représentait 0,8 unité de valence (S_H = 0,8) et que la liaison hydrogène représentait 0,2 unité (1-S_H = 0,2) [19]. En raisonnant en terme de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène, Brown *et al.* [78] postulent, pour des complexes en solution qu'un atome d'oxygène accepte 3 liaisons hydrogène, qu'un groupement OH accepte

1 liaison hydrogène et en donne 1 et enfin, qu'un groupement OH_2 ne peut que donner 2 liaisons hydrogène. Dans la suite, le nombre d'orbitales de l'oxygène susceptibles de donner une liaison hydrogène sera noté *m* alors que le nombre d'orbitales susceptibles d'accepter de telles liaisons sera noté *n*. Dans le cas d'un complexe dénommé « oxo », seule une orbitale est occupée par le métal, trois des orbitales de cet atome d'oxygène sont vides, donc n = 3 et m = 0. Dans le cas d'un complexe dénommée « hydroxo », une orbitale est occupée par le métal et une seconde par un hydrogène, ainsi, deux orbitales de l'oxygène sont vides et susceptibles d'accepter des liaisons hydrogène (n = 2) alors qu'une autre est occupée par H et est donc susceptible de donner une liaison hydrogène (m = 1).

Compte tenu de cette nouvelle correction, la charge résiduelle portée par un atome d'oxygène de la surface est donnée par :

$$V \neq -\sum_i S_{(i)} = -\left[\sum_i S_{Métal(i)} + m \times S_H + n \times \left(1 - S_H\right)\right] \qquad \textbf{Eq.5}$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

S = neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène (unité de valence)

$S_{Métal}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique (unité de valence)

S_H = neutralisation de la charge de l'atome d'oxygène par une liaison hydrogène (unité de valence)

m = orbitales de l'atome d'oxygène occupées par l'atome d'hydrogène

n = orbitales de l'atome d'oxygène inoccupées

Selon le type de groupements (O, OH ou H_2O), nous pourrons ainsi calculer la neutralisation de la charge de l'atome d'oxygène et donc sa charge résiduelle. A partir de cette valeur, nous allons remonter à la constante de protonation qui sera calculée par la formule empirique déjà employée pour des complexes en solution aqueuse.

$$\log\left(K\right) = -A \cdot \left(\sum_i S_{(i)} + V\right) \qquad \textbf{Eq.6}$$

K = constante de protonation

S = neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène (unité de valence)

V = charge formelle de l'atome d'oxygène (-2)

A = constante empirique déterminée en solution (= +19,8)

II.2.2.APPLICATION A L'OXYDE DE TITANE

II.2.2.1.Phase rutile

Avant de pouvoir calculer, pour chaque face cristalline, les constantes de protonation, il faut déterminer quelques grandeurs communes à toutes les faces de la phase rutile. En premier lieu, nous devons calculer le paramètre R_0 caractéristique du solide, en prenant en compte la neutralisation de charge de l'atome d'oxygène par les atomes de titane. Dans le chapitre I, nous avons vu que l'atome de titane se situait dans un site octaédrique avec quatre liaisons Ti—O courtes (1,946 Å) et deux liaisons Ti—O longues (1,984 Å). La charge de l'oxygène est donc compensée par deux atomes de titane situés à une distance de 1,984 Å, et par quatre autres atomes de titane situés à une distance de 1,946 Å. De plus, chaque atome d'oxygène possède une charge formelle de -2, et chaque octaèdre comporte deux atomes d'oxygène. D'après l'équation 3, nous pouvons établir que :

$$2 = \left(2 \times S_{Métallong} + 4 \times S_{Métalcourt}\right) / 2$$

où $S_{Métallong}$ et $S_{Métalcourt}$ correspondent respectivement à la compensation de charge apportée par les atomes métalliques à distances longues (1,984 Å) et à distances courtes (1,946 Å). Si l'on utilise la définition donnée par l'équation 2, il vient :

$$2 = \left(2 \times \exp\left[\left(R_0 - 1{,}984\right) / 0{,}37\right] + 4 \times \exp\left[\left(R_0 - 1{,}946\right) / 0{,}37\right]\right) / 2$$

d'où l'on en déduit : $\mathbf{R_0 = 1{,}808\ Å}$.

La valeur de R_0 étant connue, nous pouvons établir pour chaque type de liaison (courte ou longue) la compensation de charge apportée par les atomes de titane (appelées $S_{Métal}$) correspondant à chaque type de liaison, au moyen de l'équation 2. Toutes ces valeurs sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Données calculées pour la poudre de rutile.

	Longueur de liaison (en Å)	Nombre de liaisons	$S_{Métal}$	R_0 (en Å)
Rutile	1,946	4 Ti—O	0,69	1,808
	1,984	2 Ti—O	0,62	

Pour la phase rutile, nous allons calculer les constantes de protonation pour cinq faces cristallines différentes : trois d'entre elles composent la poudre (faces (110), (001) et (111)) et les deux autres ont été étudiées lors de la sorption de l'uranyle sur les monocristaux de TiO_2 (faces (001) et (111)).

Les constantes d'équilibre, calculées à l'aide du modèle CD-MUSIC, correspondent aux constantes des deux réactions de protonation suivantes :

$$SO^{\delta-} + H^{+} \Leftrightarrow SOH^{\delta'+} \quad (K_1)$$
$$SOH^{\delta'+} + H^{+} \Leftrightarrow SOH_2^{\delta''+} \quad (K_2) \qquad \textbf{Eq.7}$$

où *S* représente le ou les atomes métalliques liés à l'oxygène et δ,δ',δ'' représentent les charges résiduelles portées par l'atome d'oxygène sur les différentes entités.

Chaque site de surface est dénommé par une nomenclature précise :

- ➔ Les atomes d'oxygène de surface sont mono, di ou tricoordinés (n = 1,2,3).
- ➔ Les sites de surface sont composés de liaisons courtes et/ou longues (c,l).

Enfin, nous rappelons qu'il existe deux types de constantes d'équilibre :

- ➔ La constante K_1 correspondant à la réaction de protonation du complexe oxo ($SO^{\delta-}$).
- ➔ La constante K_2 correspondant à la réaction de protonation du complexe hydroxo ($SOH^{\delta'+}$).

Les données obtenues, par le calcul utilisant l'approche CD-MUSIC sur la phase rutile, sont reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Données obtenues par l'approche CD-MUSIC sur les faces cristallines de la phase rutile.

Face cristalline	Site de surface	Charge résiduelle (OXO)	Charge résiduelle (HYDROXO)	log (K_1) (OXO)	log (K_2) (HYDROXO)
(110)	$Ti_{(3)}O$	+ 0,20	-	-3,96	-
	$Ti_{(2)}O$(c,c)	-0,22	+0,38	***+4,36***	-7,52
	$Ti_{(1)}O$(l)	-0,98	-0,38	+19,40	***+7,52***
(100)	$Ti_{(2)}O$(l,c)	-0,22	+0,38	***+4,36***	-7,52
	$Ti_{(1)}O$(l)	-0,98	-0,38	+19,40	***+7,52***
(101)	$Ti_{(2)}O$(l,c)	-0,29	+0,31	***+5,74***	-6,14
	$Ti_{(1)}O$(c)	-0,91	-0,31	+18,02	***+6,14***
(001)	$Ti_{(2)}O$(l,c)	-0,29	+0,31	***+5,74***	-6,14
	$Ti_{(1)}O$(c)	-0,91	-0,31	+18,02	***+6,14***
(111)	$Ti_{(2)}O$(c,c)	-0,22	+0,38	***+4,36***	-7,52
	$Ti_{(2)}O$(l,c)	-0,29	+0,31	***+5,74***	-6,14
	$Ti_{(1)}O$(c)	-0,91	-0,31	+18,02	***+6,14***

Les constantes de protonation, situées dans la gamme de pH (0 à 14 unités de pH) et donc retenues pour la suite de ce travail, sont mises en italique. On peut remarquer que, de façon générale, le site de surface composé d'un atome d'oxygène pontant (correspondant au complexe oxo) ne peut se protoner qu'une seule fois de même que le site de surface comprenant un oxygène terminal (correspondant au complexe hydroxo). C'est pourquoi dans le domaine de pH usuel, les sites de surface pontants peuvent être sous forme $Ti_{(2)}O^{\delta-}$ ou $Ti_{(2)}OH^{\delta'+}$ et les sites de surface terminaux peuvent être sous forme $Ti_{(1)}OH^{\delta'+}$ ou $Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+}$.

L'analyse de ces résultats révèlent que, d'après l'approche CD-MUSIC, les constantes d'équilibre des faces (110) et (100), sont strictement égales, ainsi que celles des faces (101) et (001). Nous pouvons donc décrire la poudre polycristalline à partir des constantes de protonation de la face (110) pour 80 % en proportion, et de la face (001) pour 20 % en proportion. Nous pourrons exploiter ces résultats dans la suite de cette étude, en particulier, dans le prochain chapitre où l'on compare la sorption de l'ion uranyle sur la poudre polycristalline de rutile et sur les monocristaux des faces (110) et (001).

II.2.2.2.Phase anatase

En appliquant la même démarche que pour la phase rutile, nous présentons les résultats obtenus pour la poudre d'anatase qui est composée des faces (100), (101) et (001). Les tableaux 8 et 9 résument les données obtenues par CD-MUSIC sur la phase anatase de TiO_2.

Tableau 8 : Données calculées pour la poudre d'anatase.

	Longueur de liaison (en Å)	Nombre de liaisons	$S_{Métal}$	R_o (en Å)
Anatase	1,937	4 Ti—O	0,68	1,796
	1,964	2 Ti—O	0,64	

La poudre d'anatase est majoritairement composée des faces cristalline (100) et (101) avec une minorité de la face (001). De plus, les valeurs des longueurs de liaison sont différentes de celle de la poudre de rutile, ce qui explique des valeurs de constantes de protonation légèrement différentes de celles calculées pour la phase rutile.

Tableau 9 : Données obtenues par l'approche CD-MUSIC sur les faces cristallines de la phase anatase.

Face cristalline	Site de surface	Charge résiduelle (OXO)	Charge résiduelle (HYDROXO)	log (K_1) (OXO)	log (K_2) (HYDROXO)
(100)	$Ti_{(2)}O(c,l)$	-0,28	+0,32	***+5,54***	-6,34
	$Ti_{(1)}O(c)$	-0,92	-0,32	+18,23	***+6,34***
(101)	$Ti_{(2)}O(c,l)$	-0,28	+0,32	***+5,54***	-6,34
	$Ti_{(1)}O(c)$	-0,92	-0,32	+18,23	***+6,34***
(001)	$Ti_{(2)}O(c,c)$	-0,24	+0,36	***+4,75***	-7,13
	$Ti_{(1)}O(l)$	-0,96	-0,36	+19,01	***+7,13***

De la même façon que pour la poudre de rutile, les sites de surface de l'anatase comprenant un atome d'oxygène pontant sont sous forme $Ti_{(2)}O^{\delta-}$ ou $Ti_{(2)}OH^{\delta'+}$ et les sites de surface comprenant un atome d'oxygène terminal sont sous forme $Ti_{(1)}OH^{\delta'+}$ ou $Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+}$. Enfin, nous pouvons remarquer que les faces (100) et (101) possèdent les mêmes constantes d'équilibre. Nous pouvons donc décrire la poudre d'anatase avec les constantes de

protonation de la face (101) en majorité (80 % environ) et une minorité de la face (001) (20 % environ). Ces proportions sont fixées arbitrairement car, comme nous l'avons souligné dans le chapitre I, nous n'avons pu les déterminées expérimentalement.

II.2.3.DETERMINATION DE LA DENSITE DE SITES DE SURFACE A PARTIR DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Nous savons que la poudre de la phase rutile est composée des faces (110), (100) et (101). Pour chaque face, il suffit de dénombrer les atomes d'oxygène théoriquement accessible au proton pour une unité de surface définie.

Pour les trois faces, les atomes d'oxygène pontants et les atomes d'oxygène terminaux forment le même réseau. C'est pourquoi, la densité en oxygène pontants est égale à la densité en oxygène terminaux. Donc, le nombre d'atomes d'oxygène pontants ainsi que celui d'atomes d'oxygène terminaux est identique pour une même unité de surface : la somme de ces deux valeurs correspond à la densité de sites de surface de la face cristalline.

Le tableau 10 résume les résultats obtenus pour chacune des faces composant la phase rutile.

Tableau 10 : Densité de sites obtenue par l'approche cristallographique sur la poudre polycristalline de la rutile.

Face cristalline	Proportion dans la poudre (en %)	Site de surface	Densité de site (en sites/nm^2)	Densité de sites de la poudre (en sites/nm^2)	
(110)	60	$Ti_{(2)}O$	5,2	$Ti_{(2)}O$	6,2
		$Ti_{(1)}O$	5,2		
(100)	20	$Ti_{(2)}O$	7,4		
		$Ti_{(1)}O$	7,4	$Ti_{(1)}O$	6,2
(101)	20	$Ti_{(2)}O$	7,8		
		$Ti_{(1)}O$	7,8		

La valeur de la densité de sites de surface de la poudre a été calculée en faisant une moyenne pondérée par la répartition de ces faces, des valeurs des densités de sites de chacune des faces cristallines (110), (100) et (101). Il y a donc 12,4 sites/nm^2 en surface de la poudre de rutile.

Pour la poudre d'anatase, les faces (100) et (101) sont considérées comme largement majoritaire (80 %), nous pouvons donc calculer la valeur de la densité de sites de la poudre d'anatase en rapport avec les proportions mentionnées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Densité de sites obtenue par l'approche cristallographique sur la poudre polycristalline de l'anatase.

Face cristalline	Proportion dans la poudre (en %)	Site de surface	Densité de site (en sites/nm^2)	Densité de site de la poudre (en sites/nm^2)	
(100)	40	$Ti_{(2)}O$	5,5	$Ti_{(2)}O$	5,5
		$Ti_{(1)}O$	5,5		
(101)	40	$Ti_{(2)}O$	4,8		
		$Ti_{(1)}O$	4,8	$Ti_{(1)}O$	5,5
(001)	20	$Ti_{(2)}O$	7,0		
		$Ti_{(1)}O$	7,0		

Il y a donc, au total, 11,0 sites/nm^2 à la surface de la poudre d'anatase.

Ces valeurs seront imposées lors de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques et ne constituerons donc plus des paramètres ajustables mais des données introduites dans la modélisation en tant que contraintes.

II.2.4.DETERMINATION DU pH_{PCN}

II.2.4.1.Calcul du pH_{pcn} à partir du modèle CD-MUSIC

Le pH du point de charge nulle (pH_{pcn}) est la valeur de pH pour laquelle les concentrations en sites protonés et en sites déprotonés sont égales. Ce pH_{pcn} peut être calculé à partir des constantes de protonation, déterminées précédemment à l'aide du modèle CD-MUSIC. Par exemple, pour la face cristalline (110) de la phase rutile :

$$Ti_{(2)}O^{\delta-} + H^+ \Leftrightarrow Ti_{(2)}OH^{\delta'+} \qquad \log K_1 = +4{,}36$$

$$Ti_{(1)}OH^{\delta'+} + H^+ \Leftrightarrow Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+} \qquad \log K_2 = +7{,}52$$

Lors de la détermination de la densité de sites de surface par l'approche cristallographique, nous avons vu que les valeurs de la densité de sites de surface des atomes d'oxygène pontants et des atomes d'oxygène terminaux, étaient égales. Nous pouvons donc calculer le pH_{pcn} correspondant avec l'équation suivante :

$$pH_{pcn} = \frac{\log(K_1) + \log(K_2)}{2} \qquad \textbf{Eq.8}$$

A partir des constantes de protonation, nous pouvons calculer le pH_{pcn} de chaque face cristalline car, à part pour la face (111), les atomes d'oxygène pontants et terminaux sont en quantité égale en surface. Le tableau 12 donne ces densités de sites de surface ainsi que les pH_{pcn} pour chaque face cristalline de la rutile.

Tableau 12 : pH de point de charge nulle pour les faces cristallines de la phase rutile.

Face cristalline	Densité de sites (en sites/nm^2)	pH_{pcn}
(110)	10,4	5,9
(100)	14,8	5,9
(101)	15,6	5,9
(001)	9,5	5,9
(111)	9,4	5,5

La valeur du pH_{pcn} de la face (111) est différente car il faut prendre en compte l'arrangement atomique particulier de cette face avec, entre autres, la présence de deux types de sites de surface comprenant un atome d'oxygène pontant. Ces deux types de sites se différencient par leurs longueurs de liaison Ti—O différentes. Il faut donc prendre en compte trois types de sites de surface pour calculer le pH_{pcn} de la face cristalline (111), ce qui implique un calcul un peu plus complexe que dans les autres cas, et qui ne peut se résumer à la simple équation 8.

De la même façon que pour la poudre de rutile, à partir de ces constantes d'équilibre, nous pouvons calculer le pH_{pcn} théorique de la poudre d'anatase car les trois types de faces composant la poudre possèdent, elles aussi, une densité d'oxygène pontants égale à la densité d'oxygène terminaux.

Tableau 13 : pH de point de charge nulle pour les faces cristallines de la phase anatase.

Face cristalline	Densité de sites (en sites/nm^2)	pH_{pcn}
(100)	11,0	5,9
(101)	9,6	5,9
(001)	14,0	5,9

II.2.4.2.Détermination du pH_{pcn} par les expériences de titrage en masse

Afin de confronter les précédents calculs à une valeur expérimentale, nous avons procédé à la détermination du pH_{pcn} des deux poudres en réalisant des expériences de titrages en masse [79,80]. Cette méthode repose sur le pouvoir tampon du solide en suspension dans la solution aqueuse. Elle consiste à mettre des quantités croissantes de solide dans un volume donné de solution aqueuse, puis, après atteinte de l'équilibre d'hydratation, le pH est mesuré. Celui-ci tend vers le pH_{pcn} lorsque la quantité de solide augmente.

Les poudres d'anatase et de rutile sont ajoutées à une solution d'électrolyte composée d'ions non spécifiquement sorbés sur le solide (KNO_3 0,5 M) de façon à obtenir des teneurs massiques de 0,1 % à 30 % environ. Le pH des suspensions est mesuré, après agitation à 45 tr/min pendant 12 heures, ce temps étant suffisant pour atteindre l'équilibre d'hydratation, en utilisant une électrode combinée METTLER-TOLEDO. L'incertitude estimée sur la détermination des valeurs du pH_{pcn} est de ± 0,2 unités de pH. Le tableau 14 donne les résultats obtenus pour les deux poudres de TiO_2.

Tableau 14 : pH de point de charge nulle des 2 poudres de TiO_2.

Phases de TiO_2	pH_{pcn} ± 0,2 unités pH
Rutile	5,7
Anatase	6,2

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature [19,81-85] où plusieurs méthodes expérimentales (mesures de mobilité électrophorétique, titrages potentiométriques,

titrages en masse) ont été utilisées pour déterminer la valeur du pH_{pcn}. De plus, nous pouvons constater une très bonne corrélation, pour les deux formes allotropiques de l'oxyde de titane, entre les valeurs déterminées à l'aide de l'approche CD-MUSIC et les valeurs expérimentales : pour la phase rutile, 5,9 par le calcul contre 5,7 ± 0,2 expérimentalement et, pour la phase anatase, 5,9 par le calcul contre 6,2 ± 0,2 expérimentalement. Ces résultats valident l'utilisation du modèle CD-MUSIC et semblent également attester de l'absence de phénomènes coopératifs entre les différentes faces cristallines en ce qui concerne les propriétés acido-basiques macroscopiques de la poudre.

II.3.EXPLOITATION DES DONNEES MACROSCOPIQUES

Des titrages potentiométriques de suspensions d'oxyde de titane ont été réalisés pour les deux poudres. Les courbes obtenues constituent donc les données macroscopiques concernant la sorption du proton sur les atomes d'oxygène présents en surface des matériaux. La simulation des courbes obtenues par titrages potentiométriques va permettre de déterminer tous les paramètres nécessaires pour rendre compte des propriétés acido-basiques de nos matériaux. Pour cela, nous allons considérer un modèle de complexation de surface. Dans un premier temps, nous discuterons des conditions expérimentales choisies pour l'acquisition de ces courbes puis, nous décrirons en détail le protocole opératoire adopté. Ensuite, nous présenterons brièvement le modèle utilisé pour décrire l'interface solide/solution avant de présenter les résultats obtenus.

II.3.1.ACQUISITION DES COURBES DE TITRAGES POTENTIOMETRIQUES

II.3.1.1.Choix des conditions opératoires

Les variations de force ionique, qui se traduisent par des variations des coefficients d'activité des espèces en solution, doivent être évitées, dans la mesure du possible, afin de ne pas compliquer inutilement le système étudié. Il est, de ce fait, indispensable d'effectuer toutes les expériences de titrages potentiométriques à force ionique constante. Pour des raisons similaires de simplification, l'électrolyte support utilisé ne doit pas être susceptible de se sorber spécifiquement à la surface des matériaux. Les données reportées dans la littérature montrent que, généralement, les ions K^+, NO_3^- et ClO_4^- répondent à ce critère [86-89]. Toutefois, l'utilisation de perchlorate de potassium est exclue, dans notre cas, car ce sel de fond possède une trop faible solubilité (0,15 M à 25°C) et ne nous permettrait pas de considérer des valeurs de forces ioniques élevées [90]. Par contre, le nitrate de potassium (solubilité de 2,74 M à 25°C) est beaucoup plus adapté aux conditions opératoires (force ionique jusqu'à 0,5 M) envisagées dans cette étude [90]. Enfin, nous excluons également

l'utilisation de perchlorate de sodium, car les ions Na^+ sont susceptibles selon certains auteurs de se sorber spécifiquement à la surface des solides. Notre choix s'est donc arrêté sur KNO_3, qui sera le sel de fond considéré pour toutes les expériences de titrages.

Une étude préalable, réalisée dans le but de déterminer dans quelle gamme de pH s'effectuait la sorption de l'uranium dans nos conditions, a permis d'établir que le début du saut se situait vers pH = 2. Ainsi, pour conserver une force ionique constante dans cette gamme de pH, il est nécessaire d'utiliser une concentration en électrolyte relativement élevée (au moins égale à 0,1 M). Afin de tester le jeu de valeurs employées lors de la modélisation des courbes de titrages, une large gamme de forces ioniques a été considérée : concentrations comprises entre 0,01 et 0,5 M. Le choix de la durée d'hydratation a été effectué à partir de résultats préliminaires de mesures de pH, effectuées à différents temps, sur des solides en suspension dans la solution aqueuse. Il ressort de cette série d'expériences que l'équilibre d'hydratation est obtenu après 10 heures de contact sous agitation à 45 tr/min.

II.3.1.2.Protocole expérimental

Nous avons donc effectué les mesures potentiométriques, à 25°C, sur des suspensions en milieu KNO_3 avec différentes concentrations de sel de fond (0,01 M à 0,5 M). Ces mesures ont été effectuées dans une cellule thermostatée, sous atmosphère d'argon pour éviter la carbonatation de la solution. Les mesures de pH ont été faites au moyen d'une électrode combinée METTLER-TOLEDO à l'aide d'un système de titrage automatisé, METTLER-TOLEDO DL 55. Durant toute l'expérience, la suspension est maintenue sous agitation pour éviter les phénomènes de décantation. Nous utilisons le protocole expérimental suivant : une masse donnée de solide (fixée à 3 g) est introduite dans 150 mL d'une solution aqueuse contenant le sel de fond (m/V = 20 g/L). Ce mélange est acidifié par HNO_3, jusqu'à pH = 2, ce qui va permettre d'effectuer le titrage potentiométrique en une seule étape. Les échantillons sont, ensuite, mis au repos jusqu'à ce que l'équilibre d'hydratation soit atteint (environ 10 heures). Une solution d'hydroxyde de potassium, de concentration égale à 0,1 M, permet de réaliser le dosage mais, après chaque ajout, un temps de latence est respecté pour atteindre la stabilisation du pH. Les courbes de titrages potentiométriques obtenues seront présentées dans le paragraphe suivant.

II.3.2.MODELISATION DES COURBES DE TITRAGES POTENTIOMETRIQUES

II.3.2.1.Choix du modèle pour la description de l'interface solide/liquide

Les modèles permettant de décrire l'interface solide/liquide sont nombreux. Chacun comporte un nombre différent de paramètres ajustables. Le modèle d'échange d'ion est un

modèle qui propose une description macroscopique de l'interface. Compte tenu de l'objectif de ce travail (compréhension des processus à l'échelle moléculaire), ce modèle ne sera pas retenu car il n'offre qu'une description macroscopique de l'interface solide/liquide. Notre choix se portera donc sur un modèle de complexation de surface.

Parmi les différents modèles de complexation de surface, quatre sont généralement employés : le modèle de la couche diffuse, le modèle de la capacitance constante, le modèle de Stern et le modèle de la triple couche. Ce dernier modèle est le plus complet mais comprend sept paramètres ajustables. Comme nous cherchons à contraindre au maximum le système, ce n'est pas ce modèle qui sera retenu. Le modèle de Stern est souvent employé en parallèle d'une approche de type CD-MUSIC [19,20], mais il comporte encore trop de paramètres ajustables (cinq), difficilement accessibles par l'expérience, comme les constantes de sorption des anions et des cations de l'électrolyte support. Enfin, le modèle de la couche diffuse ne possède que trois paramètres ajustables mais il est considéré comme valable uniquement pour des valeurs de force ionique assez faibles ($I < 0,1$ M). Comme nous allons utiliser une large gamme de force ionique lors de l'acquisition des données potentiométriques ($0,01$ M $< I < 0,5$ M), ce modèle ne semble pas le meilleur choix pour modéliser notre système. Pour notre étude, nous allons utiliser le modèle de la capacitance constante car ce modèle comporte relativement peu de paramètres ajustables, et permet une comparaison directe avec les précédents travaux effectués sur d'autres oxydes [12,13]. Il semble constituer un bon compromis entre les différents modèles présentés précédemment, car, du fait que les constantes d'acidité de surface soient déjà connues ainsi que la densité de sites de surface, un seul paramètre demeurera ajustable, la valeur de la capacitance.

II.3.2.2.Modèle de description de l'interface : le modèle à capacitance constante

Les modèles de complexation de surface proposent une description de l'interface solide/liquide par une succession de plans (appelés couches électriques). Les ions spécifiquement sorbés sont localisés dans un même plan et contribuent à la création d'une charge de surface (appelée σ_0). Cette charge de surface entraîne la formation d'une autre couche électrique formée par les ions de charge opposée. Il en résulte une différence de potentiel entre la surface et la solution. L'énergie de fixation d'un ion sur une surface chargée est alors la somme de deux composantes, l'une chimique et l'autre électrostatique. La constante apparente de sorption (K_{app}) est liée à la constante d'équilibre intrinsèque (K_{int}), déterminée précédemment par le modèle CD-MUSIC. Cette constante intrinsèque correspond à la fixation d'un ion sur une surface non chargée. La relation entre les deux constantes fait

intervenir le potentiel électrostatique (ψ_0) et la variation de la charge de surface, due à la réaction de sorption :

$$Kapp = K\,\mathrm{int} \times \exp\left(\frac{-\Delta z \times F \times \psi_0}{RT}\right) \qquad \textbf{Eq.9}$$

La modélisation des courbes de titrages potentiométriques se fera donc, avec les constantes apparentes recalculées à partir des constantes intrinsèques, du potentiel électrostatique et de la variation de la charge de surface.

La description de la double couche électrique, selon le modèle à capacitance constante, propose une assimilation de cette double couche électrique à un condensateur plan de capacitance C, constante pour une force ionique donnée. Nous pouvons alors établir la relation entre la charge de surface (σ_0) et le potentiel électrostatique (ψ_0) à la surface du solide :

$$\sigma_0 = C \times \psi_0 \qquad \textbf{Eq.10}$$

Ce modèle est particulièrement adapté au système possédant une force ionique élevée (I > 0,1 M). Puisque nous étudions un système en considérant une force ionique I allant jusqu'à une valeur de 0,5 M, ce modèle est adapté à notre problématique. Généralement, le modèle à capacitance constante comprend au minimum quatre paramètres ajustables, si un seul site de surface amphotère est considéré : les deux constantes d'acidité de surface (K_1 et K_2), la densité de sites de surface du solide et la capacitance de la double couche électrique. Toutefois, nous allons voir, dans ce qui suit, que l'approche adoptée dans ce travail va permettre de réduire, de manière drastique, le nombre de paramètres ajustables.

II.3.2.3.Méthodologie appliquée

Nous avons vu que les constantes d'acidité de surface ne sont plus, dans notre cas, des paramètres ajustables car elles ont été calculées en utilisant le modèle CD-MUSIC. Par ailleurs, en ce qui concerne les densités de sites de surface, leurs valeurs ont été déterminées selon des considérations cristallographiques pour chaque face cristalline. Enfin, nous connaissons les proportions des différentes orientations cristallines dans les matériaux pulvérulents 60% de la face (110) et 20 % des faces (100) et (101) par exemple pour la poudre de rutile. Nous allons donc respecter ces proportions lors de la phase de simulation des courbes de titrages potentiométriques. De ce fait, nous n'avons plus qu'un seul paramètre à ajuster : la valeur de la capacitance.

Nous allons maintenant aborder les résultats de la modélisation des courbes de titrages pour les deux forces ioniques limites considérées dans cette étude (0,5 M et 0,01 M). Cette modélisation a été effectuée à l'aide du code de calcul FITEQL 4.0 [91].

II.3.2.4.Phase rutile

Rappelons que, pour les faces composant la poudre de rutile, la constante K_1 correspond à l'équilibre mettant en jeu le site pontant ($Ti_{(2)}O^{\delta-}$) et que la constante K_2 correspond à l'équilibre mettant en jeu le site terminal ($Ti_{(1)}OH^{\delta'+}$). Nous allons donc utiliser comme nomenclature $K_{1,p}$ et $K_{2,t}$. Il est à noter que les constantes intrinsèques ont été préalablement corrigées de la force ionique à l'aide de l'équation de Davies, en prenant bien sûr en compte les charges résiduelles portées par les atomes d'oxygène. Ces constantes sont introduites dans la simulation et la composition, déterminée dans l'étude bibliographique, de 60 % pour la face (110), 20 % pour la face (100) et 20 % pour la face (101), est introduite au travers des densités de sites de surface correspondant aux différentes faces cristallines. Ainsi, l'étape de modélisation ne revient, ici, qu'à ajuster la valeur de la capacitance interne, C.

Le tableau 15 regroupe les différentes données introduites lors de la simulation des courbes de titrages potentiométriques ainsi que la valeur du paramètre de sortie, la capacitance.

Tableau 15 : Données utilisées pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (0,01 M < I < 0,5 M) ; surface spécifique = 4,9 m^2/g ; m/V = 20 g/L.

Face cristalline composant la poudre de rutile	Site de surface	$\log(K^0_{1,p})$	$\log(K^0_{2,t})$	Densité de sites ($sites/nm^2$)	Composition de la poudre (%)	Capacitance (F/m^2)
(110)	$Ti_{(2)}O$	**+4,36**	-	5,2	60	**1,5-1,7**
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,52**	5,2		
(100)	$Ti_{(2)}O$	**+4,36**	-	7,4	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,52**	7,4		
(101)	$Ti_{(2)}O$	**+5,74**	-	7,8	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,14**	7,8		

Nous pouvons noter que la valeur de la capacitance varie très peu avec la force ionique. Elle est de 1,5 F/m^2 pour la force ionique la plus faible (I = 0,01 M) et de 1,7 F/m^2 pour la force ionique la plus élevée (0,5 M). Le modèle utilisé donne donc des valeurs de capacitance cohérentes, quelle que soit la force ionique employée, avec les valeurs reportées dans la littérature. En effet, celles-ci sont généralement d'environ 1 F/m^2 pour les oxydes lorsque le modèle à capacitance constante est utilisé [92].

La figure 20 présente l'ajustement de la courbe de titrage potentiométrique obtenue sur la poudre de rutile avec une valeur de force ionique égale à 0,1 M. Les incertitudes introduites sont de 0,1 unités pH et de 10^{-6} M sur la concentration en protons ajoutés.

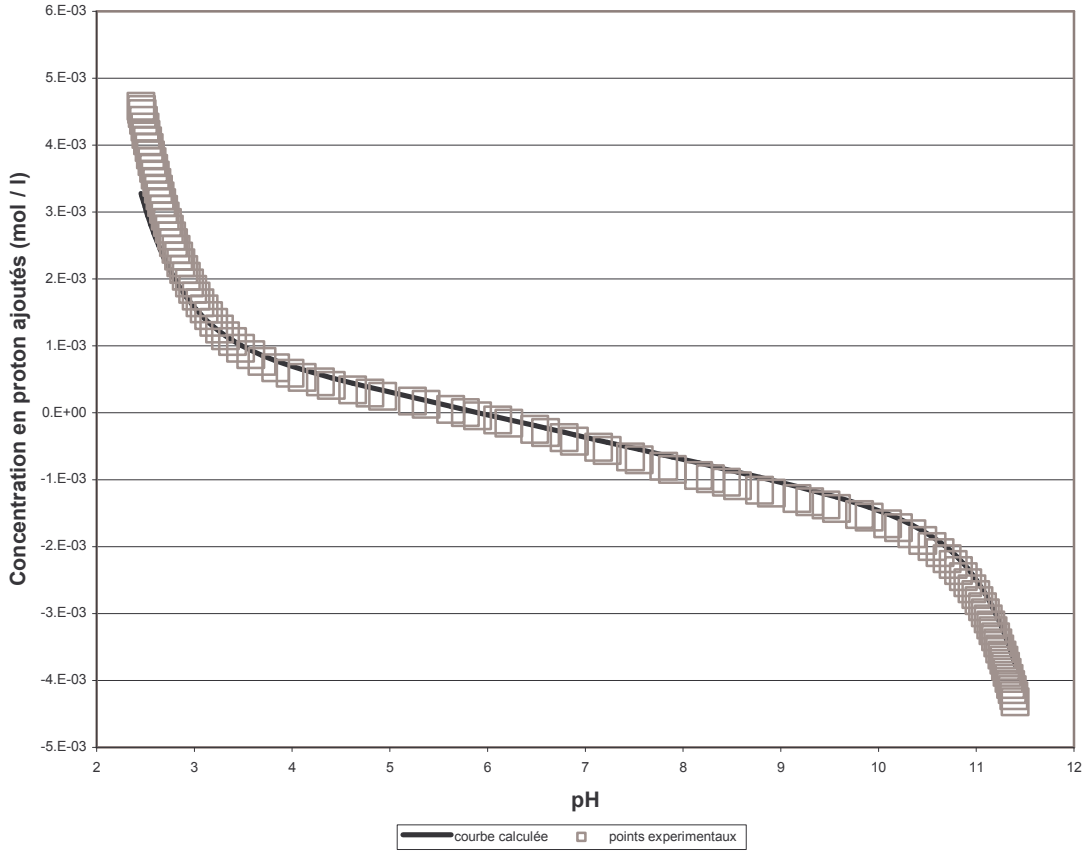


Figure 20 : Courbes expérimentale et calculée dans le cas de la poudre de rutile pour une force ionique de 0,1 M.

Malgré un système fortement contraint (un seul paramètre ajustable), nous pouvons observer que la courbe calculée permet de rendre compte tout à fait correctement des points expérimentaux.

II.3.2.5.Phase anatase

Nous avons, de même, procédé à la modélisation de la courbe de titrage de la poudre anatase, à l'aide des constantes de protonation calculées par le modèle CD-MUSIC. Cette poudre est, comme nous l'avons déjà mentionné, très majoritairement constituée (80 %) des faces (100) et (101). Le tableau 16 présente les données introduites ainsi que la valeur de la capacitance obtenue après ajustement des points expérimentaux.

Tableau 16 : Données utilisées pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (I = 0,1 M) ; surface spécifique = 9,3 m^2/g ; m/V = 20 g/L.

Face cristalline composant la poudre d'anatase	Site de surface	$\log(K^0_{1,p})$	$\log(K^0_{2,t})$	Densité de site (sites/nm^2)	Composition de la poudre (%)	Capacitance (F/m^2)
(100)	$Ti_{(2)}O$	**+5,54**	-	5,5	40	**1,5**
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,34**	5,5		
(101)	$Ti_{(2)}O$	**+5,54**	-	4,8	40	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,34**	4,8		
(001)	$Ti_{(2)}O$	**+4,75**	-	7,0	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,13**	7,0		

La valeur de capacitance obtenue après modélisation est très proche de celle qui avait été déterminée pour la poudre de rutile. Cependant, l'ajustement de la courbe expérimentale, présenté sur la figure 21, est un peu moins bon que dans le cas de la rutile. L'unique paramètre ajustable étant la valeur de la capacitance, il ne nous a pas été possible d'obtenir un meilleur ajustement des points expérimentaux. Le manque de données fiables sur la composition exacte de la poudre d'anatase implique une imprécision sur la nature et les proportions des faces cristallines susceptibles d'être présentes dans la poudre. Toutefois, l'ajustement de la courbe de titrage reste correct, avec une valeur de capacitance tout à fait cohérente avec les données disponibles dans la littérature [92].

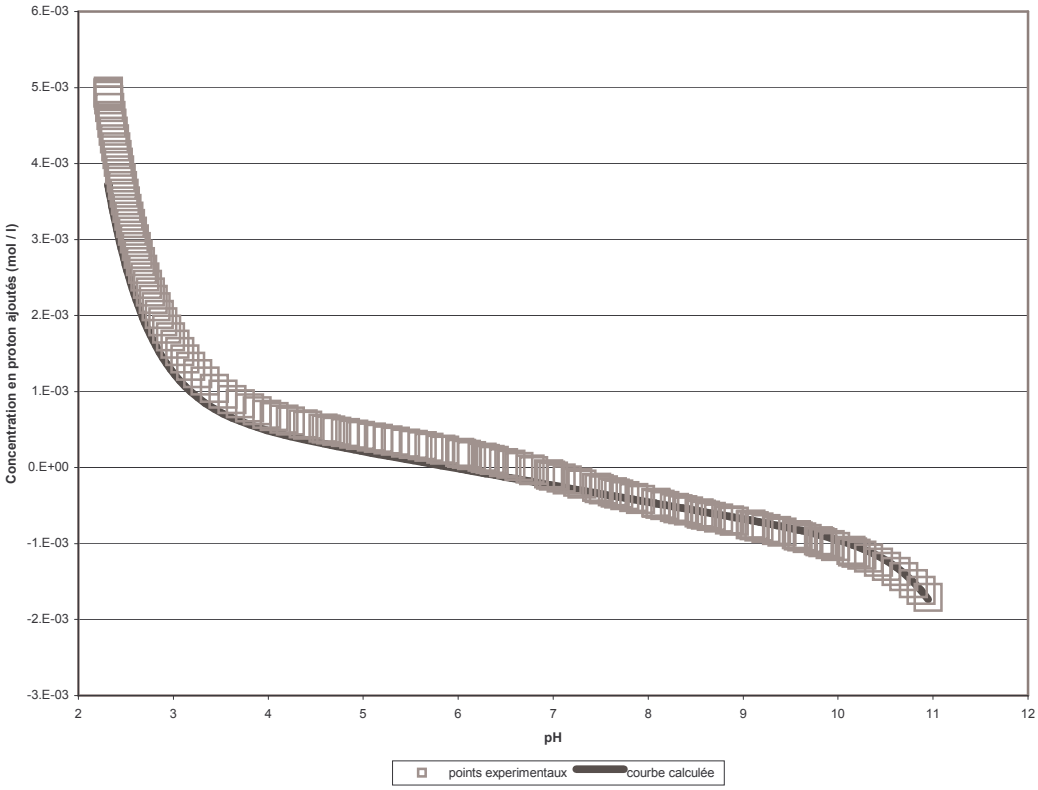


Figure 21 : Courbe expérimentale et calculée de la poudre d'anatase pour une force ionique de 0,1 M.

CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons pu, en premier lieu, confirmer expérimentalement les hypothèses, émises dans le premier chapitre de ce mémoire, concernant les processus d'hydroxylation de la surface des échantillons. En effet, à l'aide de la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse et de la spectroscopie de photoélectrons X, nous avons pu déterminer qu'il existait deux types de groupements OH à la surface de TiO_2 : le premier, composé d'un atome d'oxygène pontant et un second, composé d'un atome d'oxygène terminal. Nous avons également pu mettre en évidence la présence d'une couche plus externe de molécules d'eau, faiblement liées à la surface au travers de liaisons hydrogène. Cette première étape est fondamentale et s'avèrera déterminante dans la suite de notre étude, en particulier quand il s'agira d'identifier la nature des complexes de surface formés par l'ion uranyle.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons calculé, à l'aide du modèle CD-MUSIC, les constantes intrinsèques d'équilibre pour les différentes faces cristallines composant les poudres de rutile et d'anatase. Ces valeurs ainsi que les densités de sites de surface déterminées à partir de considérations cristallographiques ont, ensuite, été directement utilisées lors de l'étape d'ajustement des courbes de titrages potentiométriques, en utilisant le

modèle de la capacitance constante. Ainsi, seule la valeur de la capacitance interne est demeurée une donnée ajustable. Pour les deux matériaux, une valeur similaire a été obtenue, proche de 1,5 F/m^2. Nous avons alors pu constater que, bien que les systèmes étudiés soient très fortement contraints, l'ajustement des données expérimentales restait de très bonne qualité, ce qui valide l'approche considérée dans ce travail.

CHAPITRE III : SORPTION DE L'ION URANYLE ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE

CHAPITRE III :
SORPTION DE L'ION URANYLE ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Dans le précédent chapitre, nous avons étudié la sorption du proton et nous avons pu déterminer les propriétés acido-basiques de l'oxyde de titane, pour les deux phases, anatase et rutile. Nous allons maintenant nous intéresser à la sorption de l'ion uranyle sur cet oxyde. Dans la suite de ce travail, nous ferons l'hypothèse que les sites de sorption du proton sont identiques aux sites de sorption de l'uranyle (les atomes d'oxygène en surface). Nous allons donc, nous intéresser au système UO_2^{2+}/TiO_2 avec, en premier lieu, l'acquisition des sauts de sorption en fonction du pH. En second lieu, nous allons effectuer une étude structurale de l'interface UO_2^{2+}/TiO_2 au moyen de plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires dans le but d'identifier la nature des complexes de surface de l'uranyle. En effet, l'acquisition des sauts de sorption de l'uranyle sur les poudres, va nous permettre de définir, à l'échelle macroscopique, les propriétés du système UO_2^{2+}/poudre. L'étude multi-spectroscopique effectuée sur les poudres et sur des monocristaux va permettre la comparaison des deux systèmes, UO_2^{2+}/poudre et UO_2^{2+}/monocristal, ce qui nous permettra de mieux comprendre les mécanismes à l'échelle moléculaire. En effet, nous avons déjà établi, dans le chapitre II, que les propriétés acido-basiques de la poudre pouvaient être décrites à partir des propriétés acido-basiques des faces la composant. Nous allons maintenant appliquer la même démarche pour décrire la sorption de l'ion uranyle sur les poudres polycristallines.

III.1.SORPTION DE L'ION URANYLE A LA SURFACE DE L'OXYDE DE TITANE

III.1.1.SPECIATION DE L'ION URANYLE EN SOLUTION

Avant d'étudier la nature des complexes de surface formés lors de la sorption de l'ion uranyle sur TiO_2, nous devons utiliser les données de la littérature pour étudier la spéciation de l'ion uranyle en solution afin de savoir quelles espèces de l'uranyle sont présentes en solution. L'hypothèse admise est que l'espèce de surface de l'uranyle préexiste en solution avant la réaction de sorption. Nous devons donc déterminer la spéciation de cet oxocation, dans les conditions de pH et de force ionique utilisées (milieu $NaClO_4$ avec une force ionique fixée à 0,1 M).

Tableau 17 : Constantes de formation des principales espèces de l'U^{VI} en solution.

Equations de réaction	$\log \beta^0$ à θ = 25 °C
$11\ UO_2^{2+} + 6\ HCO_3^- + 12\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_{11}(CO_3)_6(OH)_{12}^{2-} + 18\ H^+$	- 26 ± 2
$2\ UO_2^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+$	- 5,63 ± 0,04
$2\ UO_2^{2+} + HCO_3^- + 3\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 4\ H^+$	- 11,2 ± 0,5
$2\ UO_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	- 3 ± 1
$3\ UO_2^{2+} + 6\ HCO_3^- \Leftrightarrow (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-} + 6\ H^+$	- 8 ± 1
$3\ UO_2^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4\ H^+$	- 11,9 ± 0,3
$3\ UO_2^{2+} + 5\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5\ H^+$	- 15,59 ± 0,12
$3\ UO_2^{2+} + HCO_3^- + 4\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5CO_2^+ + 4\ H^+$	- 9,6 ± 0,1
$3\ UO_2^{2+} + 7\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^- + 7\ H^+$	- 31 ± 2
$3\ UO_2^{2+} + HCO_3^- + 3\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3O(OH)_2(HCO_3)^+ + 4\ H^+$	- 9,7 ± 0,5
$4\ UO_2^{2+} + 7\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7\ H^+$	- 22 ± 1
$UO_2^{2+} + 2\ HCO_3^- \Leftrightarrow UO_2(CO_3)_2^{2-} + 2\ H^+$	- 3,75 ± 0,12
$UO_2^{2+} + 3\ HCO_3^- \Leftrightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-} + 3\ H^+$	- 9,43 ± 0,05
$UO_2^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_{2(aq)} + 2\ H^+$	- 10 ± 2
$UO_2^{2+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_3^- + 3\ H^+$	- 19,2 ± 0,4
$UO_2^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$	-33 ± 2
$UO_2^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow UO_2CO_{3(aq)} + H^+$	- 0,66 ± 0,04
$UO_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow UO_2OH^+ + H^+$	- 5,2 ± 0,3

Nous avons employé, pour le calcul des courbes de spéciation, le logiciel JCHESS en utilisant les constantes de formation des différentes espèces de l'uranyle répertoriées dans la littérature par plusieurs auteurs [93-95]. Le modèle de Debye-Hückel étendu a été considéré

pour effectuer les corrections de force ionique. Toutes les expériences de sorption ont été effectuées sous air et à une température de 25°C. Nous avons donc pris en compte, dans le calcul des courbes de spéciation, la présence du CO_2 atmosphérique, avec une pression partielle de 3,16 10^{-4} atm. Ces conditions apparaissent relativement pénalisantes, dans notre cas, puisque les tubes dans lesquels sont réalisées les expériences de sorption étant bouchés, il n'y a pas de renouvellement de l'atmosphère constituant le volume mort (environ 2 cm^3), et donc, la pression partielle de CO_2 sera plus faible que celle de l'atmosphère. Ainsi, nous prenons en compte, dans nos calculs de spéciation, la formation d'espèces carbonatées de l'uranyle. Dans le calcul de spéciation, la précipitation d'espèces de l'uranyle n'est pas considérée car, les conditions de pH et de force ionique, ainsi que la nature du sel de fond ne permettent pas la formation d'un tel précipité. Ce point a été vérifié lors de l'étude spectroscopique.

Ces courbes de spéciation vont donc nous permettre d'identifier les espèces présentes en solution dans nos conditions de sorption (pH, concentration en uranium et sel de fond). La figure 22 présente le diagramme de spéciation de l'ion uranyle, en fonction du pH, pour une concentration en uranium de 10^{-4} M et dans $NaClO_4$ 0,1 M. Pour une meilleure lisibilité, les espèces dont les proportions ne dépassaient pas 5 % n'ont pas été représentées sur ce graphique.

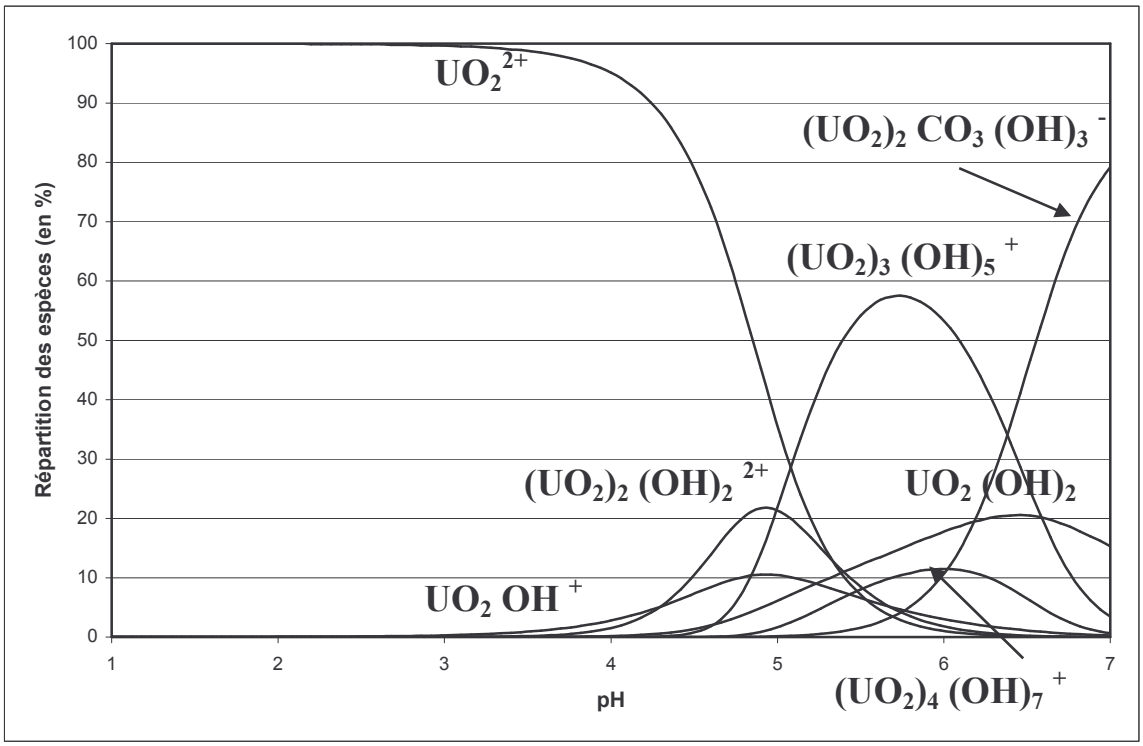


Figure 22 : Diagramme de spéciation de l'uranyle avec [U] = 10^{-4} M en milieu $NaClO_4$ 0,1 M.

Pour une valeur de pH inférieure à 4,5, la spéciation de l'uranyle en solution est simple car l'ion uranyle aquo est présent en large majorité. Lorsque le pH est supérieur, il y a apparition d'espèces hydrolysées ainsi que de l'espèce carbonatée $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, ce qui implique une spéciation en solution beaucoup plus complexe, avec plusieurs adsorbats possibles. Cette répartition des espèces de l'uranyle en solution provient des données de la littérature [96].

III.1.2.SAUTS DE SORPTION

III.1.2.1.Choix du sel de fond

Nous avons choisi de fixer la force ionique à 0,1 M, afin de toujours travailler avec une force ionique constante. Cette valeur permet, dans la gamme de pH correspondant au saut de sorption, d'éviter les variations des coefficients d'activité des espèces en solution. En effet, nous avons déterminé, par une étude préliminaire, que le saut de sorption se produisait dans la gamme de pH de 1,5 à 4,5. De plus, cette valeur de force ionique est couramment employée et elle permettra, éventuellement, de comparer les résultats obtenus à de nombreuses données disponibles dans la littérature. Nous avons choisi d'utiliser le perchlorate de sodium, comme sel de fond, car les ions perchlorates sont considérés comme non complexant de l'ion uranyle. De plus, comme il a été vu dans le chapitre II, le perchlorate de potassium possède une trop faible solubilité (0,15 M à 25°C), par rapport à $NaClO_4$ (5,49 M à 25°C) [90], pour être employé dans les expériences de sorption. Enfin, nous n'avons pas utilisé le nitrate de potassium car les ions nitrates présents en solution pourraient complexer l'ion uranyle, avec formation de complexes de nitrate d'uranyle ($UO_2NO_3^+$), ce qui compliquerait le système étudié.

III.1.2.2.Choix de la concentration en ion uranyle

Nous avons fixé la masse de solide à 200 mg de poudre de rutile et 100 mg de poudre d'anatase pour un volume de solution de 10 ml, nous avons donc un rapport m/V constant pour toutes les expériences de sorption réalisées avec un solide donné. Nous avons choisi des masses de solide différentes pour les deux phases de l'oxyde de titane, car les valeurs de surface spécifique sont différentes (respectivement 4,9 et 9,3 m^2/g pour la rutile et l'anatase). Ainsi, la quantité de sites de surface disponibles pour la sorption de l'ion uranyle sera comparable pour les deux formes allotropiques. Par ailleurs, ces conditions permettent de conserver un rapport masse de solide sur volume de solution proche de celui utilisé pour les

titrages potentiométriques. A partir des valeurs de densité de sites de surface (déterminées selon des considérations cristallographiques), de la surface spécifique des matériaux et du rapport m/V, nous pouvons calculer les concentrations en sites de surface pour chaque échantillon, dans nos conditions. Dans la littérature, il est largement admis que la sorption de l'ion uranyle sur les oxydes conduit à la formation de complexes de surface de sphère interne, bidentates [97,98]. Ainsi, il faut prendre ce paramètre en compte si nous ne voulons pas saturer les sites de surface lors de la sorption de l'uranyle. Les valeurs calculées, dans nos conditions, pour les concentrations de sites de surface sont de $2{,}0.10^{-3}$ M pour la poudre de rutile et de $1{,}7.10^{-3}$ M pour la poudre d'anatase. Nous allons donc choisir une concentration d'uranium en solution de 10^{-4} M, pour toutes nos expériences de sorption pour obtenir suffisamment de signal durant l'étude spectroscopique tout en évitant d'atteindre la saturation de la surface.

III.1.2.3.Choix du temps de contact solide/solution

Nous avons choisi de procéder à l'hydratation de la poudre avant les expériences de sorption de l'uranyle. De ce fait, lors de l'introduction de l'ion UO_2^{2+}, le solide est déjà en équilibre avec la solution, la surface est uniformément hydroxylée. La détermination de la durée d'hydratation a été effectuée par une série d'expériences consistant à mesurer le pH de la solution pour différents temps de contact entre le solide et la solution de sel de fond. Nous avons pu déterminer que la mise en équilibre du système, à un pH préalablement fixé, était atteinte après 10 heures de contact, quelle que soit la poudre. De la même façon, nous devons maintenant définir le temps de mise à l'équilibre du système après ajout de la solution contenant l'ion uranyle. Pour cela, nous avons mesuré, par scintillation liquide α, la concentration d'uranium restant en solution pour différents temps de contact (de 1 h à 24 h) après ajout de la solution d'uranyle. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque la concentration d'uranium en solution devient constante en fonction du temps. Nous avons ainsi déterminé que l'équilibre était atteint au bout de 5 heures dans le cas de la poudre de rutile et 6 heures pour la poudre d'anatase.

Nous allons maintenant introduire une nouvelle grandeur, que nous nommerons R. Ce facteur de dimensionnement permet de comparer toutes les expériences de sorption. En effet, R représente le rapport entre la concentration initiale d'uranyle en solution et la concentration totale en sites de surface du solide. Le calcul de ce rapport nous permet de connaître la proportion relative de sites de surface de TiO_2 occupés par les ions uranyle et est donc étroitement corrélé au recouvrement de la surface. Nous allons utiliser ce rapport, en

particulier, pour comparer les quantités d'uranyle sorbé à la surface des poudres, et sorbé à la surface des monocristaux. Nous pourrons ainsi définir les concentrations initiales adéquates en uranyle, dans le cas des monocristaux, nécessaires pour se rapprocher des valeurs de R obtenues sur les poudres. Le facteur R est défini à partir du rapport « masse de solide sur volume de solution », de la valeur de la surface spécifique du matériau et de la densité de sites de surface de celui-ci. Toutefois, comme nous l'avons signalé précédemment, les espèces de l'uranyle forment des complexes de surface bidentates, nous tiendrons donc compte de ce résultats dans le calcul de R en divisant par 2 la concentration totale en sites de surface.

$$R = \frac{\left[U^{VI}\right]_{initiale}}{\left[sites\right]} = \frac{1}{2} \times \frac{\left[U^{VI}\right]_{initiale} \times V \times N_A}{d \times S \times m}$$

R = facteur de dimensionnement

N_A = nombre d'Avogadro

V = volume de la solution

d = densité de sites de surface

S = surface spécifique

m = masse de solide

Nous obtenons ainsi pour la poudre de la phase anatase une valeur de 0,030 et, pour la poudre de rutile, une valeur de R égale à 0,025. Ces deux valeurs sont donc tout à fait comparables.

III.1.2.4.Protocole des expériences de sorption

La solution mère d'uranyle a été préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$) provenant du fournisseur Merck. Les cristaux ont été dissous dans une solution de $NaClO_4$ 0,1 M dont le pH avait été préalablement ajusté à 2, par ajout d'acide perchlorique, ceci afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse de l'ion uranyle. La concentration initiale de cette solution mère était de 2,5 10^{-2} M. Nous avons vu que les étapes d'hydratation et de sorption ont été séparées. Il a été vérifié qu'il n'y avait pas de sorption significative de l'ion uranyle sur le matériel utilisé (tubes en polypropylène, tubes en verre borosilicaté et verres frittés). L'étape d'hydratation consiste simplement à mettre en contact, sous agitation rotative (45 tr/min), pendant 12 heures, 200 mg de solide (ou 100 mg pour l'anatase) dans 10 ml d'une solution $NaClO_4$ 0,1 M, préalablement ajustée au pH désiré.

L'étape de sorption s'effectue par un ajout de 40 µl de la solution mère afin d'obtenir une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-4} M. Ensuite, l'échantillon est placé sous agitation rotative à 45 tr/min pendant 12 heures. La suspension est, ensuite, centrifugée pendant 30 minutes à 3000 tr/min afin de séparer les deux phases. Le pH de la solution surnageante est alors mesuré, puis, 5 mL de ce surnageant sont prélevés afin d'effectuer la détermination de la concentration finale en uranium. Parallèlement, la séparation du solide et des 5 mL de la solution restante est réalisée par filtration sur verre fritté, suivie d'un rapide lavage du solide au moyen de 5 ml d'eau déionisée, ce qui permet d'éliminer les traces de sel de fond. Il a été vérifié que ce lavage ne provoque pas de désorption significative de l'uranyle. Le solide est ensuite séché par pompage, puis, placé dans un dessicateur en attendant les expériences ultérieures de spectroscopies.

En ce qui concerne la détermination de la concentration finale en uranium, nous avons utilisé un protocole largement décrit dans la littérature [99]. Les 5 mL de surnageant précédemment prélevés sont introduits dans un tube en verre borosilicaté, puis, acidifiés par ajout de 1 ml d'acide nitrique de concentration égale à 0,6 M. Ensuite, 1,5 mL d'un cocktail extractant-scintillant (ALPHAEX de marque AMETEK) sont introduits dans le tube puis l'ensemble est placé en agitation, à 45 tr/min pendant 10 minutes. Après centrifugation à 1900 tr/min pendant 15 minutes, 1 mL de la phase organique est prélevé et introduit dans un tube spécifique de comptage par scintillation liquide. Afin d'optimiser la géométrie de comptage [100], 3 mL de toluène sont également ajoutés dans le tube de comptage. Enfin, préalablement au comptage, un balayage à l'argon des échantillons est effectué afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution qui pourrait induire un déplacement et une diminution de l'intensité des pics de désintégration par un phénomène de « quenching ». Pour ces mesures par scintillation liquide α, un appareil PACKARD 2700 TRI-CARB a été utilisé.

III.1.2.5.Sauts de sorption

Les sauts de sorption présentés dans ce chapitre ont été obtenus en considérant des valeurs de R de 0,030 pour l'anatase et de 0,025 pour la rutile. Comme nous l'avons discuté précédemment, des valeurs similaires ont été considérées pour les deux substrats afin de pouvoir plus aisément comparer les résultats obtenus pour les deux systèmes étudiés. Les sauts de sorption de l'uranyle sur les deux poudres de TiO_2, obtenus en fonction du pH, sont présentés sur la figure 23.

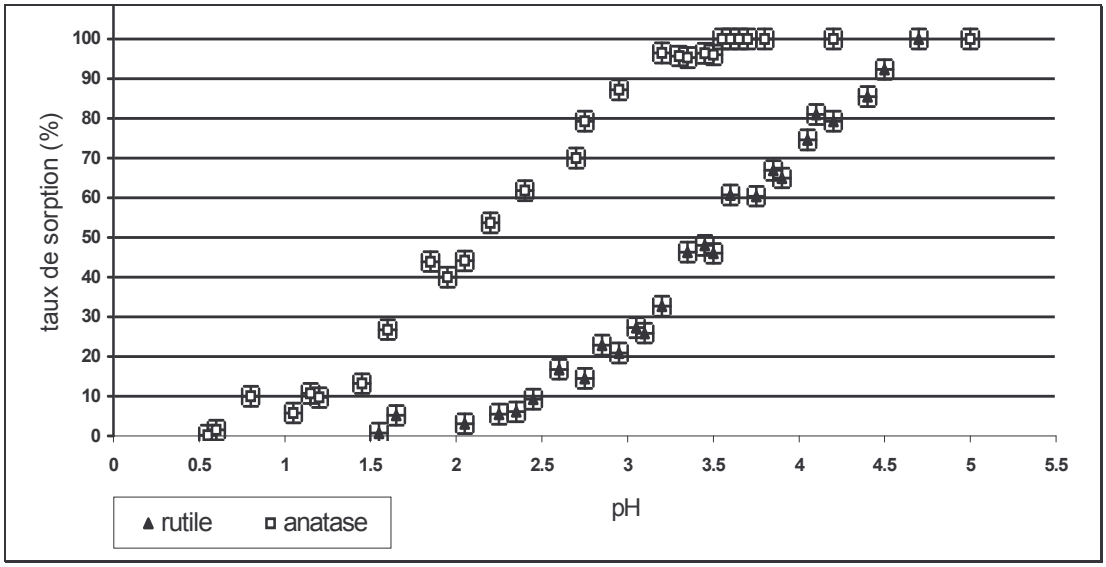


Figure 23 : Sauts de sorption des poudres de rutile et d'anatase an milieu $NaClO_4$ 0,1 M avec $[UO_2^{2+}]_{initiale}$ = 10^{-4} M et m/V = 20 g/L pour la rutile et 10 g/L pour l'anatase.

Les incertitudes absolues associées aux points expérimentaux sont représentées sur les courbes : compte-tenu des conditions expérimentales de mesure du pH l'incertitude sur la valeur obtenue est estimée à 0,05 unité de pH et l'incertitude associée à la mesure du taux de sorption est de ± 5. Sur la figure 23, nous pouvons voir que les sauts de sorption de la poudre de rutile et de la poudre d'anatase présentent une nette différence car ils ne se situent pas dans la même gamme de pH. En effet, le saut de sorption obtenu pour l'anatase s'étend de pH = 1,5 à pH = 3,5 et celui de la rutile s'étend de pH = 2,5 à pH = 4,5. Toutefois, ils présentent tous deux des allures semblables, car les courbes de sorption sont parallèles. L'acquisition de ces données de sorption permet de connaître la gamme de pH pour laquelle la sorption de l'ion uranyle s'effectue sur chacun des substrats. De plus, les pentes des sauts s'étendent sur deux unités pH, ce qui pourrait, *a priori*, révéler la présence de plusieurs espèces de l'uranyle en surface. Ces données ne sont, toutefois, que des données macroscopiques et n'apportent pas d'information structurale sur les complexes de l'uranyle présents en surface des solides. Afin d'obtenir ce type de renseignements, nous devons mettre en oeuvre des méthodes expérimentales permettant de définir, à l'échelle moléculaire, les mécanismes de rétention mis en jeu à l'interface UO_2^{2+}/TiO_2. Une étude spectroscopique des deux systèmes est donc indispensable pour pouvoir identifier ces complexes de surface.

III.1.2.6.Echantillons pour l'étude spectroscopique

Nous allons utiliser différents échantillons des deux poudres de l'oxyde de titane avec des pH de sorption différents et donc des taux de sorption en uranyle différents. Ces échantillons ont été choisis afin de couvrir toute la gamme de pH correspondant au saut de

sorption. Ce choix permet, pour un même taux de sorption, de comparer directement les deux systèmes et de suivre, dans le cas où plusieurs complexes seraient présents en surface, l'évolution éventuelle des proportions de ces complexes en fonction du pH. Le tableau 18 récapitule les caractéristiques des échantillons choisis pour cette étude.

Tableau 18 : Echantillons des poudres de rutile et d'anatase utilisés pour l'étude spectroscopique.

Poudre de rutile		Poudre d'anatase	
pH de sorption (± 0,05)	**Taux de sorption (± 5)**	**pH de sorption (± 0,05)**	**Taux de sorption (± 5)**
3,1	25 %	1,7	25 %
3,6	50 %	2,2	50 %
4,0	75 %	2,7	75 %
4,5	90 %	3,3	90 %
5,4	100 %	4,0	100 %

III.1.3.PROTOCOLE DE SORPTION SUR LES MONOCRISTAUX DE RUTILE

Nous avons utilisé des monocristaux d'oxyde de titane de la phase rutile fournis par CERAC. Ce sont les monocristaux présentant les faces cristallines (110), (001) et (111). Ces substrats sont de dimensions 1 x 1 x 0,1 cm et présentent deux faces polies. Le monocristal est placé dans 2 mL de solution $NaClO_4$ 0,1 M, contenant l'ion uranyle à la concentration désirée, pendant 12 heures, puis l'ensemble est agité selon un mouvement de balancier afin d'éviter de dégrader la surface des monocristaux. Les pH de sorption ont été ajustés à une valeur inférieure à 4,5, par ajout d'acide perchlorique afin d'éviter l'hydrolyse de l'ion uranyle. De la même façon que pour les poudres polycristallines, nous pouvons calculer une valeur de R pour les monocristaux. Rappelons que la densité des sites de surface a été calculée, pour chacune des faces, à partir des données cristallographiques (cf. chapitre II). Cependant, ce facteur R étant un paramètre de dimensionnement de nos expériences, il va nous permettre de déterminer pour quelle concentration initiale en uranyle, nous aurons des conditions de saturation des sites de surface comparables entre les monocristaux et les poudres polycristallines. En utilisant les densités de sites de chaque face cristalline, nous pouvons déterminer que pour une valeur de R comparable à celui de la poudre (environ 0,03 pour un complexe bidentate), il faut une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-7} M. Nous avons donc réalisé une première série d'expériences avec une concentration initiale en uranyle de 10^{-7} M, ce qui nous a permis de nous rapprocher des conditions de sorption considérées pour

la poudre polycristalline. Nous avons, ensuite, préparé une série de monocristaux sorbés en considérant une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-4} M. Ces expériences avaient, bien sûr, pour but d'augmenter la quantité d'uranium sorbée et donc, dans un premier temps, d'obtenir des échantillons dont l'analyse, par des techniques spectroscopiques telles que la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle par exemple, soit plus aisée. De plus, ces expériences, couplées à d'autres expériences réalisées avec des concentrations en uranium de 10^{-2} M et 10^{-3} M, vont permettre de mettre en évidence des éventuels effets de saturation de la surface qui pourraient, par exemple, s'accompagner de la formation de précipité. Notons que pour les concentrations en uranyle les plus élevées (10^{-2} M et 10^{-3} M), le pH a été ajusté à 1,5 pour s'affranchir de tout phénomène d'hydrolyse de l'ion uranyle en solution. Le tableau 19 récapitule les différents monocristaux sorbés à différentes concentrations en uranyle.

Tableau 19 : Conditions de sorption des monocristaux de la phase rutile de TiO_2.

Face cristalline	$[UO_2^{2+}]_{initiale}$	pH
Face (110)	10^{-7} M	3,0
	10^{-4} M	3,0
	10^{-2} M	1,5
Face (001)	10^{-7} M	3,0
	10^{-4} M	3,0
	10^{-2} M	1,5
Face (111)	10^{-7} M	3,0
	10^{-4} M	3,0
	10^{-3} M	1,5

En conclusion, nous avons fait le choix d'étudier la sorption de l'ion uranyle pour des valeurs de pH inférieures à 4,5 pour n'avoir qu'une espèce très largement majoritaire en solution, l'oxocation UO_2^{2+} aquo. Par ailleurs, nous avons choisi différentes valeurs pour le facteur R, avec notamment, une valeur proche de celle considérée pour les poudres polycristallines afin de simplifier les comparaisons ultérieures entre les systèmes U(VI)/poudres et U(VI)/monocristaux.

III.2.ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES POUDRES POLYCRISTALLINES

Nous allons utiliser la complémentarité de différentes techniques spectroscopiques (DRIFT, XPS et SLRT) afin de caractériser au mieux les espèces sorbées en surface des poudres polycristallines rutile et anatase de l'oxyde de titane. Chacune de ces techniques possède une spécificité et des propriétés qui la rende indispensable à l'ensemble de l'étude : la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse va permettre d'étudier précisément l'influence, sur les groupements OH, de la formation des complexes de surface de l'uranium ; la spectroscopie de photoélectron X est, quant à elle, une technique de surface bien connue qui, comme la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, va permettre l'analyse directe de l'environnement chimique de l'uranium. En effet, le changement d'environnement chimique de l'uranium induit des variations de l'énergie des électrons de cœur de l'uranium, signaux enregistrés par XPS, ainsi que des variations des propriétés de fluorescence des espèces de l'uranium, signaux enregistrés par SLRT. Grâce au couplage de ces trois techniques, nous pourrons identifier et caractériser précisément le ou les complexes de surface de l'uranyle formés sur les poudres polycristallines d'oxyde de titane.

III.2.1.SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A REFLEXION DIFFUSE (DRIFT)

Nous allons utiliser les résultats précédemment obtenus sur la poudre d'anatase afin de déterminer l'influence de la sorption de l'uranyle sur les groupements présents en surface du matériau hydraté. Pour cela, nous avons enregistré les spectres dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre II. Dans ce chapitre, nous avions vu que la poudre d'anatase présentait un réseau de groupements OH terminaux en surface. Nous devons établir si ce réseau est perturbé par la sorption de l'ion uranyle aquo. En effet, celui-ci est l'espèce majoritairement présente en solution dans la gamme de pH considérée, nous nous attendons donc à ce que la formation des complexes de surface résulte de la sorption de l'ion uranyle aquo.

Echantillon sorbé à pH = 1,7 (25% de sorption) et teneur relative en eau de 0 % :

Nous avons enregistré le spectre IR (figure 24, spectre B) de la poudre d'anatase sorbée pour un faible taux de recouvrement en uranyle (pH = 1,7 qui correspond à 25 % de sorption). Le spectre reste identique à celui obtenu sur l'échantillon non sorbé (figure 24, spectre A). Bien que la quantité d'uranyle à la surface de la poudre soit non négligeable, aucune influence notable n'est visible sur le spectre IR, en particulier sur le réseau de groupements OH terminaux (dans une gamme d'énergie de 3600 à 3700 cm^{-1}). Nous avons

donc émis l'hypothèse suivante : pour les faibles taux de sorption et donc les faibles taux de recouvrement, les groupements OH terminaux de la surface ne sont pas perturbés et n'interviennent donc pas directement dans la formation du complexe de surface.

Echantillon sorbé à pH = 3,5 (90% de sorption) et teneur relative en eau de 0 % :

Nous avons effectué la sorption de l'uranyle sur la poudre d'anatase à pH = 3,5 (correspondant à 90 % de sorption). Après sorption de l'uranyle sur la poudre polycristalline d'anatase, le spectre IR (figure 24, spectre C) a été enregistré sous-vide. Ce spectre est donc à comparer avec celui de la poudre non sorbée, enregistré sous-vide. La première constatation que nous pouvons faire est la diminution de l'intensité des pics à 3670 et à 1620 cm^{-1} après sorption de UO_2^{2+}. Ceci traduit une nette perturbation des groupements OH terminaux lors de la sorption de l'ion uranyle. La deuxième constatation est la présence d'un dédoublement de pic dans le domaine des énergies de déformation (1605 et 1575 cm^{-1}). Les pics centrés à 1605 et 1575 cm^{-1} sont attribués, respectivement, aux molécules d'eau composant la première sphère d'hydratation de l'uranyle et aux molécules d'eau fortement liées à la surface, voisines du complexe de surface. Il est à noter que le pic situé vers 1600 cm^{-1} est attribué, en général, à l'eau moléculaire sorbée sur la poudre d'anatase [25].

La spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse est une technique spectroscopique qui nous renseigne, de façon très précise, sur la nature des groupements OH impliqués dans les sites de sorption présents en surface. A fort taux de sorption (90 %), les groupements OH terminaux sont fortement perturbés par la présence des complexes de surface. Du fait de la sorption de l'uranyle, il y a donc disparition du réseau de liaisons hydrogène liant les groupements OH terminaux. Cette perturbation ne se produit pas lors de la sorption de l'uranyle avec un taux de sorption plus faible (25 %). Cette dernière information reste une hypothèse car la perturbation, induite par la sorption de l'uranyle, peut être trop faible pour être détectée par la spectroscopie infrarouge. Il y a donc, *a priori*, deux étapes : la formation d'un premier complexe qui implique la participation de groupements OH pontants et, pour des taux de recouvrement plus élevés, la formation d'un second complexe impliquant la participation des groupements OH terminaux, ce qui se traduit par une perturbation du réseau de liaisons hydrogène.

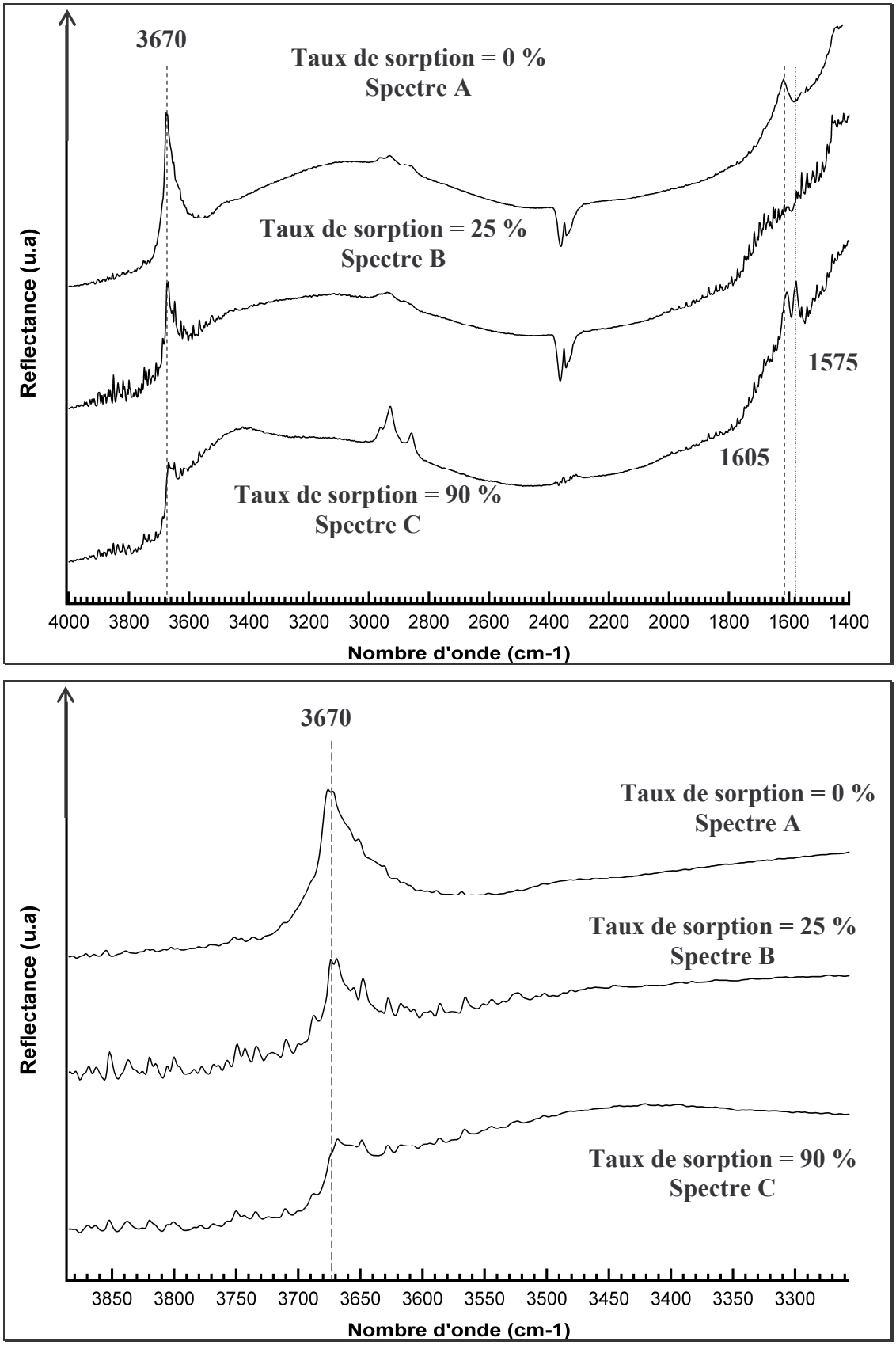


Figure 24 : Spectres IR de poudre anatase sorbée
($[UO_2^{2+}] = 10^{-4}$ M en milieu $NaClO_4$ 0,1 M).

III.2.2.SPECTROFLUORIMETRIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE

Le dispositif expérimental utilisé se compose d'un laser Nd-YAG (impulsion de 7 ns) comme source d'excitation et, au moyen d'un OPO Panther de marque Continuum, nous pouvons sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Celle-ci peut ainsi varier de 200 à 2000 nm, avec une énergie d'une dizaine de millijoules. La détection est assurée par un spectrophotomètre (Spectra-Pro-300, Acton Research Corporation), équipé d'un réseau de 600 traits/mm. Ce monochromateur est couplé à une caméra CCD (Princeton Instruments) dont l'ouverture temporelle est constante et fixée à 2µs. Les spectres de fluorescence sont enregistrés au moyen du logiciel d'acquisition WINSPEC (Princeton Instruments) avec une résolution spectrale de 2 nm environ. Les spectres de déclins de fluorescence obtenus par ce dispositif, sont ensuite déconvolués au moyen d'une fonction multi-exponentielle. La précision estimée sur les temps de vie ainsi calculés est de l'ordre de 10 %. La SLRT va nous permettre, au travers de l'étude des propriétés de fluorescence des espèces de l'uranyle, d'identifier le ou les complexes de surface de l'U^{VI} sorbés sur les poudres polycristallines [12,13,101-104]. Le spectre d'émission de l'U^{VI} se situe dans le domaine de longueur d'onde du visible entre 470 et 585 nm et comprend 5 bandes de fluorescence, la présence de certaines dépendant du milieu étudié. Ces bandes de fluorescence correspondent aux phénomènes radiatifs accompagnant la désexcitation d'un niveau électronique. Ces temps de désexcitations radiatives varient avec l'environnement chimique de l'espèce fluorescente. L'environnement chimique de l'ion sondé va donc se traduire par une double signature : une série de bandes de fluorescence et un temps de vie. Dans le chapitre I, nous avons vu que le noircissement de l'oxyde de titane se produisait lors d'une exposition à un rayonnement laser de longueur d'onde inférieure à 390 nm. C'est pourquoi, nous allons utiliser, dans ce travail, une longueur d'excitation de 430 nm. Par ailleurs, afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, nous avons utilisé un dispositif expérimental (cryostat) permettant l'acquisition des spectres à la température de l'azote liquide. Ce dispositif permettait également de s'affranchir de tout noircissement du matériau sous l'effet du rayonnement laser. L'utilisation d'un tel dispositif, nous a donc permis d'augmenter la résolution spectrale et nous avons également obtenu un signal de fluorescence plus intense. Toutefois, nous avons vérifié que la position des bandes de fluorescence ainsi que leurs intensités relatives étaient identiques pour un spectre enregistré à température ambiante et pour un spectre enregistré à 77 K. Ceci indique qu'il n'y a pas d'évolution de la nature des entités présentes en surface du matériau lors du refroidissement de l'échantillon. Nous avons donc enregistré la totalité des spectres à la température de l'azote liquide.

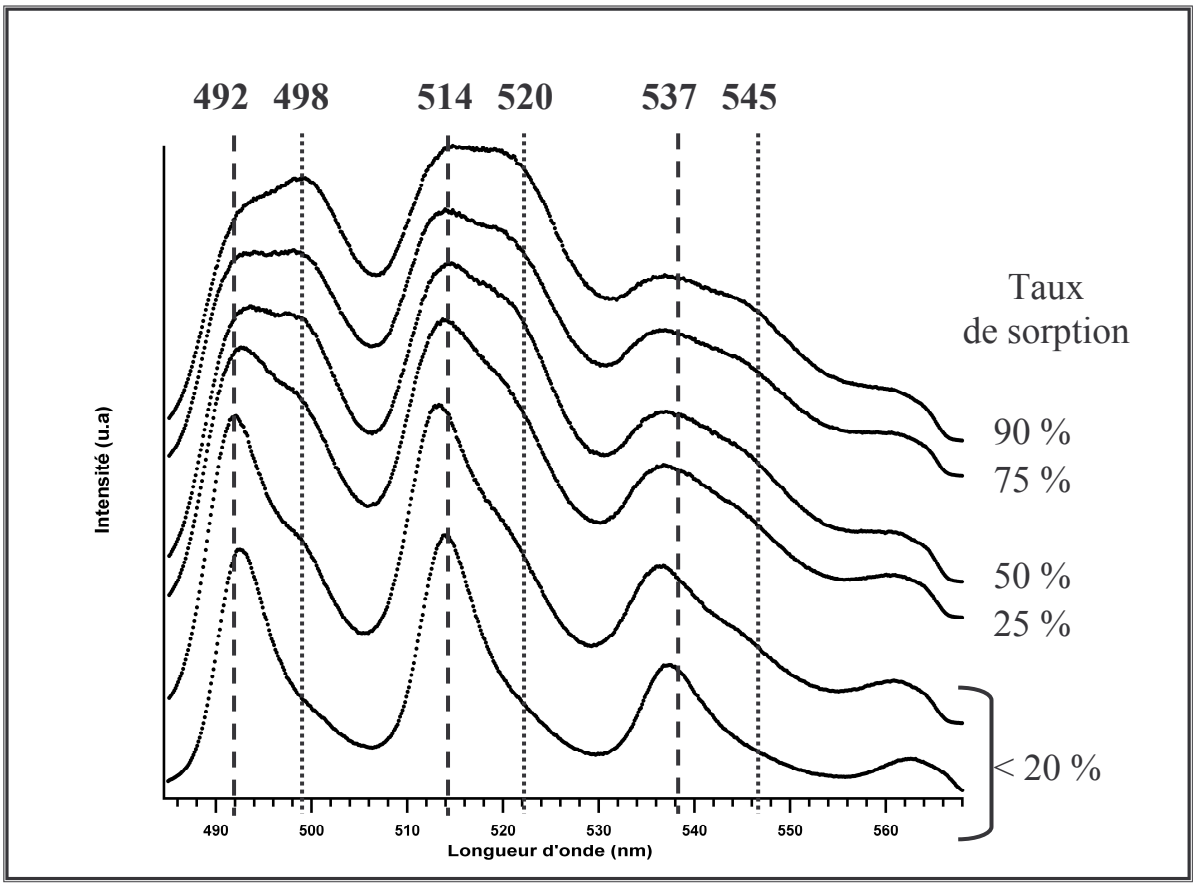


Figure 25 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre de rutile.

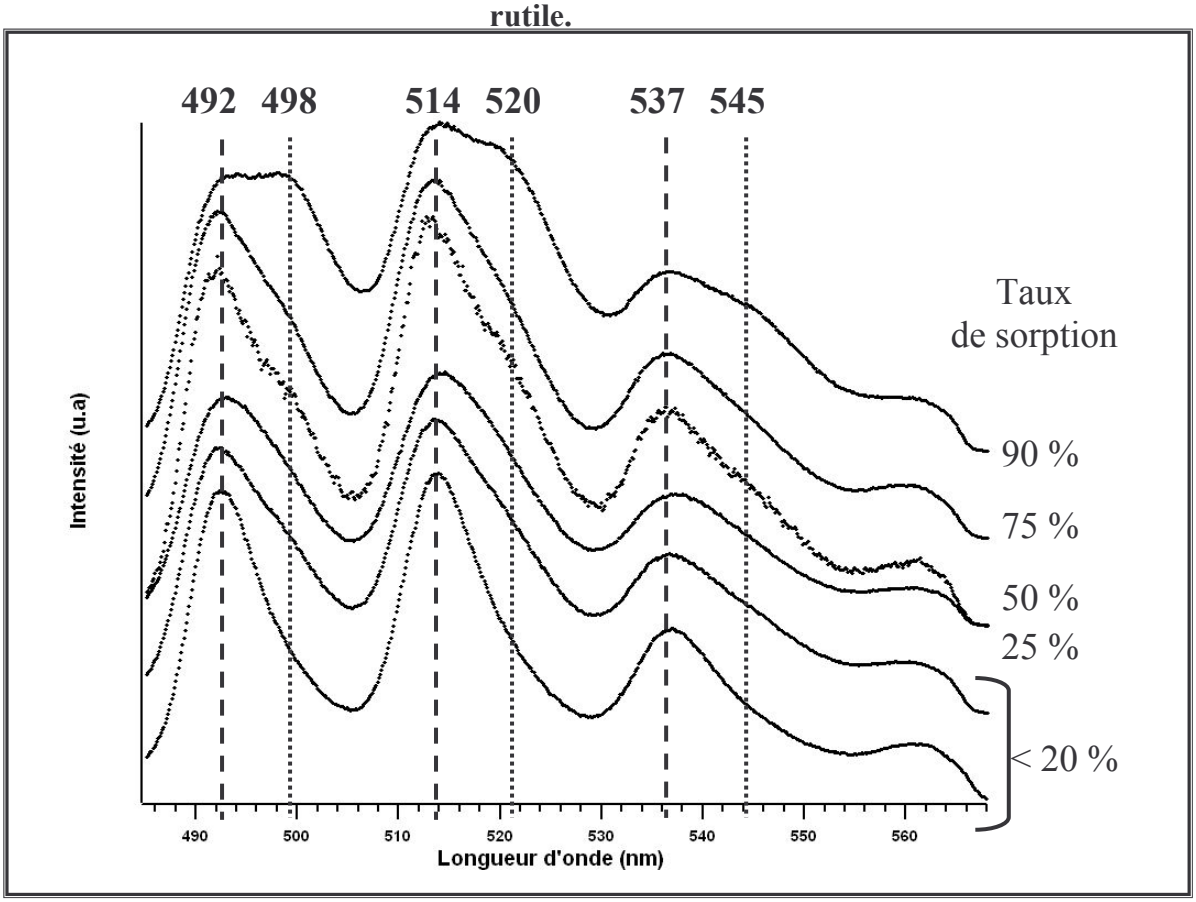


Figure 26 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre d'anatase.

Nous avons choisi un certain nombre d'échantillons répartis uniformément sur le saut de sorption pour les deux phases afin d'identifier la nature des complexes de surface de l'uranium. Les spectres de fluorescence obtenus sur ces échantillons sont présentés sur les figures 25 et 26.

Sur les spectres présentés ici, nous pouvons remarquer la présence de deux séries de bandes distinctes, aussi bien dans le cas de la poudre de rutile que de l'anatase. Ces deux séries sont communes aux deux phases avec des valeurs de longueur d'onde de 492, 514 et 537 nm pour la première série, et de 498, 520 et 545 nm pour la seconde. Il y a donc deux espèces fluorescentes de l'uranyle sorbées à la surface de chacune des poudres polycristallines. L'analyse de ces spectres nous apporte la preuve que, d'une part, il existe deux types de complexes de l'U^{VI} à la surface de la poudre d'oxyde de titane, et d'autre part, ces deux complexes de surface sont identiques pour la poudre d'anatase et la poudre de rutile. De plus, la SLRT nous permet d'observer une évolution des proportions relatives des bandes correspondant à ces deux complexes, en fonction du taux de sorption. En effet, pour les taux de sorption inférieurs à 20 % et pour les deux solides étudiés, il y a une nette augmentation de la deuxième série de bandes (498 / 520 / 545 nm) avec l'augmentation du taux de sorption. Pour un taux de sorption de 100 %, les proportions relatives entre les deux séries de bandes de fluorescence sont équivalentes. Une analyse plus fine de ces spectres révèle que, pour le spectre correspondant à 90 % de sorption, la série de bandes à 498 / 520 / 545 nm est moins intense pour la poudre d'anatase que pour la poudre de rutile. Ceci traduit une différence dans les proportions relatives des deux complexes de surface selon la poudre considérée : si l'on s'intéresse aux bandes centrées à 492 et 498 nm, pour la poudre de rutile, la seconde série semble être légèrement majoritaire alors que pour la poudre d'anatase, cette seconde série se situe dans les mêmes proportions que la première. Cette spectroscopie apporte, de manière non équivoque, la preuve de l'existence d'un site de surface plus réactif que l'autre. Ce site plus réactif, sur lequel s'effectue la sorption de l'ion uranyle dès les plus faibles taux de sorption sera appelé par la suite : « site fort ». En outre, les proportions relatives de la deuxième série de bandes, correspondant au site le moins réactif (« site faible »), augmente avec le taux de sorption. Pour les taux de sorption les plus élevés, il y a des proportions relatives équivalentes entre les deux séries de bandes de fluorescence, malgré une légère différence entre les deux poudres. Nous avons effectué la déconvolution temporelle de ces spectres de fluorescence, afin d'attribuer précisément chacune des séries de bandes de fluorescence aux différents temps de vie que nous allons calculer. Ceci permettra également de définitivement mettre en évidence la présence de deux entités de l'uranium en surface des

substrats. Nous avons donc enregistré les spectres de fluorescence en fonction du temps. Les données obtenues pour les deux poudres polycristallines ont été vérifiées pour chaque échantillon étudié, elles sont résumées dans le tableau 20. Ces deux valeurs de temps de vie (55 et 190 µs) sont bien distinctes, ce qui permet de conclure qu'il y a bien deux complexes de surface de l'uranyle bien différents du point de vue de l'environnement chimique. De plus, les valeurs des temps de vie sont identiques pour la poudre de rutile et d'anatase. Les complexes de l'uranyle présents à la surface de la rutile et de l'anatase sont donc identiques.

Tableau 20 : Temps de vie obtenus sur les poudres polycristallines de TiO_2.

	Poudre de rutile	**Poudre d'anatase**
1^{er} temps de vie	55 ± 5 µs	55 ± 5 µs
$2^{ème}$ temps de vie	185 ± 20 µs	190 ± 20 µs

La déconvolution des déclins de fluorescence confirment bien, d'une part l'existence de deux types de complexe de surface sur chacune des poudres, d'autre part que ces deux types de complexes sont identiques pour les deux substrats car ils possèdent les mêmes bandes de fluorescence et les mêmes temps de vie. L'utilisation de la résolution temporelle va nous permettre également d'attribuer à chaque série de bandes de fluorescence, une des deux valeurs de temps de vie calculées précédemment. En effet, nous allons enregistrer les spectres de fluorescence d'un échantillon avec différents retards après le pulse laser pour déterminer quelle série de bandes peut être attribuée au temps de vie le plus court. Ce type d'expériences peut ici être envisagé compte tenu de l'écart important entre les valeurs des deux temps de vie calculés. Les figures 27 et 28 représentent des spectres de fluorescence pour un échantillon de chaque poudre à un taux de sorption donné. Ces spectres ont été enregistrés pour différents temps après l'excitation laser. Nous avons, ainsi, le même spectre de fluorescence avec les deux séries de bandes dont une décroît plus rapidement que l'autre, et correspond ainsi au temps de vie attribué à l'espèce possédant le temps de vie le plus court (55 µs). Nous avons enregistré le spectre avec un retard de 0,1 µs (juste après l'excitation laser) puis à 500 µs de façon à minimiser le signal provenant du temps de vie à 55 µs et, enfin, à 1000 µs.

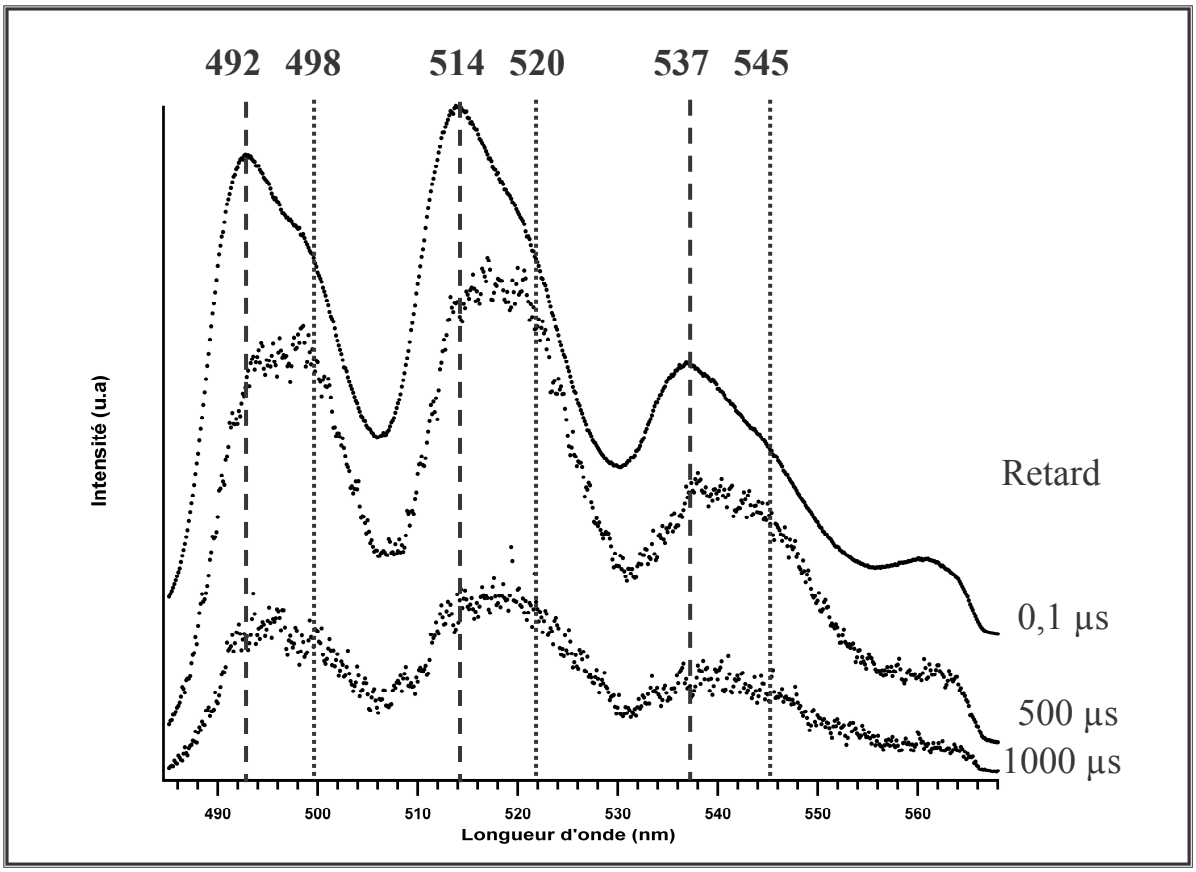


Figure 27 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre de rutile enregistrés en fonction du temps.

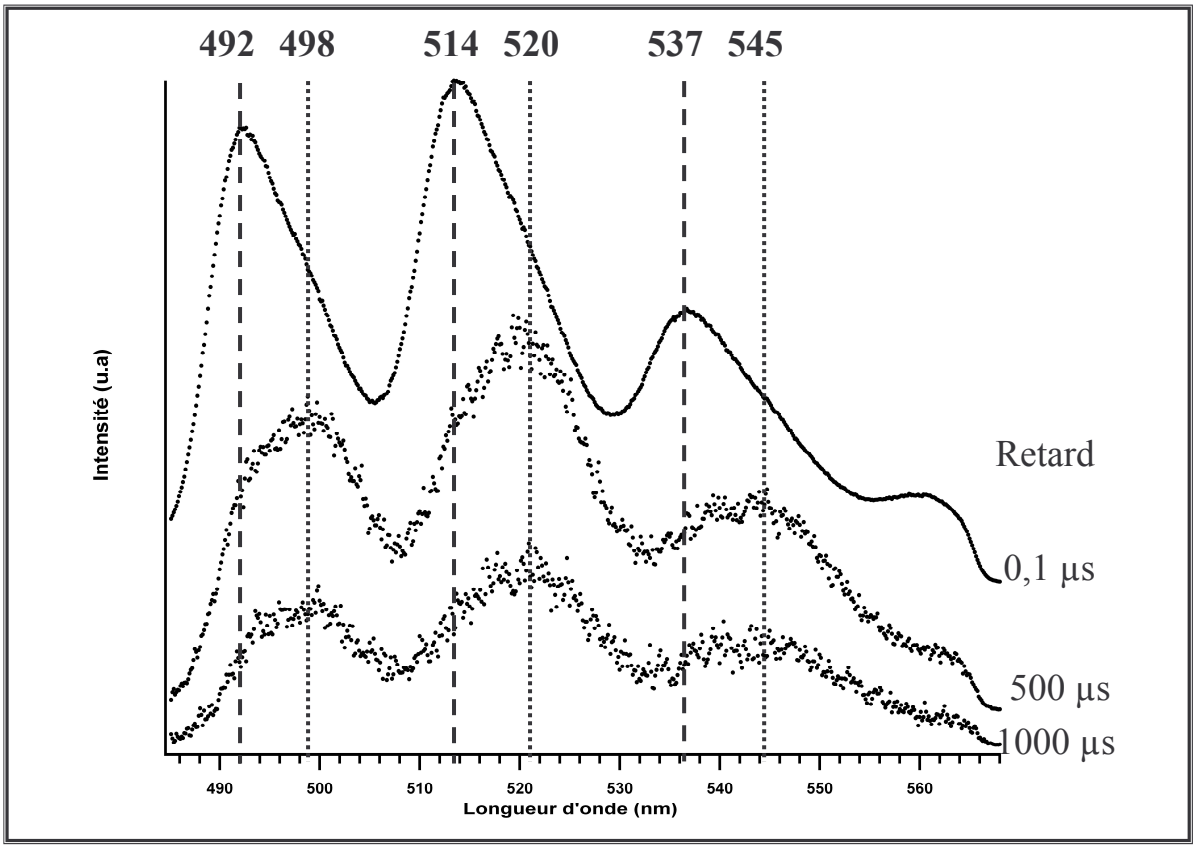


Figure 28 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé à la surface de la poudre d'anatase enregistrés en fonction du temps.

Sur ces spectres, nous pouvons voir que la première série de bandes (492 / 514 / 537 nm) décroît plus rapidement que la seconde en fonction du temps. C'est donc à cette première série de bandes de fluorescence que nous avons attribué le temps de vie le plus court (55 µs). De nouveau, cette attribution est la même quelle que soit la poudre, confirmant ainsi que ce sont les mêmes complexes de l'uranyle qui sont présents à la surface des deux solides. Le tableau 21 donne ainsi la corrélation entre les temps de vie et les séries de pics de fluorescence pour les deux poudres de TiO_2.

Tableau 21 : Correspondance bandes de fluorescence - temps de vie pour les poudres de rutile et d'anatase.

Phases de TiO_2	**Série de bandes de fluorescence (en nm) ± 2 nm**	**Temps de vie (en µs) ± 10 %**	**Attribution des complexes de surface**
Poudre rutile et poudre anatase	492 / 514 / 537	55	U(VI)/site fort
	498 / 520 / 545	185	U(VI)/site faible

La spectroscopie de fluorescence, à résolution temporelle, nous a apporté de précieuses informations sur le nombre de complexes de l'U^{VI} présents à la surface des poudres polycristallines de l'oxyde de titane. De plus, nous avons établi qu'il y avait les deux mêmes types de complexes de l'uranyle à la surface des poudres de rutile et d'anatase. Enfin, nous avons identifié un site fort et un site faible sur chacune des poudres. Ainsi, les complexes de surface sont formés à partir de l'ion uranyle se sorbant, d'une part, sur un site très réactif (site fort) dès les plus faibles taux de sorption puis, d'autre part, pour des taux de sorption élevés, sur un deuxième site de surface (site faible) avec des proportions relatives équivalentes lorsque le taux de sorption est de 100 %. Afin de confirmer les résultats obtenus par la spectrofluorimétrie laser, nous allons compléter l'identification des complexes de surface par la spectroscopie de photoélectron X.

III.2.3.SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS)

Nous avons utilisé exactement les mêmes conditions d'acquisition que celles décrites dans le chapitre II. Nous avons également appliqué la même méthodologie pour la recomposition des spectres XPS.

C1s :

L'analyse du spectre XPS du carbone C_{1s} permet principalement d'utiliser le pic attribué à la liaison C—H à 284,6 eV pour le recalage des régions d'intérêt du spectre global. En effet, il y a sur tous nos matériaux une contamination due au carbone provenant des hydrocarbures de l'atmosphère. Cette contamination caractérisée par le pic attribué aux liaisons C—H a déjà été détectée sur les spectres IR (cf. chapitre II). De même, le pic situé à 286,1 eV est attribuable à ces mêmes hydrocarbures. Le pic situé à 288,1 eV est, quant à lui, attribué de façon générale [105-108] à la liaison C=O. Cette double liaison correspond soit aux molécules de CO_2, soit aux molécules de carbonates. Dans le domaine de pH utilisé ici (de 1,5 à 4,5), il semble probable que cette liaison C=O correspond aux molécules de CO_2, issues de la pollution atmosphérique, et adsorbées sur notre matériau. De plus, nous avons vu, dans le chapitre I, que la présence de sodium (constituant du sel de fond) à la surface de TiO_2 favorisait la sorption de la molécule CO_2. Un spectre représentatif de l'ensemble des échantillons étudiés est reporté sur la figure 29.

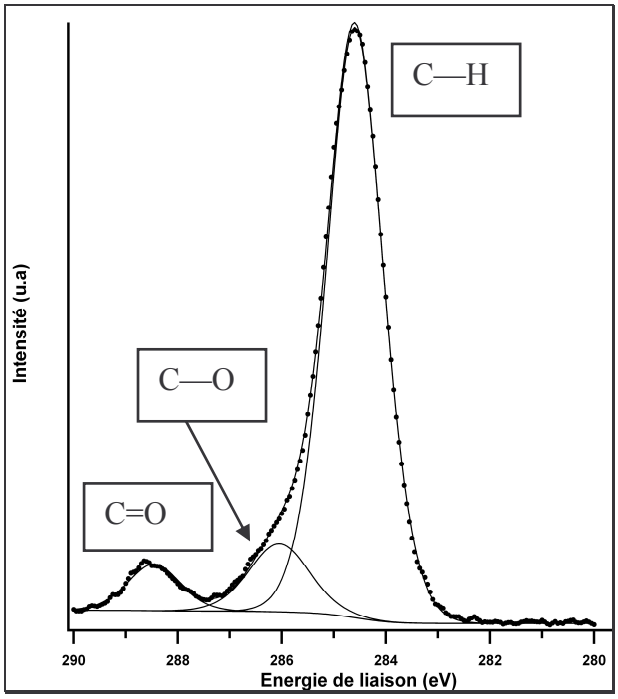


Figure 29 : Spectre XPS du pic C_{1s} obtenu sur la poudre de rutile sorbée à pH = 3,6 (taux de sorption de 50 %).

Ti2p3/2 et Ti2p1/2 :

Pour l'ensemble des solides étudiés par XPS, nous n'avons observé la présence que d'un seul pic (avec une largeur à mi-hauteur de 1,0 eV), indiquant qu'il n'y a qu'un seul type de titane (Ti^{4+}) à la surface de nos solides, quelles que soient les conditions de sorption de l'uranyle. Nous avons ainsi vérifié qu'il n'y avait pas de changement du degré d'oxydation du titane au cours des expériences de sorption de l'uranyle et ceci sur les deux substrats étudiés. Nous donnons un exemple de spectre XPS des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ sur la figure 30.

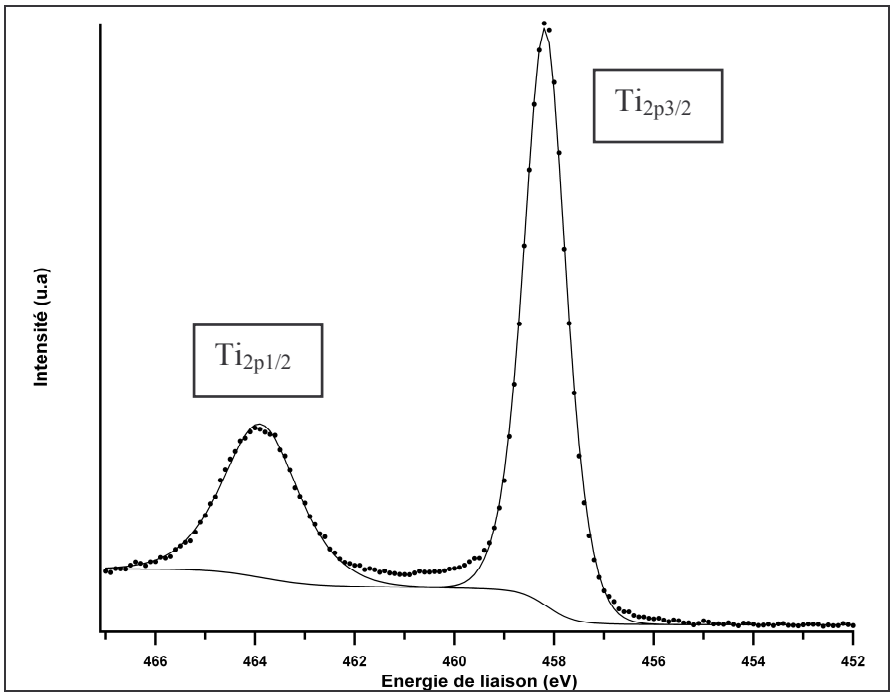


Figure 30 : Spectre XPS des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ obtenu sur la poudre de rutile sorbée à pH = 3,6 (taux de sorption de 50 %).

O1s :

L'interprétation du pic de l'oxygène est délicate, dans notre cas, car il possède beaucoup de composantes, dont certaines attributions sont encore discutées [37,22,23]. Nous avons discuté de ce point dans le chapitre II, nous résumons ici simplement l'interprétation considérée dans ce travail (tableau 22). Il est à remarquer que les énergies de liaisons obtenues sont identiques entre la poudre de la phase anatase et celle de la phase rutile, ce qui implique que les groupements de surface sont similaires pour les deux poudres.

Tableau 22 : Attribution des composantes du pic photoélectrique O_{1s} pour les poudres de rutile et d'anatase.

Energie de liaison (en eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G	Attribution des O
529,6	1,2	40	O^{2-}
531,0	1,3	40	OH pontant
532,2	1,3	40	OH terminal
533,2	1,3	40	H_2O

Les spectres du pic O_{1s}, représentés sur les figures 31 et 32, correspondent aux échantillons des poudres de rutile et d'anatase sorbées à différents pH (tout le long de leur saut de sorption respectif) et donc à différents taux de sorption en uranyle. Les proportions relatives qui sont indiquées sont calculées par rapport à la contribution totale de l'oxygène.

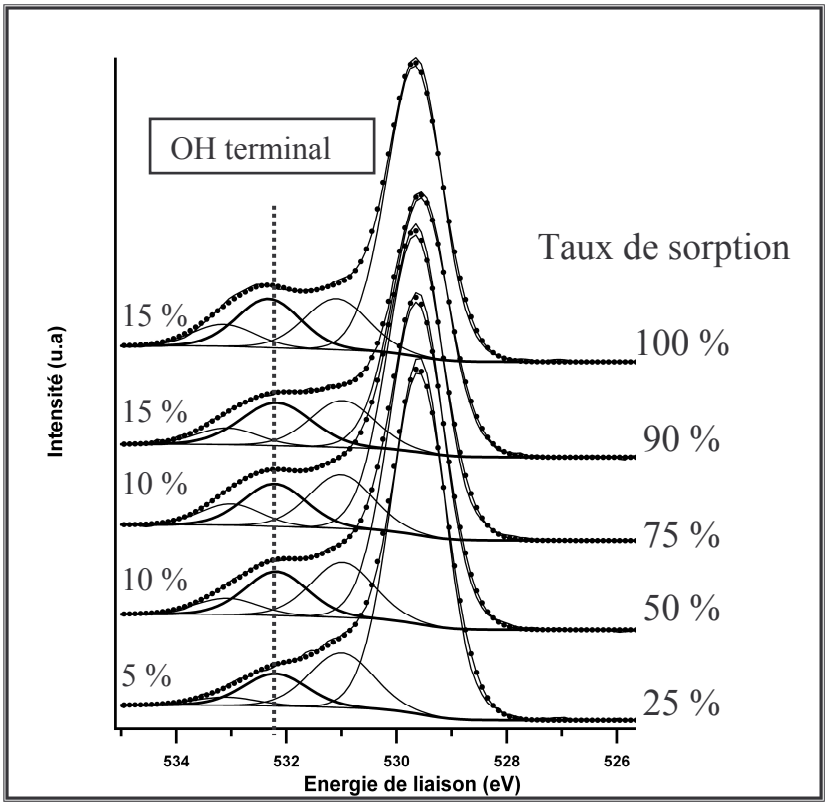


Figure 31 : Spectres XPS du pic O_{1s} de la poudre de rutile sorbée à différents taux de sorption.

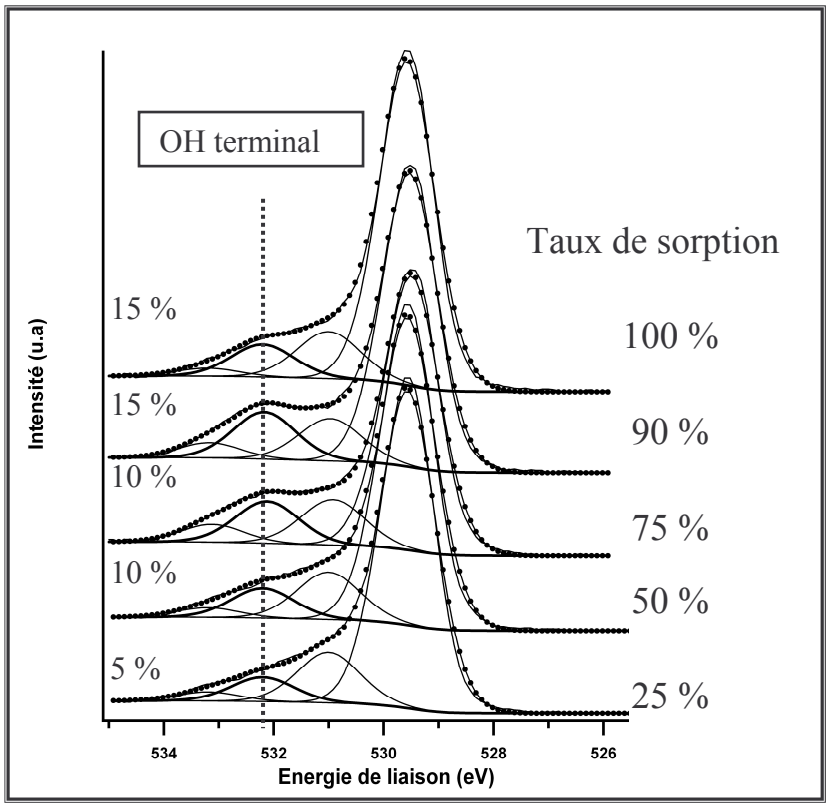


Figure 32 : Spectres XPS du pic O_{1s} de la poudre d'anatase sorbée à différents taux de sorption.

Nous pouvons observer, sur ces spectres, une légère augmentation, mais qui demeure toutefois significative, du pic attribué aux groupements OH terminaux en fonction du taux de sorption. Cette augmentation est donc corrélée à l'augmentation de la quantité d'uranyle en surface. Nous confirmerons cette observation lors de l'acquisition de spectres XPS où nous avons étudié des monocristaux sorbés en faisant varier l'angle d'incidence entre la surface du solide et les rayons X. Ainsi, nous allons favoriser le signal XPS provenant des groupements de surface au détriment du signal correspondant aux éléments présents à l'intérieur du solide.

U4f7/2 et U4f5/2 :

L'étude du spectre XPS U4f des deux poudres, sorbées à différents taux de sorption, nous apporte de précieuses informations sur le nombre de complexes de surface ainsi que sur leurs proportions respectives en fonction du taux de sorption en uranium. Les spectres, représentés sur les figures 33 et 34, présentent un faible rapport signal/bruit du fait de la très faible quantité d'uranium sorbé (sorption inférieure à la monocouche sur un solide pulvérulent). Cependant, l'appareil utilisé permet l'acquisition de spectre avec une bonne sensibilité sur la mesure (de l'ordre de 0,2 eV) et permet donc de discriminer les différents environnements chimiques de l'uranium. La littérature portant sur l'environnement chimique

de l'uranyle reporte des valeurs d'énergies de liaison allant de 380,2 à 382,3 eV, d'une part pour différents oxydes d'uranium [109-111] et, d'autre part, pour l'uranium sorbé sur différents types d'oxydes [12,13,104]. Nous avons représenté uniquement les spectres correspondant aux pics $U_{4f7/2}$ mais, il faut souligner que chaque interprétation présentée ici est vérifiée à la fois sur le spectre XPS du pic $U_{4f7/2}$, et sur le spectre XPS du pic $U_{4f5/2}$, en considérant le couplage spin-orbite généralement admis de 10,8 eV [12,13,104,111]. Les pics satellites sont placés à 3,7 eV du pic photoélectrique avec une aire représentant 10 à 20 % de ce pic.

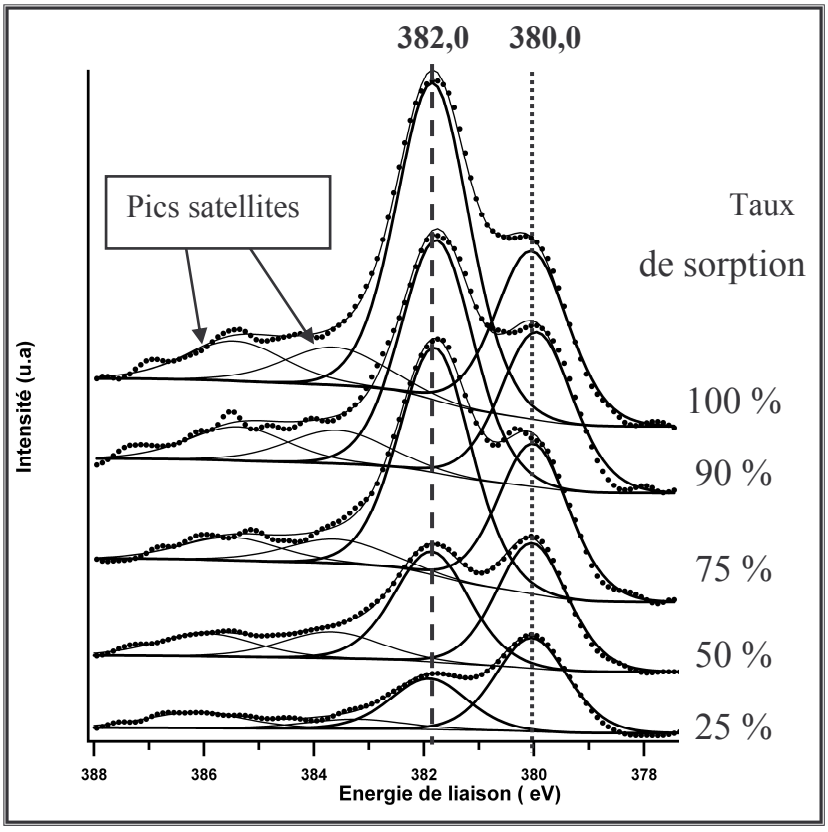


Figure 33 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé à différents taux de sorption sur la poudre de rutile.

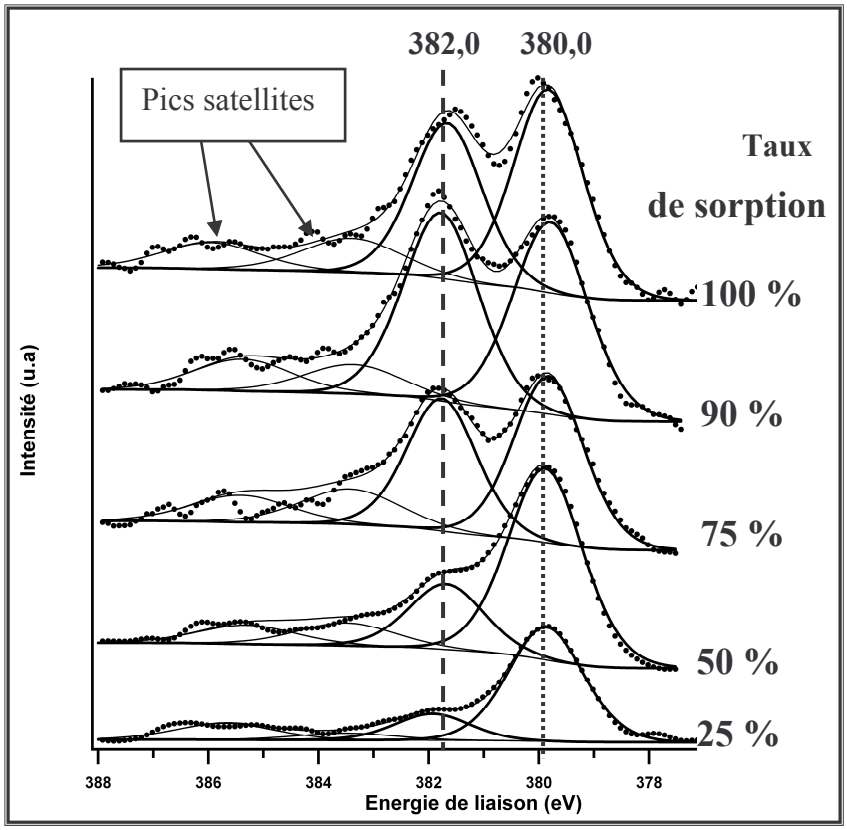


Figure 34 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé à différents taux de sorption sur la poudre d'anatase.

Le tableau 23 donne les paramètres utilisés lors de l'ajustement des points expérimentaux des spectres XPS U_{4f}.

Tableau 23 : Attribution des composantes du pic photoélectrique U_{4f} pour les poudres de rutile et d'anatase.

Energie de liaison (en eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G	Attribution des complexes de surface
380,0	1,6	40	U(VI)/Site fort
382,0	1,6	40	U(VI)/Site faible

En premier lieu, il apparaît clairement sur ces spectres qu'il y a deux espèces distinctes de l'uranium à la surface des poudres de rutile et d'anatase, quel que soit le taux de sorption considéré. En second lieu, la présence de deux complexes de surface identiques, pour les deux

poudres polycristallines considérées, est clairement établie par les spectres XPS U_{4f}. En effet, les énergies de liaison (380,0 et 382,0 eV) sont identiques pour la phase rutile et la phase anatase, ce qui implique des complexes de surface de l'uranyle similaires pour les deux poudres de l'oxyde de titane. Enfin, la spectroscopie XPS nous permet de voir qu'il y a une nette évolution des proportions relatives des deux complexes de surface, en fonction du taux de sorption. Le tableau 24 récapitule cette évolution pour les deux poudres.

Tableau 24 : Proportions relatives des deux pics de l'uranium des poudres de rutile et d'anatase.

	Poudre de rutile		Poudre d'anatase	
Energie de liaison (en eV)	382,0	380,0	382,0	380,0
Taux de sorption 100 %	65 %	35 %	45 %	55 %
90 %	60 %	40 %	50 %	50 %
75 %	60 %	40 %	45 %	55 %
50 %	45 %	55 %	25 %	75 %
25 %	35 %	65 %	20 %	80 %

Les incertitudes liées aux calculs des proportions relatives des deux états de l'uranium sont de l'ordre de ± 10 % mais, l'information importante est la tendance générale qui est la même, que ce soit pour la phase anatase ou la phase rutile. Ainsi, nous observons une très nette évolution des proportions relatives des deux pics correspondant aux deux complexes de surface de l'uranyle. Avant toute chose, rappelons que dans nos conditions, seule l'espèce UO_2^{2+} est susceptible de se sorber, puisqu'elle est très largement majoritaire sur toute la gamme de pH considérée. Il en résulte que cette étude confirme bien la présence en surface de l'oxyde de titane de deux sites présentant des réactivités différentes vis-à-vis de l'uranyle. Le complexe de surface correspondant à l'énergie de liaison de 380,0 eV est donc constitué du site de sorption le plus réactif car le signal qui lui est associé apparaît dès le plus faible taux de sorption. Ce site sera dénommé, dans la suite, « site fort » du fait de sa plus forte réactivité. Pour des taux de sorption supérieurs, la proportion du complexe de surface correspondant à

382,0 eV augmente nettement avec le taux de sorption et plus rapidement que la proportion du pic correspondant à 380,0 eV. Ce complexe correspond donc à la fixation de l'uranyle sur un site de plus faible réactivité. Ce site sera appelé « site faible ». Nous avons confirmé ainsi les résultats obtenus par la spectrofluorimétrie laser sur le nombre de complexes de surface de l'uranyle et la différence de réactivité des sites de sorption qui leur sont associés. La dernière information apportée par cette spectroscopie, sur les spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ des poudres de TiO_2, est que les poudres ne présentent pas les mêmes proportions relatives entre les deux sites de surface. En effet, pour 100 % de sorption, la poudre de rutile possède une nette majorité de complexes de surface sorbés sur le site faible alors que pour la poudre d'anatase, les deux sites sont dans des proportions équivalentes. En effet, comme on l'a vu dans le chapitre II, la composition en faces cristallines des poudres d'anatase et de rutile est complètement différente avec, en particulier, des arrangements atomiques en surface très différents. Ceci est vraisemblablement à l'origine des différences observées concernant les proportions des composantes attribuées à chaque complexe de surface. Pour chaque phase étudiée ici sous forme de poudre, il y a deux pics distincts de l'uranium et donc deux complexes de l'uranyle à la surface des poudres polycristallines de l'oxyde de titane. Ces deux complexes de surface sont formés par l'ion UO_2^{2+} aquo, majoritairement présent en solution, venant se sorber dans un premier temps sur un site à forte réactivité (appelé site fort) puis dans un second temps cet ion UO_2^{2+} se sorbe sur un site de plus faible réactivité (appelé site faible). De plus, le fait d'obtenir le même couple de valeurs d'énergies de liaison pour les deux substrats indique que l'environnement chimique de l'uranium est similaire dans le cas de la poudre de rutile et de celle d'anatase.

III.3.DISCUSSION ET INTERPRETATION

Pour l'interprétation des données spectroscopiques obtenues dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) sur le système UO_2^{2+}/TiO_2 [97]. Les auteurs ont étudié plusieurs substrats de la phase rutile tels que la poudre polycristalline et des monocristaux présentant les faces (110) et (001). En ce qui concerne la poudre de rutile, ils ont pu déterminer la structure des complexes de surface de l'uranyle. Ils ont démontré que le complexe formé lors de la sorption de l'ion uranyle était un complexe de sphère interne et lié de façon bidentate à la surface de l'oxyde. La littérature nous donne de nombreux exemples de complexes de surface de sphère interne, formés lors de la sorption de cations métalliques

sur la face (110) de la phase rutile [34,112]. A partir de ces données, nous pouvons représenter la face (110), composante majoritaire de la poudre de rutile, avec les complexes de surface envisageables pour l'ion uranyle. La figure 35 résume les configurations possibles. Cette représentation tient compte des données EXAFS présentées dans le tableau 25.

Tableau 25 : Données EXAFS obtenus sur le monocristal rutile de la face (110) [97].

EXAFS	Nombre de voisins de U	Distances des atomes voisins
U = O	2 O	1,79 Å
U – $O_{surface}$	2 O	2,31 Å
U – OH_2 (1^{ere} sphère)	3 O	2,46 Å
U --- OH_2 (2^{eme} sphère)	2 O	3,56 Å
U --- Ti	1 Ti	3,02 à 3,12 Å

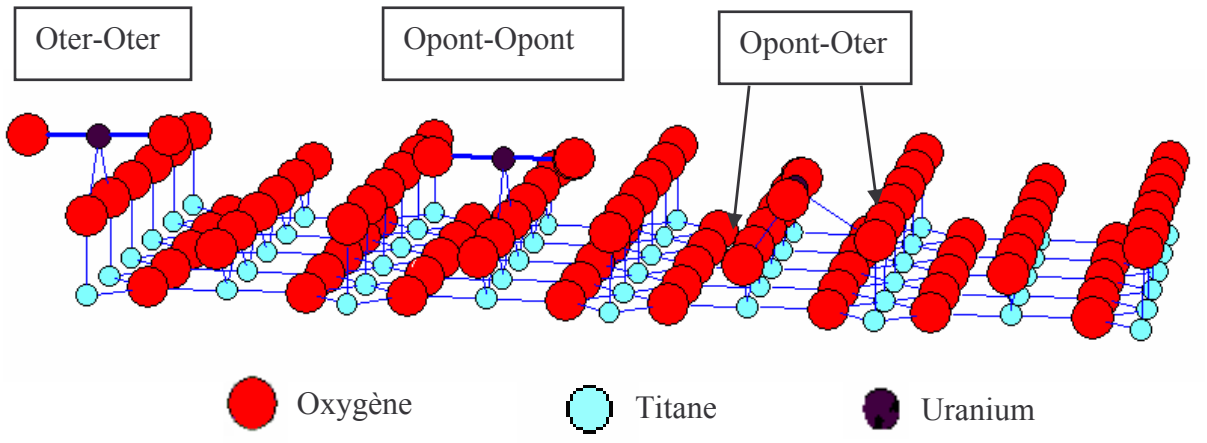


Figure 35 : Représentation de la face (110) avec les complexes de surface l'uranyle.

Nous pouvons constater qu'il n'y a que trois sites de sorption possibles pour un complexe de sphère interne formé à partir de l'uranyle lié de façon bidentate sur la face (110) :

- ➔ **Un site de sorption sur les deux atomes d'oxygène terminaux (appelé Oter-Oter).**
- ➔ **Un site sur les deux atomes d'oxygène pontants (appelé Opont-Opont).**
- ➔ **Un site sur un atome d'oxygène pontant et un atome d'oxygène terminal (appelé Opont-Oter).**

La phase anatase, composée majoritairement des faces (100) et (101), possède également les trois mêmes types de sites de surface que ceux décrits ci-dessus. Concernant cette poudre, nous avons obtenu des informations issues de la DRIFT sur l'influence de la sorption de l'ion uranyle sur les groupements OH terminaux. En effet, nous avons vu que la sorption de l'ion uranyle sur le site fort, formant ainsi le 1er complexe de surface, n'avait pas d'influence sur les groupements OH terminaux : ce complexe de surface se situe donc sur un site qui n'interagit pas avec les groupements OH terminaux. Le 1er complexe de surface, correspondant au site fort est donc, *a priori*, fixé sur un site formé de deux atomes d'oxygène pontants (appelé Opont-Opont). Dans un second temps, il a été déterminé que la sorption de l'ion uranyle sur le site faible, formant ainsi le 2ème complexe de surface, perturbe fortement le signal infrarouge correspondant aux groupements OH terminaux. Donc, le site faible comporte au moins un groupement OH terminal : il correspond soit à un site formé de deux groupements OH terminaux (appelé Oter-Oter), soit à un site formé par un groupement OH terminal et un atome d'oxygène pontant (appelé Opont-Oter). En complément de la spectroscopie infrarouge, l'XPS et la SLRT nous ont permis de déterminer qu'il y avait deux complexes de l'uranyle présents en surface de chacune des poudres. Chaque complexe de surface est attribué à un site de type fort ou à un site de type faible. Cependant, il nous manque des informations pour identifier définitivement ces deux types de sites. Il nous faut donc réaliser une étude sur des monocristaux qui permettra, compte-tenu de l'arrangement atomique suivant les différentes faces cristallines, une identification non ambiguë des sites de types fort et faible (Opont-Opont, Oter-Oter et/ou Opont-Oter).

La deuxième partie de ce travail, va donc consister à étudier les complexes de surface de l'uranyle sorbé sur les monocristaux de la phase rutile. Ceci afin de pouvoir rendre compte des propriétés du système « poudre polycristalline de la phase rutile » à partir de l'étude des propriétés des monocristaux composants cette poudre. Nous pourrons ainsi améliorer notre compréhension à l'échelle moléculaire de l'interface UO_2^{2+}/TiO_2.

III.4.ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MONOCRISTAUX SORBES

Nous savons que la poudre polycristalline de rutile est composée de la face (110) pour 60 %, (100) et (101) pour 20 % chacune. Cependant dans le chapitre II, le calcul des constantes de protonation, à l'aide du modèle CD-MUSIC, a permis d'établir que ces constantes étaient identiques pour les faces (110) et (100) et pour les faces (001) et (101). C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier des monocristaux des faces (110) et (001), plus

facilement disponibles commercialement. La face (111), quant à elle, n'a été jusqu'à ce jour que peu étudiée expérimentalement, en particulier en raison de la complexité de son arrangement atomique de surface (cf. chapitre I). C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'essayer d'acquérir des données spectroscopiques sur les complexes de surface formés lors de la sorption de l'ion uranyle sur des faces assez largement étudiées (comme la face (110)), mais aussi sur la face (111). Cette comparaison permettra de déterminer si les sites de sorption de l'uranyle sont fortement dépendants de l'orientation cristallographique considérée. De plus, nous verrons qu'il n'y a que deux types de sites de surface possibles pour la sorption de l'ion uranyle sur la face (111), alors que pour toutes les autres faces, il existe trois types de sites de sorption. Il y a donc un nombre restreint de sites de sorption envisageables sur la face (111), ce qui pourra nous aider lors de l'identification de ceux-ci sur les autres faces. En plus des spectroscopies déjà employées pour les poudres polycristallines, comme l'XPS et la SLRT, nous avons mis en œuvre, avec ces monocristaux, des techniques expérimentales difficiles à réaliser avec les poudres comme la microscopie à force atomique et la spectroscopie de génération de seconde harmonique.

III.4.1.MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

La microscopie à force atomique, employée au laboratoire ORSAYTERRE de l'université Paris XI, va nous permettre de visualiser directement l'influence éventuelle de la sorption de l'uranyle en surface des monocristaux. En effet, cette technique peut nous permettre, *a priori*, d'identifier la présence d'amas en surface du monocristal qui seraient révélateurs d'une sorption hétérogène, par exemple.

Nous avons utilisé cette technique en mode « tapping » qui consiste en une oscillation proche de la résonance du « cantilever » portant la pointe d'analyse puis à approcher ce « cantilever » de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'il y ait contact. Ainsi, l'image de la surface est obtenue au travers de la variation de l'amplitude du « cantilever », induit par l'effet de la surface de l'échantillon. L'utilisation du mode « tapping » présente de nombreux avantages car il n'altère pas l'échantillon comme c'est le cas pour le mode « contact ». Il possède, de plus, une bien meilleure résolution spatiale que le mode « non-contact ». L'appareillage, fourni par Digital Instruments, est composé d'un « cantilever » et d'une pointe reliés à un système piézoélectrique, d'un détecteur à photodiode et d'un laser pour maintenir l'amplitude initiale du « cantilever » constante. Les caractéristiques de la pointe et du « cantilever » sont répertoriées dans le tableau 26.

Tableau 26 : Caractéristiques de la pointe et du cantilever utilisés.

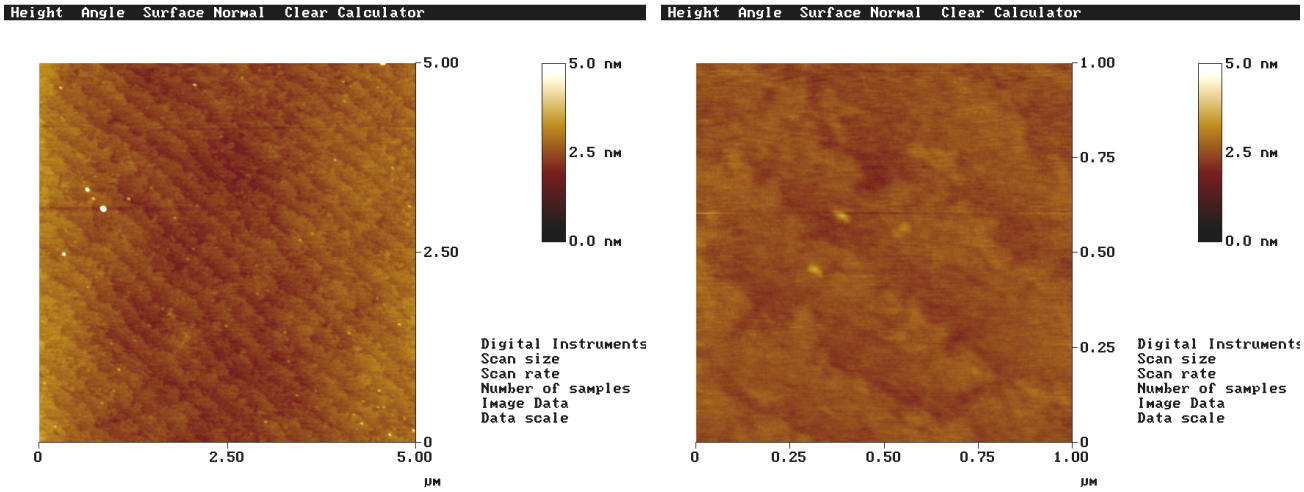
Mode AFM		**« Tapping »**
POINTE	Matériau	Silicium
	Fréquence de résonance	200 à 400 kHz
	Rayon de courbure	5 à 10 nm
	Hauteur	10 à 15 µm
« CANTILEVER »	Longueur	125 µm
	Hauteur	3,5 à 5 µm

Cet appareillage permet une résolution en z (perpendiculaire à la surface) de l'ordre de 1 nm et la taille de la pointe permet une résolution de 10 à 20 nm en x/y (dans le plan de l'échantillon). Il est à souligner que pour chacun des monocristaux, nous avons vérifié la reproductibilité des images obtenues, en analysant différents endroits de la surface des échantillons (une dizaine de points). Ces images ont été obtenues au moyen du logiciel Nanoscope IIIa (Digital Instruments) sur les monocristaux présentant les faces (110) et (001), avec des concentrations initiales en ion uranyle allant de 0 M (pour les échantillons uniquement hydratés) à 10^{-4} M. Nous avons présenté, ici, des images AFM représentatives de l'ensemble des monocristaux étudiés. Toutes les images sont reportées sur la figure 36 avec une échelle en z constante de 5 nm et des échelles en x/y qui variant de 1 à 5 µm.

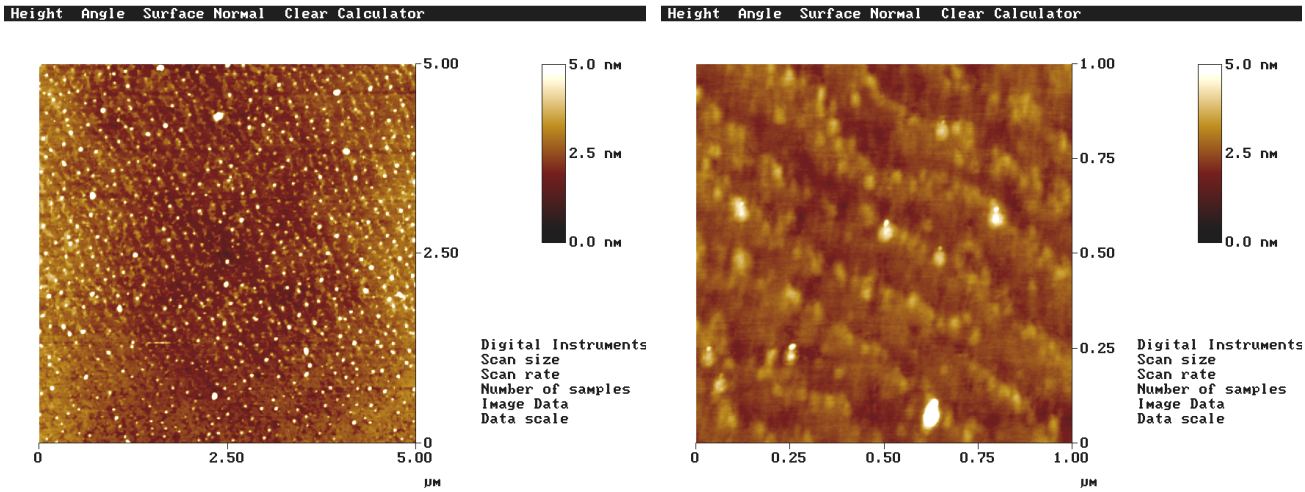
Echantillon de la face (110) hydratée (A), en milieu $NaClO_4$:

Sur les images présentées, nous pouvons observer, pour l'échantillon hydraté (figure 36-A), que des marches parallèles entre elles sont observables. La présence de celles-ci a déjà été observée par plusieurs auteurs lors de l'étude de monocristaux de TiO_2 [65,66,49]. Dans notre cas, la largeur de ces terrasses est de l'ordre de 200 ± 50 nm. La hauteur des marches observées est de l'ordre de 1 nm. La taille de l'ion uranyle étant de l'ordre de 0,6 nm environ, la dimension des terrasses est donc très importante au regard de la taille de l'ion sorbé (300 fois supérieure). Nous pouvons donc raisonnablement en conclure que les sites de surface mis en jeu lors de la sorption de l'ion uranyle se situent sur les terrasses. Il est à noter que des résultats tout à fait similaires ont été obtenus pour les échantillons hydratés présentant les faces (001) et (111).

Face (110) hydratée en milieu $NaClO_4$ 0,1 M (A)



Face (110) sorbée ($[UO_2^{2+}] = 10^{-4}$ M) en milieu $NaClO_4$ 0,1 M (B)



Face (001) sorbée ($[UO_2^{2+}] = 10^{-7}$ M) en milieu $NaClO_4$ 0,1 M (C)

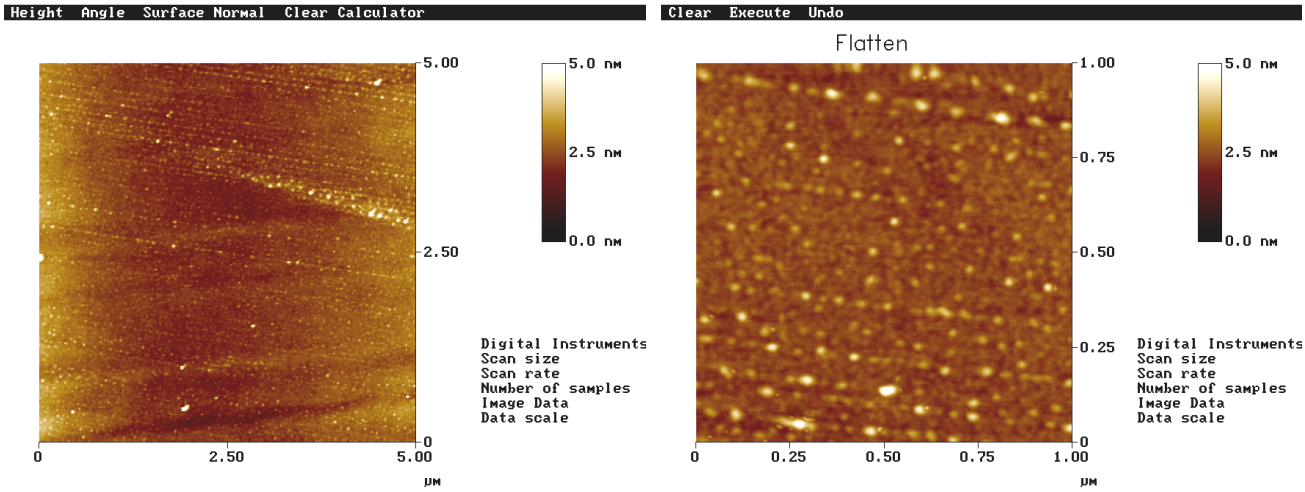


Figure 36 : Images AFM des monocristaux de la phase rutile sorbés et non sorbés.

Echantillon de la face (110) pour $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-4}$ M (B) et échantillon de la face (001) pour $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-7}$ M (C), en milieu $NaClO_4$:

Les images obtenues pour des échantillons après sorption de l'ion uranyle montrent de façon très claire l'effet de la sorption de cet ion sur l'état de la surface des monocristaux. Premièrement, nous pouvons observer des alignements de points qui ont tous une taille constante (20 nm environ) sur toute la surface de l'échantillon. Ceci semblerait indiquer la formation d'amas sur la surface des échantillons. Cependant, dans nos conditions expérimentales, en considérant en particulier la valeur du pH (pH < 3), la précipitation d'espèces de l'uranyle n'est pas envisageable. Par ailleurs, notons que les auteurs ayant utilisé l'EXAFS sur les monocristaux de la face (110) [97] n'avaient pas détecté de signaux U—U révélateurs de la présence de précipités de surface de l'uranyle (ou de complexes polymères). Il semble dans ces conditions très difficile de conclure de manière catégorique sans l'apport d'informations complémentaires obtenues au travers de techniques telles que la microscopie à effet tunnel qui permettrait d'obtenir des images avec une résolution à l'échelle de l'atome.

III.4.2.SPECTROFLUORIMETRIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT)

Nous avons enregistré les spectres de fluorescence de l'uranium avec le même dispositif expérimental que pour les poudres polycristallines, dont la description a été exposée précédemment. Les spectres de fluorescence sont obtenus à la température de l'azote liquide. Il est à souligner que la quantité d'ion uranyle en surface des monocristaux est beaucoup plus faible que dans le cas des poudres. Il en résulte des intensités de fluorescence plus faibles et donc des spectres de moins bonne qualité. Nous avons effectué l'acquisition des spectres de fluorescence en considérant les trois faces cristallines ((110), (001) et (111)), avec différentes concentrations initiales en ion uranyle (10^{-7} M, 10^{-4} M et 10^{-2} M). Ces spectres sont présentés sur les figures 37, 38 et 39, respectivement pour les faces (110), (001) et (111). Les résultats obtenus avec les monocristaux pour une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-7} M se sont avérés inexploitables, les spectres de fluorescence présentant un rapport signal sur bruit trop faible.

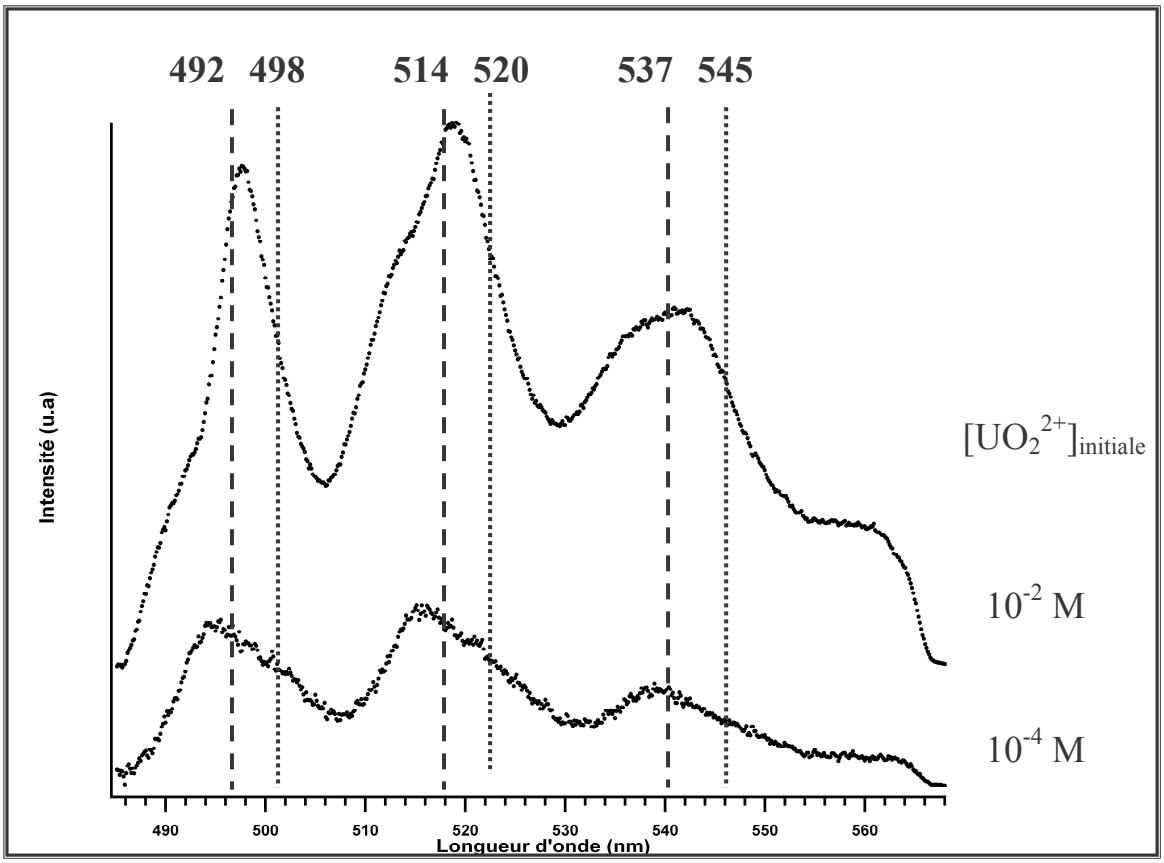


Figure 37 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110).

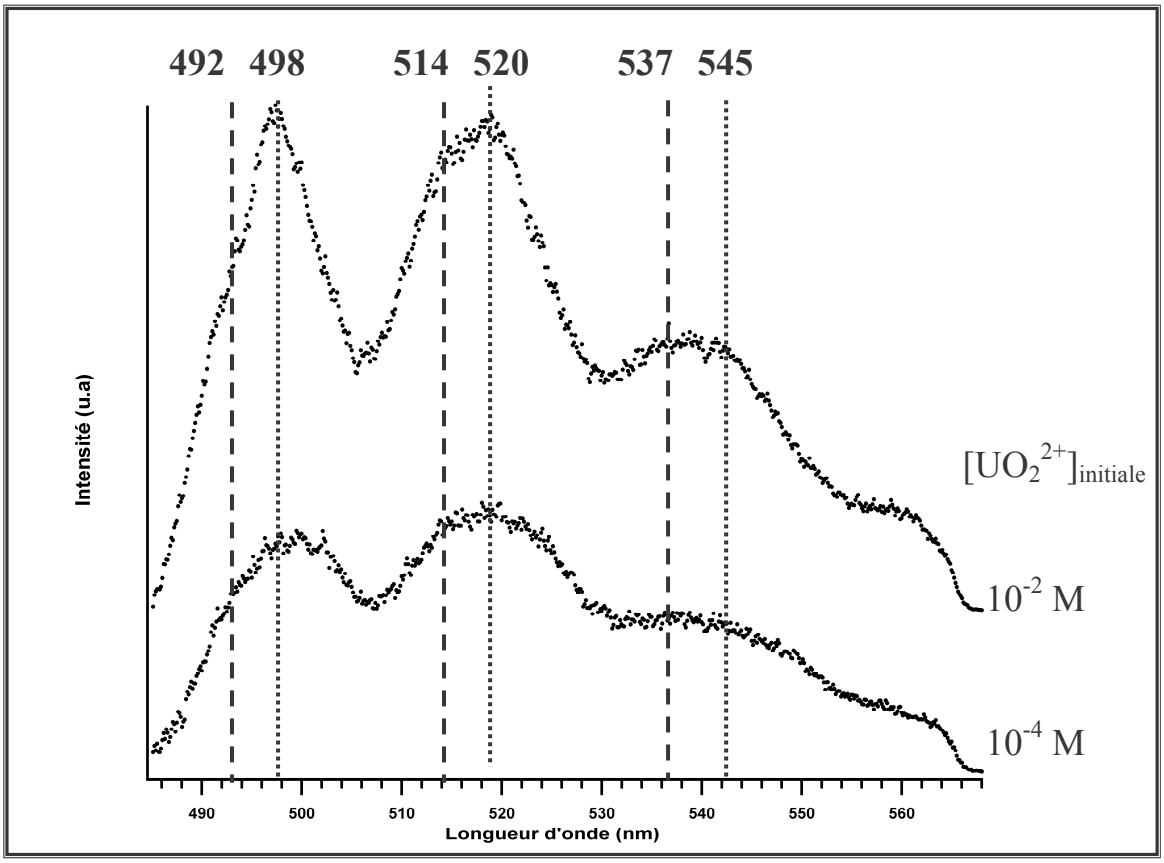


Figure 38 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001).

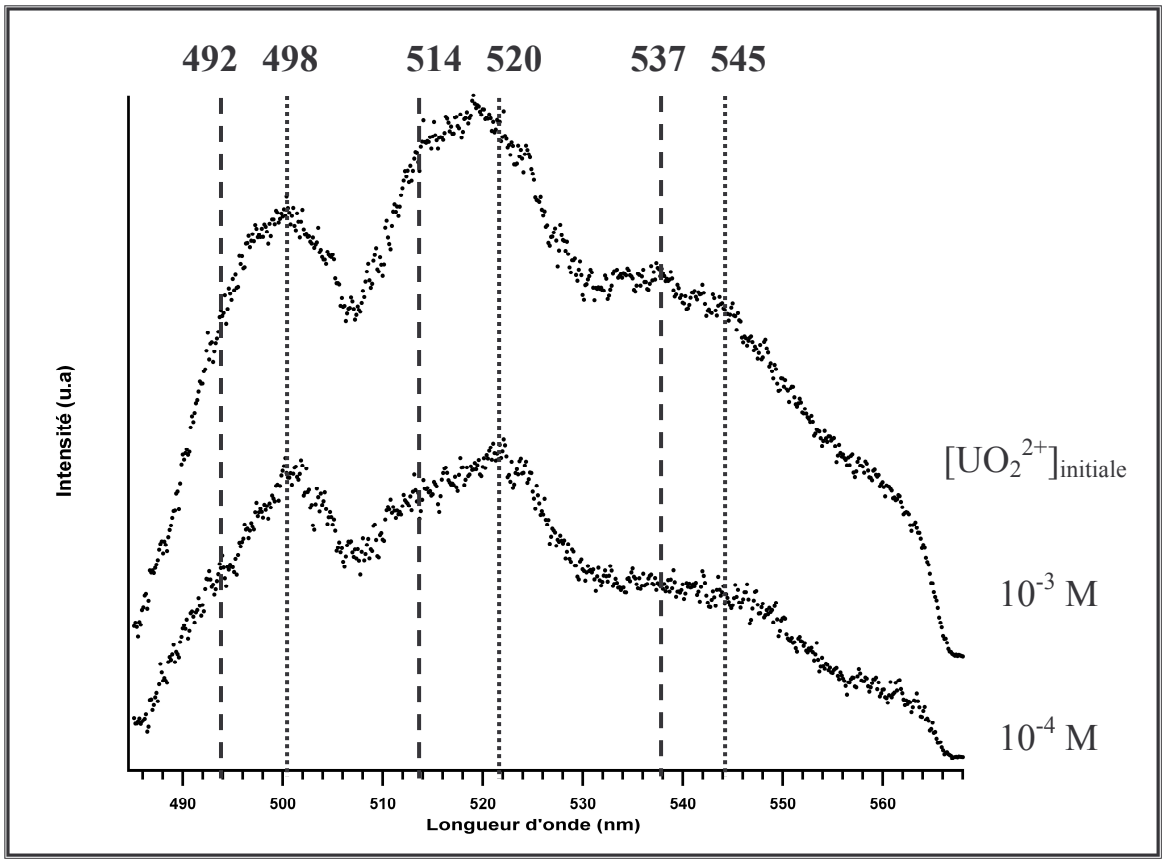


Figure 39 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (111).

Sur les figures précédentes, nous observons la présence de deux séries de bandes de fluorescence : 492 / 514 / 537 nm et 498 / 520 / 545 nm. Ces deux séries sont les mêmes que celles déjà obtenues pour les poudres polycristallines. Ainsi, nous confirmons bien la présence de deux complexes de surface. Bien que l'évolution des proportions relatives des deux séries de bandes soit moins nette que pour les poudres, nous pouvons constater une augmentation de la série 498 / 520 / 545 nm en fonction du taux de recouvrement de la surface. Ceci confirme la différence de réactivité des différents sites de sorption vis-à-vis de l'ion uranyle : sorption de l'uranyle sur le site fort dans un premier temps et, dans un second temps, sorption sur le site faible. De la même façon que pour les poudres, nous avons enregistré les déclins de fluorescence afin de déterminer les temps de vie de fluorescence associés aux espèces sorbées. Le tableau 27 résume les temps de vie obtenus pour chaque complexe de surface de l'uranyle en fonction du monocristal étudié. Les valeurs de temps de vie sont exactement identiques à celles déjà déterminées sur les poudres de TiO_2. Les complexes de l'uranyle présents à la surface des monocristaux et des poudres sont donc nécessairement identiques.

Tableau 27 : Temps de vie des espèces de surface de l'uranyle présents sur les monocristaux des faces (110), (001) et (111).

	Face (110)	**Face (001)**	**Face (111)**
1^{er} temps de vie	55 ± 5 µs	55 ± 5 µs	55 ± 5 µs
$2^{ème}$ temps de vie	185 ± 20 µs	185 ± 20 µs	185 ± 20 µs

Ces temps de vie complètent la caractérisation physico-chimique des deux complexes de surface de l'uranyle présents en surface de l'oxyde de titane. Par ailleurs, les temps de vie des espèces de surface de l'uranyle sont identiques pour les poudres polycristallines et pour les monocristaux, en accord avec les résultats déjà obtenus concernant l'évolution des bandes de fluorescence des deux espèces. Pour terminer la caractérisation des espèces sorbées par spectroscopie laser, nous avons utilisé la résolution temporelle pour attribuer à chaque temps de vie, une série de bandes de fluorescence. Les spectres obtenus pour les monocristaux avec une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-2} M, ont été enregistrés avec différents retards, comme lors de l'étude des substrats sous forme pulvérulente. Ces spectres sont présentés sur les figures 40 et 41 pour les monocristaux présentant les faces (110) et (001). En effet, il n'a pas été possible d'exploiter les spectres enregistrés pour la face (111) en raison d'une intensité de fluorescence trop faible.

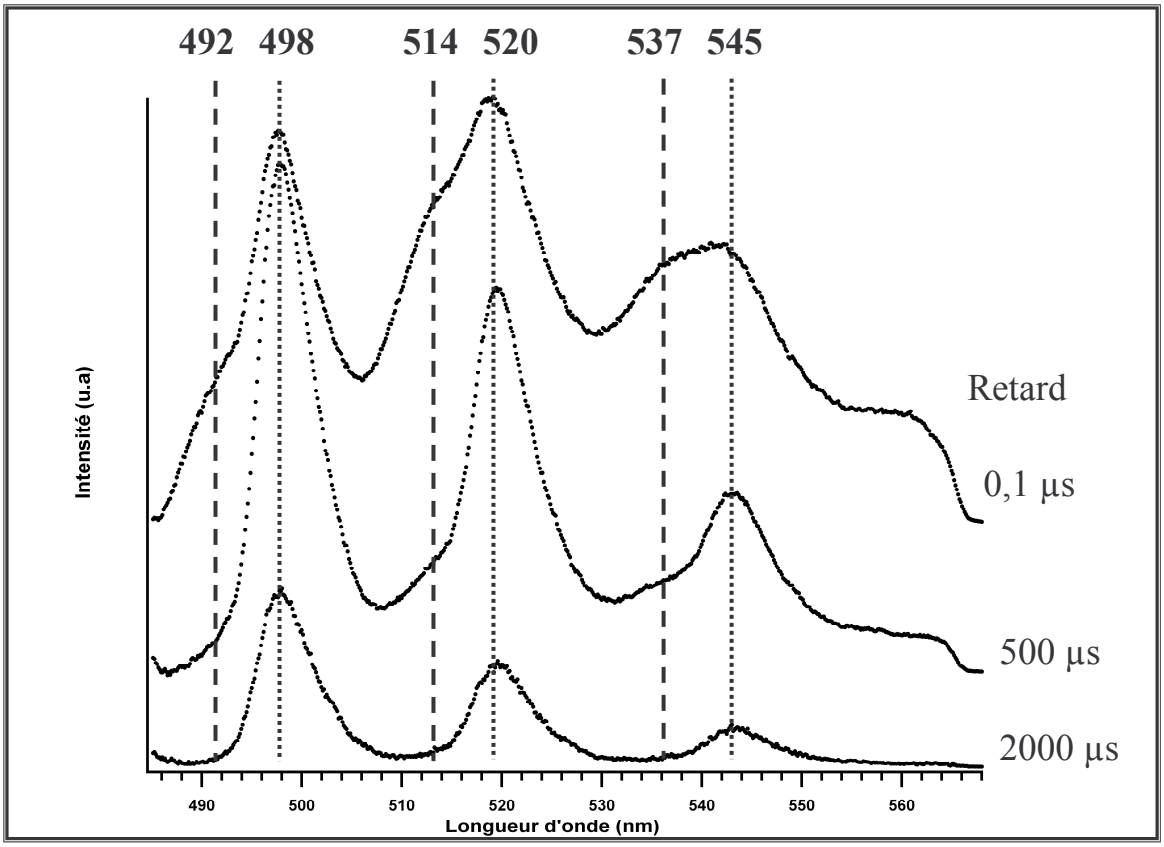


Figure 40 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110) enregistrés avec plusieurs retards.

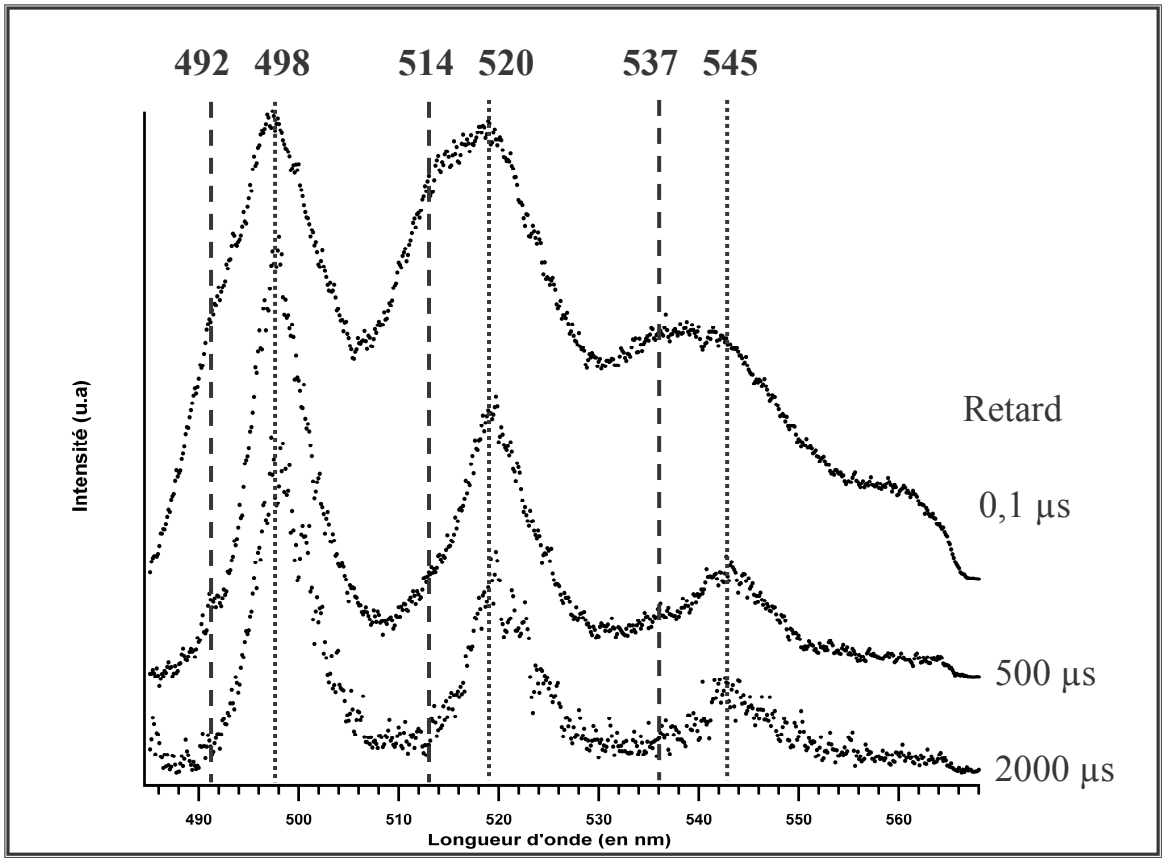


Figure 41 : Spectres de fluorescence de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001) enregistrés avec plusieurs retards.

Sur les spectres présentés figures 40 et 41, nous observons que la série située à 492 / 514 / 537 nm décroît plus rapidement en fonction du temps. Cette série de bandes de fluorescence est donc attribuable au temps de vie le plus court (55 µs). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus pour les poudres polycristallines. Ils sont résumés dans le tableau 28.

Tableau 28 : Attribution des bandes de fluorescence aux temps de vie calculés pour les monocristaux des faces (110) et (001).

Monocristaux de TiO_2	**Série de bandes de fluorescence (en nm) ± 2 nm**	**Temps de vie (en µs) ± 10 %**	**Attribution des complexes de surface**
Face (110) et Face (001)	492 / 514 / 537	55	U(VI)/Site fort
	498 / 520 / 545	185	U(VI)/Site faible

Nous avons souligné que les intensités de fluorescence trop faibles, obtenues pour les échantillons de la face (111), ne nous ont pas permis de déterminer les valeurs des temps de vie associés aux entités de surface. C'est pourquoi, nous emploierons, dans la suite de cette étude, la spectroscopie de photoélectrons X afin de déterminer si les espèces de surface de l'uranyle sont les mêmes pour les monocristaux des faces (110), (001) et surtout (111). Toutefois, les résultats obtenus par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle pour les monocristaux ont permis de confirmer les résultats déjà obtenus sur les poudres polycristallines. Ainsi, pour les monocristaux des faces (110) et (001), nous avons pu déterminer l'existence de deux espèces fluorescentes de l'uranyle ayant pour caractéristiques spectroscopiques : des bandes de fluorescence respectivement situées à 492 / 514 / 537 nm et 498 / 520 / 545 nm ainsi que des temps de vie associés de 55 et 185 µs, respectivement. La sorption de l'uranyle à la surface de l'oxyde de titane s'effectue donc sur deux sites de sorption distincts. Ces deux sites de surface possèdent des réactivités différentes se traduisant par un peuplement dépendant du taux de recouvrement de la surface : le site fort complexe l'ion uranyle dès les plus faibles taux de recouvrement, alors que la sorption de l'uranyle sur le site faible se produit lorsque le taux de recouvrement de la surface augmente. Enfin,

soulignons que ces deux types de complexes de surface sont observés pour les poudres polycristallines d'anatase et de rutile, mais aussi pour les monocristaux des faces (110), (001) de la phase rutile. Cependant, il nous reste, en particulier, à confirmer que les complexes de surface formés sur la face (111) sont identiques à ceux formés sur les autres faces cristallines étudiées. La spectroscopie de photoélectrons X devrait nous permettre d'atteindre ce but.

III.4.3.SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS)

L'étude de ces échantillons par spectroscopie XPS va permettre de confirmer les résultats obtenus sur les poudres polycristallines, mais avec certainement une meilleure résolution spectrale puisque l'environnement de l'uranium devrait être mieux défini en surface des matériaux monocristallins. Les conditions d'acquisition, précédemment décrites pour les poudres, ont été conservées pour les monocristaux. De plus, nous avons enregistré des spectres en faisant pivoter les échantillons sur l'axe y, ce qui permet de modifier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface des solides. Les spectres ainsi obtenus, en particulier ceux correspondant aux orbitales des électrons O_{1s}, permettent d'identifier les groupements spécifiques à la surface du monocristal. Nous pourrons, ainsi, caractériser au mieux les surfaces des monocristaux et acquérir des informations supplémentaires sur les systèmes étudiés.

C1s :

De la même façon que pour les poudres, les spectres XPS des électrons C_{1s} permettent de recaler les régions d'intérêt du spectre avec le pic correspondant au carbone de type C—H, donc l'énergie se situe à 284,6 eV. De nouveau, nous avons vérifié qu'il n'y avait qu'une faible contribution du pic attribué à la liaison C=O (molécules CO_2 sorbées). A titre d'illustration, un spectre représentatif est reporté sur la figure 42.

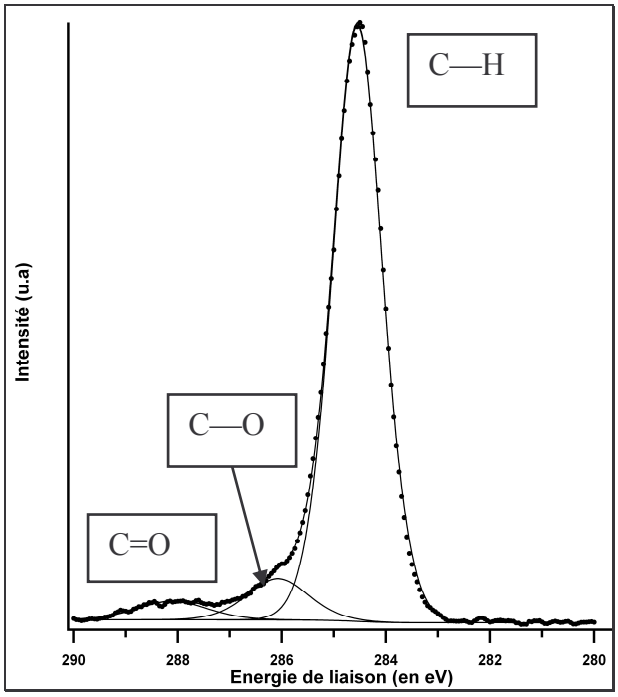


Figure 42 : Spectre XPS du pic C_{1s} obtenu sur le monocristal de la face (110) sorbé à $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-2}$ M.

Ti2p3/2 et Ti2p1/2 :

Nous n'avons observé aucune variation de la forme du pic $Ti_{2p3/2}$, attribué à Ti^{4+}, sur aucun des monocristaux étudiés, quel que soit le taux de sorption en uranyle. En particulier, il n'y a pas été constaté d'épaulement, situé à une énergie de liaison légèrement inférieure à celle du pic principal observé à 458,3 eV, et qui correspondrait aux défauts Ti^{3+} [105-108,113,114]. Les caractéristiques des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ sont regroupées dans le tableau 29. Elles sont identiques pour tous les monocristaux étudiés. Le spectre XPS $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$, donné en exemple sur le monocristal de la face (110) avec une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-2} M, est représenté sur la figure 43.

Tableau 29 : Tableau des caractéristiques des spectres XPS de Ti_{2p} des monocristaux de rutile.

Pic photoélectrique	Energie de liaison (en eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G
$Ti_{2p3/2}$	458,3	1,0	60
$Ti_{2p1/2}$	463,9	1,7	60

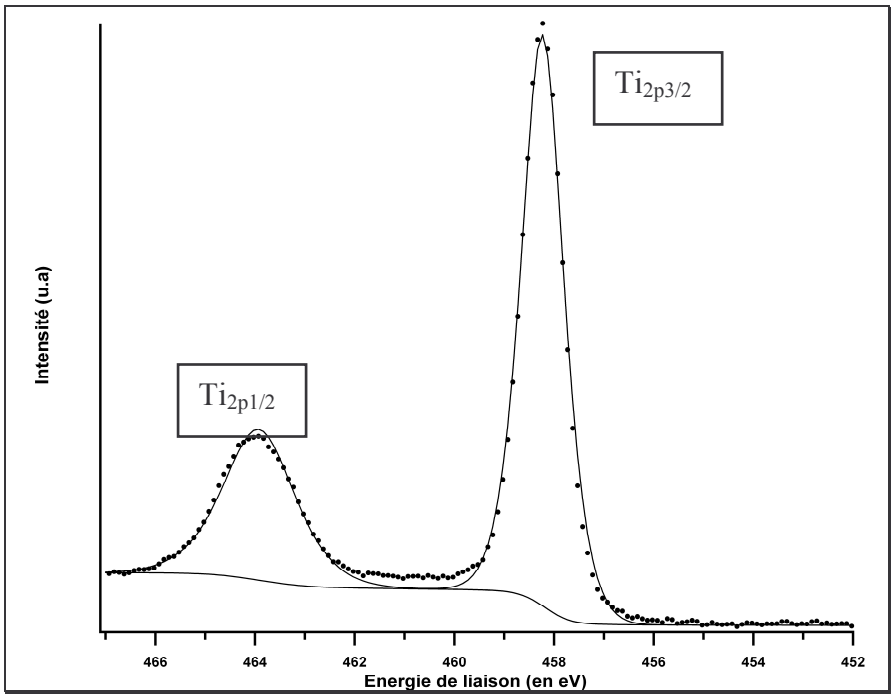


Figure 43 : Spectre XPS des pics $Ti_{2p3/2}$ et $Ti_{2p1/2}$ obtenu sur le monocristal de la face (110) sorbé à $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-2}$ M.

O1s :

Nous avons déjà discuté, dans le chapitre II, de l'attribution des différentes composantes obtenues. Les faces (110) et (001) possèdent des énergies de liaison proches de celles obtenues sur les poudres, alors que la face (111) montre un décalage du spectre vers des énergies de liaisons plus faibles. De plus, nous avons utilisé pour les deux faces (110) et (001) un dispositif qui permet de faire pivoter l'échantillon de 60°. Ce dispositif permet ainsi de favoriser le signal des groupements de surface, au détriment des signaux spécifiques au cœur du solide, comme le pic O^{2-}, situé vers 529,6 eV. Nous pouvons, ainsi, identifier sans ambiguïté les groupements appartenant à la surface. Nous pouvons donc suivre l'évolution des proportions relatives des pics photoélectriques correspondant à ces différents groupements, en fonction du taux de recouvrement de la surface. Le tableau 30 rassemble les caractéristiques utilisées pour la recomposition des pics du spectre O_{1s}, d'une part dans le cas des faces (110) et (001) et, d'autre part, dans le cas de la face (111).

Tableau 30 : Caractéristiques utilisées pour la recomposition du spectre O_{1s} des faces (110), (001) et (111).

Monocristal	Energie de liaison (en eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G	Attribution des O
(110) et (001) (111)	529,7 529,3	1,2	40	O^{2-}
(110) et (001) (111)	531,0 530,8	1,3	40	OH pontant
(110) et (001) (111)	532,2 531,9	1,3	40	OH terminal
(110) et (001) (111)	533,5 533,2	1,3	40	H_2O

Les spectres XPS correspondant à l'orbitale 1s de l'atome d'oxygène sont présentés sur les figures 44 et 45, dans le cas de la face (110). Dans un premier temps (figure 44), en considérant le faisceau de rayons X à la normale de la surface de l'échantillon et, dans un second temps (figure 45), avec le faisceau de rayons X selon un angle d'incidence de 30° par rapport à la surface de l'échantillon (l'échantillon a été pivoté de 60° selon l'axe y). Les proportions relatives du pic photoélectrique correspondant aux OH terminaux, sont calculées à partir de la contribution totale de l'oxygène.

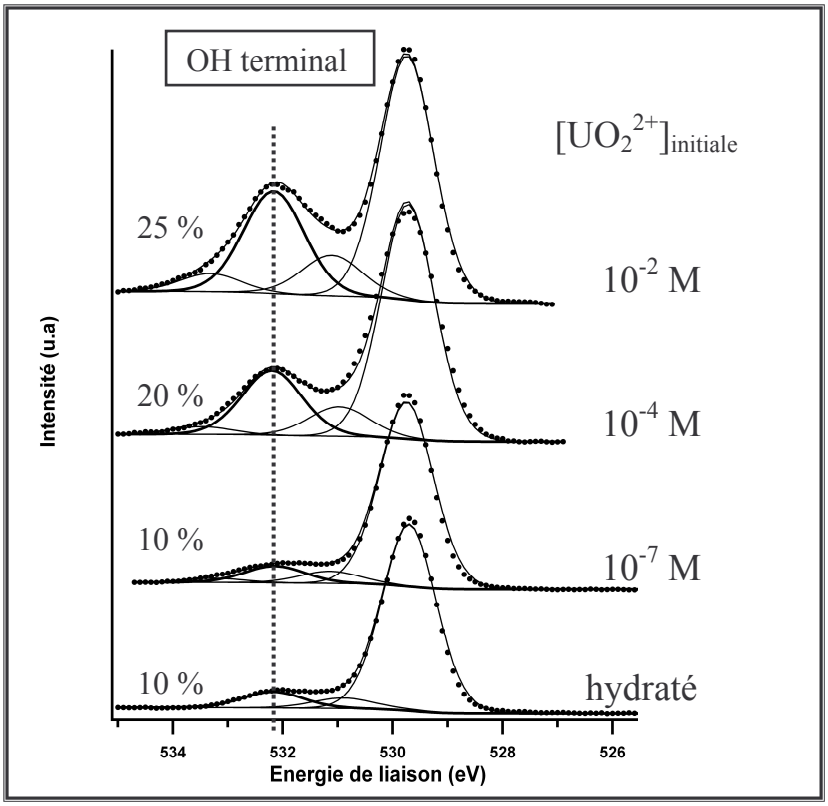


Figure 44 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (110) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}.
(Faisceau de rayons X à la normale de la surface de l'échantillon).

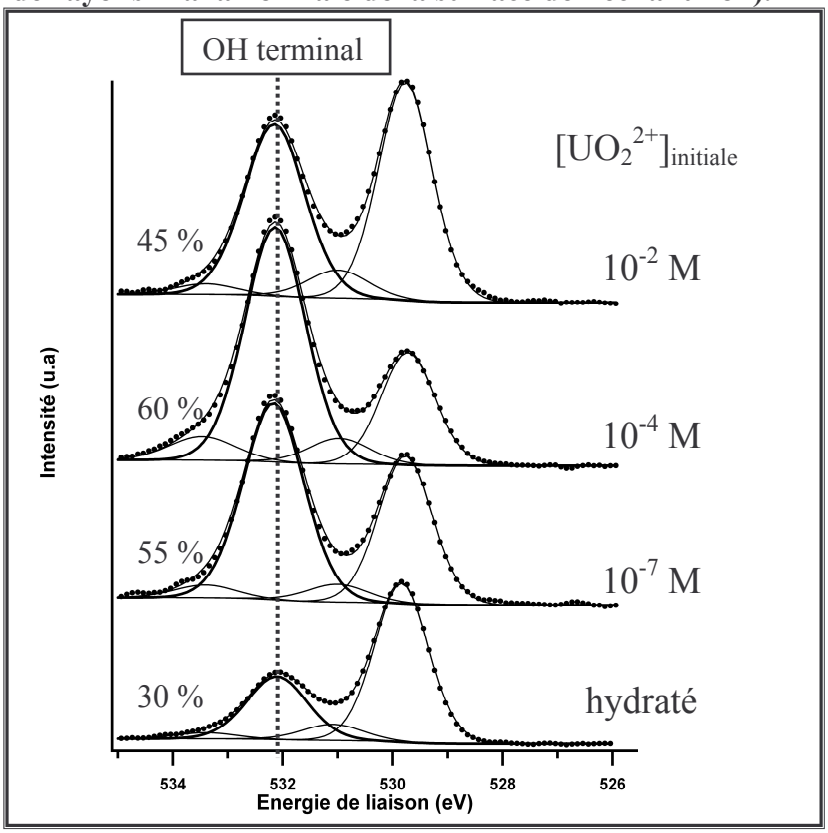


Figure 45 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (110) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}.
(Angle d'incidence de 30° par rapport à la surface de l'échantillon).

Sur les spectres présentés figure 45, nous pouvons constater que l'évolution observée précédemment pour les poudres se confirme sur les monocristaux de la face (110). En effet, le pic attribué aux groupements OH terminaux (532,2 eV) augmente en proportion relative en fonction du taux de recouvrement de la surface. Ainsi, nous passons de 10 % pour l'échantillon simplement hydraté, à environ 30 % pour un échantillon sorbé avec une concentration initiale en uranyle de 10^{-2} M. Il y a donc bien une corrélation entre ce pic et la quantité d'uranium présente à la surface du solide. Ce résultat semble indiquer que le complexe de surface, formé par l'uranium, comporte des groupements oxygénés pour lesquels l'énergie de liaison des électrons de l'orbitale 1s des atomes d'oxygène est proche de celle des oxygènes des groupements OH terminaux. Par ailleurs, à partir des spectres présentés figure 45, nous pouvons remarquer que le pic photoélectrique situé à 532,2 eV est fortement augmenté, ce qui confirme que ce pic correspond bien à des groupements appartenant à la surface (OH terminaux). De plus, sur ces spectres, la corrélation entre la quantité d'uranium initialement introduite et la proportion relative de ce pic est clairement établie. La tendance, déjà observée pour les échantillons positionnés à la normale au faisceau de rayons X, mais également pour les poudres, est bien confirmée ici. Deux hypothèses peuvent être formulées quant à cette évolution. Le signal des groupements OH terminaux présents à la surface de TiO_2 (532,2 eV) est superposé, soit à celui des atomes d'oxygène formant la double liaison U=O constituant l'ion moléculaire uranyle, soit à celui des atomes d'oxygène appartenant à la sphère de coordination de l'uranyle (sous la forme de groupements OH ou H_2O). Toutefois, il semble raisonnable de supposer que ce sont les oxygènes des groupements OH de la sphère de coordination de l'uranyle qui se superposent au signal des oxygènes des groupements OH terminaux. En effet, l'environnement chimique de l'oxygène apparaît plus comparable à celui d'un groupement OH terminal dans le cas d'un groupement OH fixé sur l'uranium que dans le cas des liaisons U=O du bâtonnet d'uranyle.

Les spectres XPS obtenus pour la face (001) sont présentés sur les figures 46 et 47 avec, comme précédemment, d'une part les échantillons positionnés à la normale du faisceau incident et, d'autre part, pour un angle de 30° entre la surface du monocristal et le faisceau incident de rayons X.

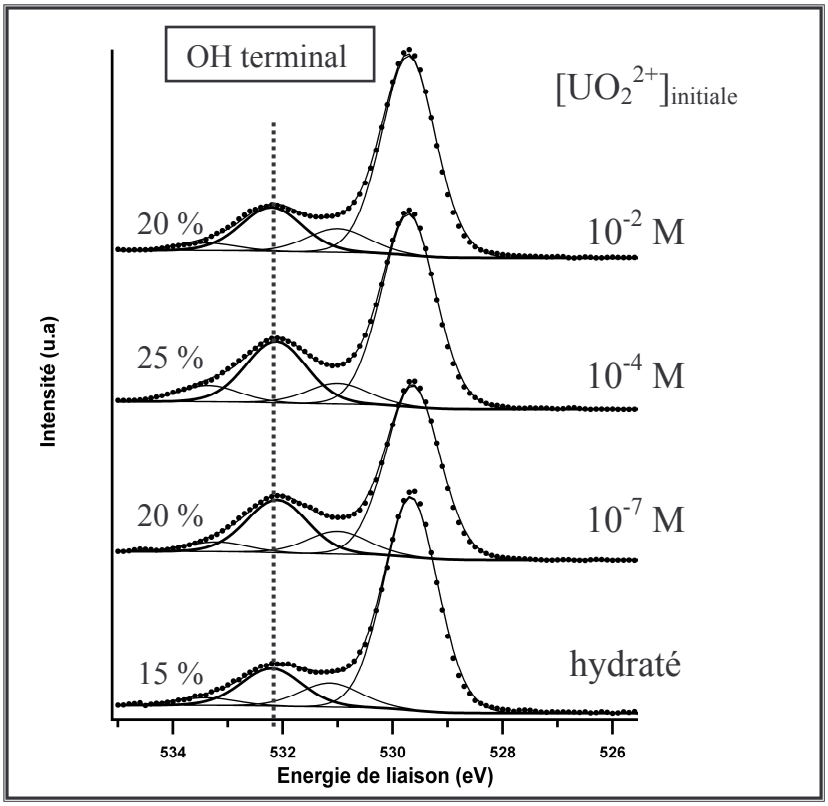


Figure 46 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}.
(Faisceau de rayons X à la normale de la surface de l'échantillon).

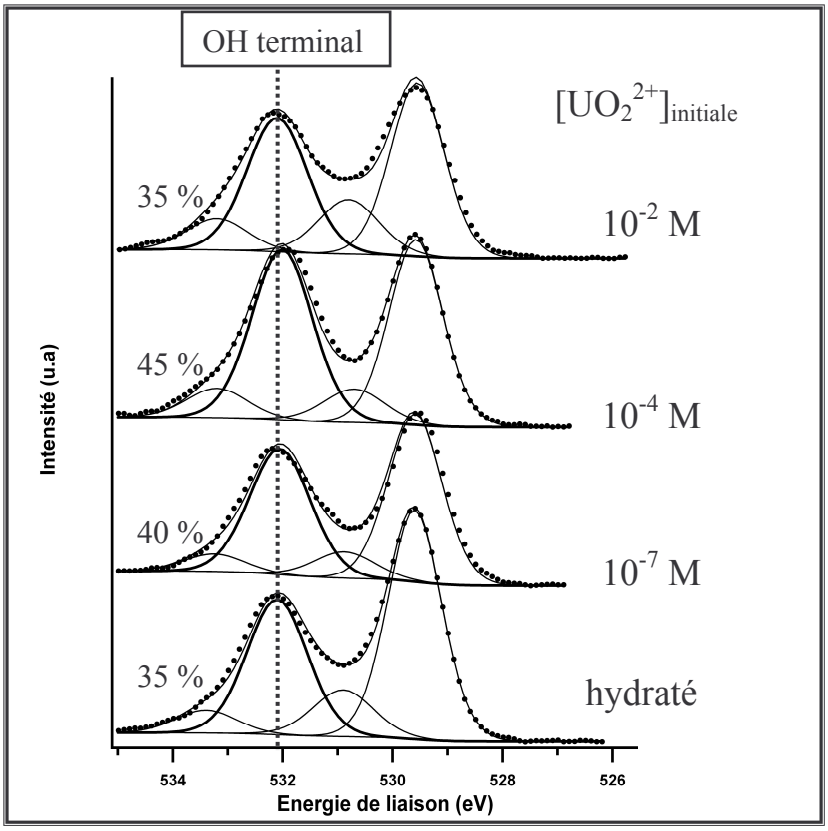


Figure 47 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}.
(Angle d'incidence de 30° par rapport à la surface de l'échantillon).

Au contraire du cas précédent, ces spectres ne montrent aucune évolution notable de la proportion relative du pic situé à 532,2 eV. Cette différence de comportement, comparativement aux résultats trouvés avec la face (110), peut être attribuée à une différence de réactivité des sites présents sur ces deux faces. En effet, l'intensité des spectres obtenus en spectroscopie XPS, de même que l'intensité des spectres de fluorescence, s'est avérée beaucoup plus faible dans le cas de la face (001), révélant que la quantité d'uranyle sorbée était nettement supérieure, pour des conditions expérimentales équivalentes, dans le cas de la face (110). Néanmoins, la position des différents signaux observés reste identique à celle obtenue pour la face (110) ce qui dénote que la nature des complexes de surface est similaire pour les faces (110) et (001).

Le cas de la face (111) est un peu à part car, nous ne possédons aucune donnée expérimentale obtenue par spectroscopie de photoélectrons sur ce solide. Toutefois, nous avons conservé une attribution des différentes composantes du signal photoélectrique homogène avec celle proposée pour les autres orientations cristallographiques. Notons que bien que le nombre de pics photoélectriques et leurs positions relatives restent identiques à ceux obtenus avec les autres monocristaux, un décalage d'environ 0,3 eV a été observé sur tout le spectre, dont le recalage avec le carbone de contamination est certainement responsable. Les spectres obtenus sont présentés figure 48 :

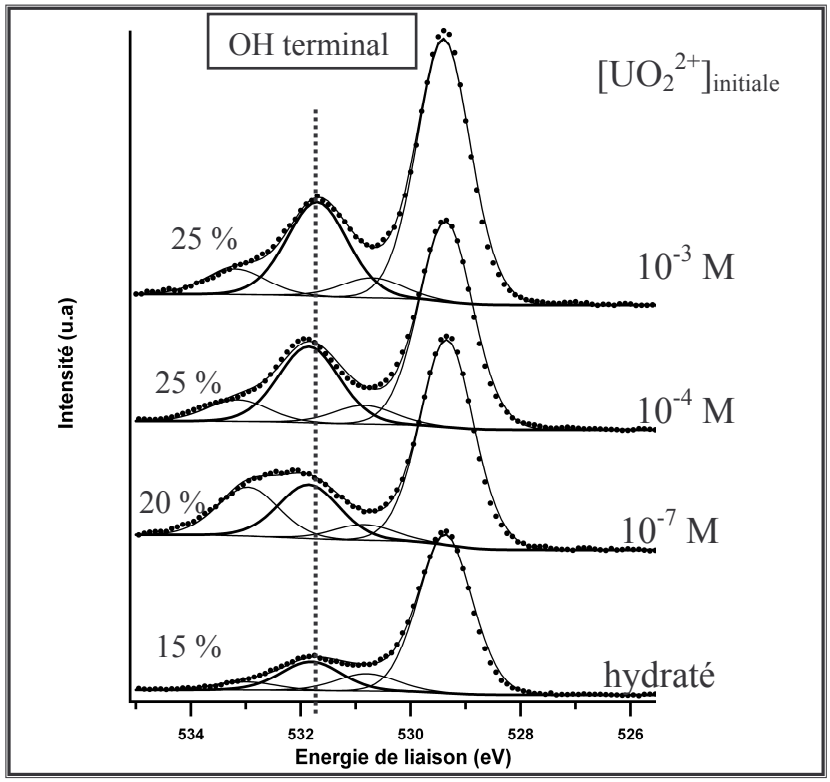


Figure 48 : Spectres XPS du pic O_{1s} des monocristaux de la face (111) sorbés à différentes concentrations en UO_2^{2+}.

U4f7/2 et U4f5/2 :

Nous avons enregistré les spectres des électrons des orbitales $U_{4f7/2}$ et $U_{4f5/2}$ pour les différents monocristaux étudiés dans le but de déterminer si les environnements chimiques des complexes de surface étaient similaires à ceux observés pour les poudres.

Les spectres correspondant au pic $U_{4f7/2}$ pour les 3 faces cristallines sont présentés sur les figures 49, 50 et 51.

Nous rappelons les caractéristiques des pics utilisés pour la simulation des spectres obtenus dans le tableau 31.

Tableau 31 : Paramètres utilisés pour la déconvolution du spectre XPS $U_{4f7/2}$ des monocristaux des faces (110), (001) et (111).

Energie de liaison (en eV) ± 0,2	FWHM (en eV)	% L/G
380,0	1,5	40
382,0	1,5	40

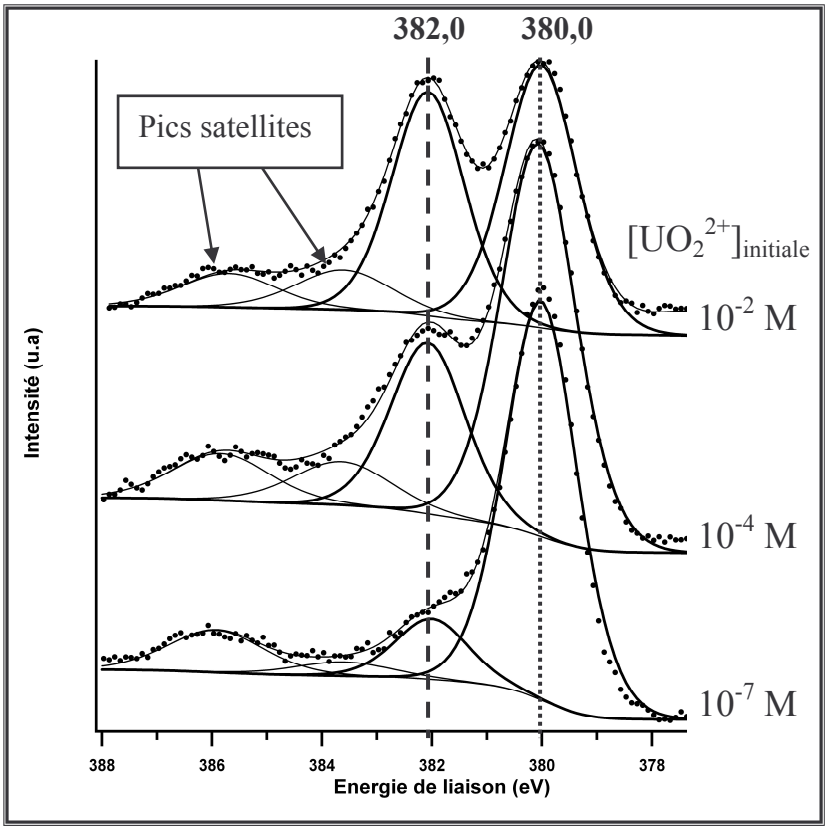


Figure 49 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (110) pour différentes concentrations initiales en uranium.

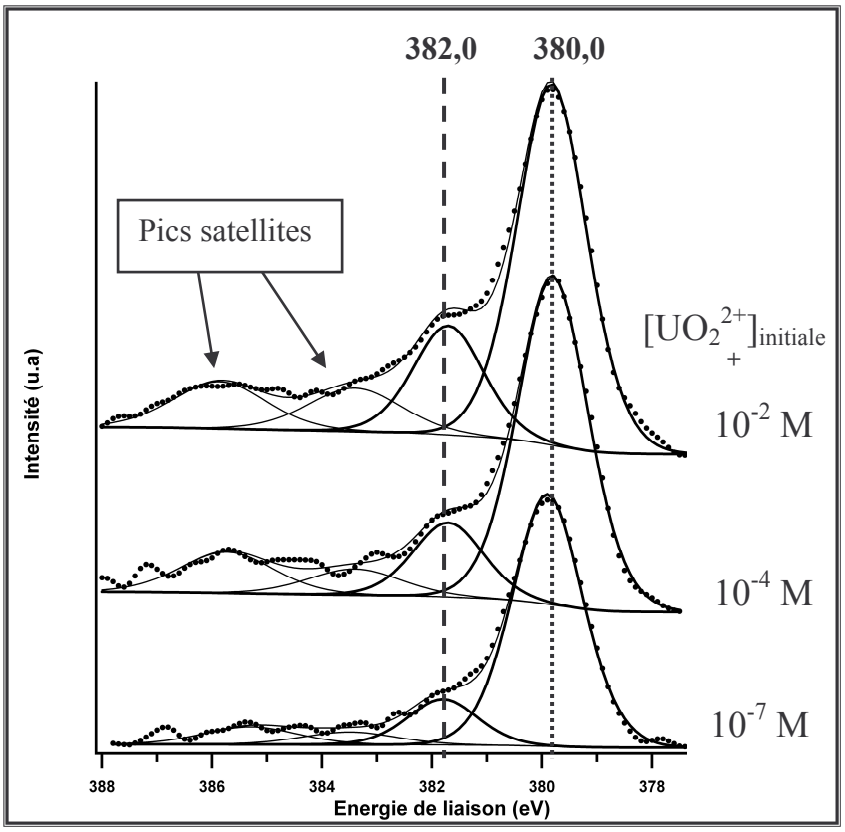


Figure 50 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (001) pour différentes concentrations initiales en uranium.

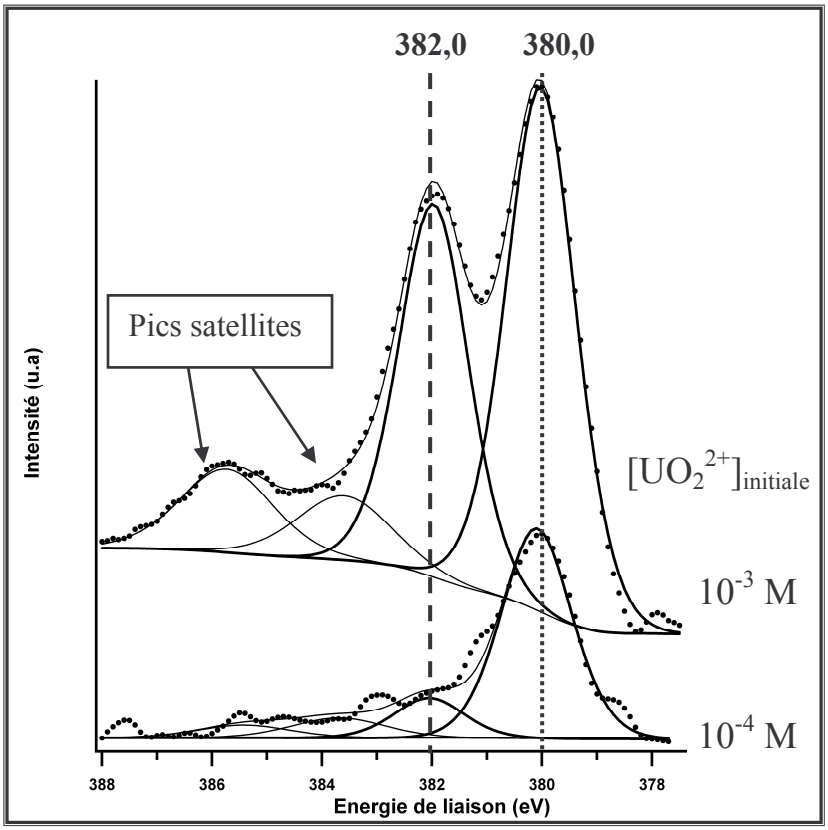


Figure 51 : Spectres XPS du pic $U_{4f7/2}$ de l'uranium sorbé sur les monocristaux de la face (111) pour différentes concentrations initiales en uranium.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que, quelle que soit l'orientation cristallographique considérée, nous observons deux pics photoélectriques pour l'uranium, indiquant la présence de deux complexes de surface (avec des valeurs respectives de 380,0 eV et 382,0 eV). Par ailleurs, les énergies de liaisons correspondant aux deux environnements chimiques de l'uranium sorbé sur les monocristaux sont identiques à celles obtenues avec les poudres polycristallines. Les mêmes complexes de surface de l'uranyle sont donc obtenus avec les poudres de rutile et d'anatase, et sur les monocristaux des faces (110), (001), (111). Ceci implique donc que les sites de sorption sont similaires pour tous les substrats étudiés. De plus, nous observons, pour la face (110), une évolution très marquée des proportions relatives des deux pics photoélectriques en fonction du taux de recouvrement, ce qui avait déjà été souligné pour les poudres. Le pic situé à 380,0 eV, attribué à l'uranium sorbé sur le site fort, est présent dès les plus faibles concentrations, alors que le pic situé à 382,0 eV, attribué à l'uranium sorbé sur le site faible, augmente avec la quantité d'uranyle en surface de l'échantillon. La même évolution, bien que nettement moins marquée, est également visible avec la face (001). De façon identique à ce qui avait été observé lors de l'étude des spectres O_{1s}, la face (001) semble posséder les mêmes sites de surface que la face (110), mais avec une réactivité moindre. Une hypothèse envisageable serait que la formation de ce deuxième complexe, qui correspond à la sorption de l'uranium sur le site faible, soit défavorisée en raison de problèmes stériques, mais que l'environnement chimique de l'uranium soit similaire, l'énergie de liaison étant identique dans les deux cas (382,0 eV). Quant au complexe correspondant à la sorption de l'uranium sur le site fort, il est toujours largement majoritaire lorsque la quantité d'uranyle présent à la surface est faible et ceci pour tous les substrats étudiés. Le tableau 32 donne les proportions relatives des pics correspondant aux deux complexes de surface de l'uranyle, pour les trois orientations cristallographiques.

Tableau 32 : Proportions relatives des deux pics de l'uranium des monocristaux de la phase rutile.

	Face (110)		Face (001)		Face (111)	
Energie de liaison (en eV) ± 0,2	380,0	382,0	380,0	382,0	380,0	382,0
$[UO_2^{2+}]_{initiale}$ 10^{-2} M ou 10^{-3} M	55 %	45 %	75 %	25 %	60 %	40 %
10^{-4} M	70 %	30 %	80 %	20 %	85 %	15 %
10^{-7} M	85 %	15 %	85 %	15 %	Non déterminé	Non déterminé

Nous n'avons pas obtenu de signal exploitable dans le cas de la face (111) mise en contact avec une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-7} M. Cependant, nous avons pu vérifier que pour cette orientation cristallographique, une tendance générale identique à celle mentionnée ci-dessus est obtenue, notamment avec des concentrations initiales en uranyle de 10^{-4} et 10^{-3} M.

Notons que malgré le fait que des différences notables existent entre les différentes orientations cristallographiques, concernant en particulier la coordinence des atomes d'oxygène présents en surface, les énergies de liaison des complexes de surface de l'uranyle sont identiques pour tous les monocristaux. Par voie de conséquence, la nature des complexes étant la même, la nature des sites de surface est identique quelle que soit l'orientation cristallographique considérée.

Par ailleurs, la mise en œuvre de la spectroscopie de photoélectrons X nous a permis d'étudier, pour les faces (110) et (001), des conditions de recouvrement de la surface comparables à celles considérées pour les poudres polycristallines ($[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-7}$ M), ce qui s'était avéré impossible par spectroscopie laser, en raison d'un signal inexploitable. Ces expériences permettent donc de faire le lien entre les résultats obtenus pour les poudres et les monocristaux. Nous avons ainsi pu démontrer que la nature des complexes de surface restait identique entre la poudre polycristalline de la phase rutile et les différentes orientations cristallographiques considérées dans ce travail.

En conclusion, la spectroscopie XPS nous a permis de confirmer les résultats obtenus sur les poudres polycristallines et d'approfondir les données déjà obtenues, notamment grâce à une meilleure résolution spectrale. De plus, en faisant varier l'angle d'incidence entre le

faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon, nous avons sensiblement amélioré le signal correspondant aux groupements de surface. Les résultats tirés de ces expériences, en accord avec les résultats déjà obtenus par SLRT sur les monocristaux, permettent d'établir que les deux types de complexe de surface (énergies de liaison de 380,0 et 382,0 eV) sont les mêmes entre les poudres polycristallines et les monocristaux des faces (110), (001) et (111), résultant de la sorption de l'uranium sur un site fort et un site faible. Enfin, sur le spectre XPS correspondant aux orbitales 1s des électrons de l'atome d'oxygène, nous avons vu que le pic attribué aux OH terminaux augmentait sensiblement avec la concentration en uranyle. En effet, les signaux provenant des groupements OH complétant la sphère de coordination de l'uranyle sorbé se superposent à ceux des groupements OH terminaux, d'où l'évolution observée.

Compte-tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et en considérant la structure particulière de la face (111), nous pouvons proposer une identification plus précise de la nature des sites réactionnels de la surface conduisant à la formation des complexes d'uranium. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, seuls deux types de sites de sorption sont envisageables pour l'ion uranyle sur la face (111), conformément aux données EXAFS [97]. Il s'agit des sites dénommés Opont-Opont et Opont-Oter qui sont les seuls susceptibles de conduire à la formation de complexes de surface bidentates. Par ailleurs, le couplage des deux techniques spectroscopiques (XPS et SLRT), nous a permis de montrer que les deux complexes de surface identifiés étaient de même nature en surface des poudres et des monocristaux. Comme la face (111) ne présente que deux sites de sorption possible pour l'uranium, nous pouvons donc proposer l'identification suivante pour les sites de surface fort et faible :

- **Le site fort correspond à un site de type Opont-Opont.**
- **Le site faible correspond à un site de type Oter-Opont.**

Le tableau 33 résume les données acquises au moyen des deux techniques spectroscopiques mises en œuvre dans ce travail ainsi que l'attribution des sites de sorption qui en découle.

Tableau 33 : Tableau récapitulatif de l'attribution des sites de surface par les données obtenus en SLRT et XPS sur les substrats de TiO_2.

Attributions des complexes en surface de TiO_2	SLRT		XPS
	Bandes de fluorescence (en nm)	Temps de vie (en µs)	Energie de liaison (en eV)
U(VI)/site fort	492 / 514 / 537	55	380,0
U(VI)/site faible	498 / 520 / 545	185	382,0

III.4.4.SPECTROSCOPIE DE GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE (GSH)

La spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique (GSH) est une technique spectroscopique qui permet de sonder spécifiquement l'interface entre deux milieux centro-symétriques. En effet, le signal GSH est nul pour des milieux parfaitement centro-symétriques et ne proviendra donc que de l'interface entre ces deux milieux où la centro-symétrie est interrompue. Cette technique est, de ce fait, très sensible aux changements de symétrie de surface, phénomènes qui se produisent en particulier lors de la sorption d'ions ou de molécules à l'interface de deux milieux centro-symétriques. Il est donc envisageable de sonder des interfaces de type solide/air ou solide/liquide. Or, dans notre cas, la maille de la phase rutile appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$, la phase rutile constitue donc un milieu centro-symétrique. L'utilisation de la spectroscopie de génération de seconde harmonique apparaît donc particulièrement bien adaptée à notre problématique. Cette spectroscopie a, d'ailleurs, été déjà utilisée pour l'étude des faces (110) et (001) de la phase rutile [115-117].

L'échantillon est placé sur une plate-forme réglable en x, y et z autorisant une rotation autour de l'axe z afin de sélectionner l'angle d'incidence du faisceau laser (tache laser d'1 mm de diamètre). Un laser Nd-YAG (longueur d'onde de 1064 nm) est utilisé, couplé à un polariseur, de pulsation ω. Lors de la rotation de l'échantillon autour de l'axe z, le signal de seconde harmonique est enregistré à 532 nm (pulsation 2 ω) par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). Un oscilloscope (Tektronix TDS2024) permet de visualiser le signal en temps réel. Lors de ces expériences, le signal GSH récolté varie en fonction de l'angle entre le

bâtonnet d'uranyle et le champ électrique induit par la lumière polarisée incidente. Nous obtenons ainsi des courbes en coordonnées polaires, représentant l'intensité du signal GSH en fonction de l'angle de rotation du monocristal. Les détails de ce protocole expérimental sont présentés en annexe.

Nous avons sélectionner la face (001) de la phase rutile pour mettre en oeuvre cette technique expérimentale. En effet, c'est avec ces monocristaux que nous avons obtenu le meilleur rapport « signal sur bruit » lors de l'étude de l'anisotropie par cette spectroscopie. Avant de présenter les résultats obtenus pour la face (001), nous en avons rappelé, figure 52, les principales caractéristiques cristallographiques. Ceci devrait permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus.

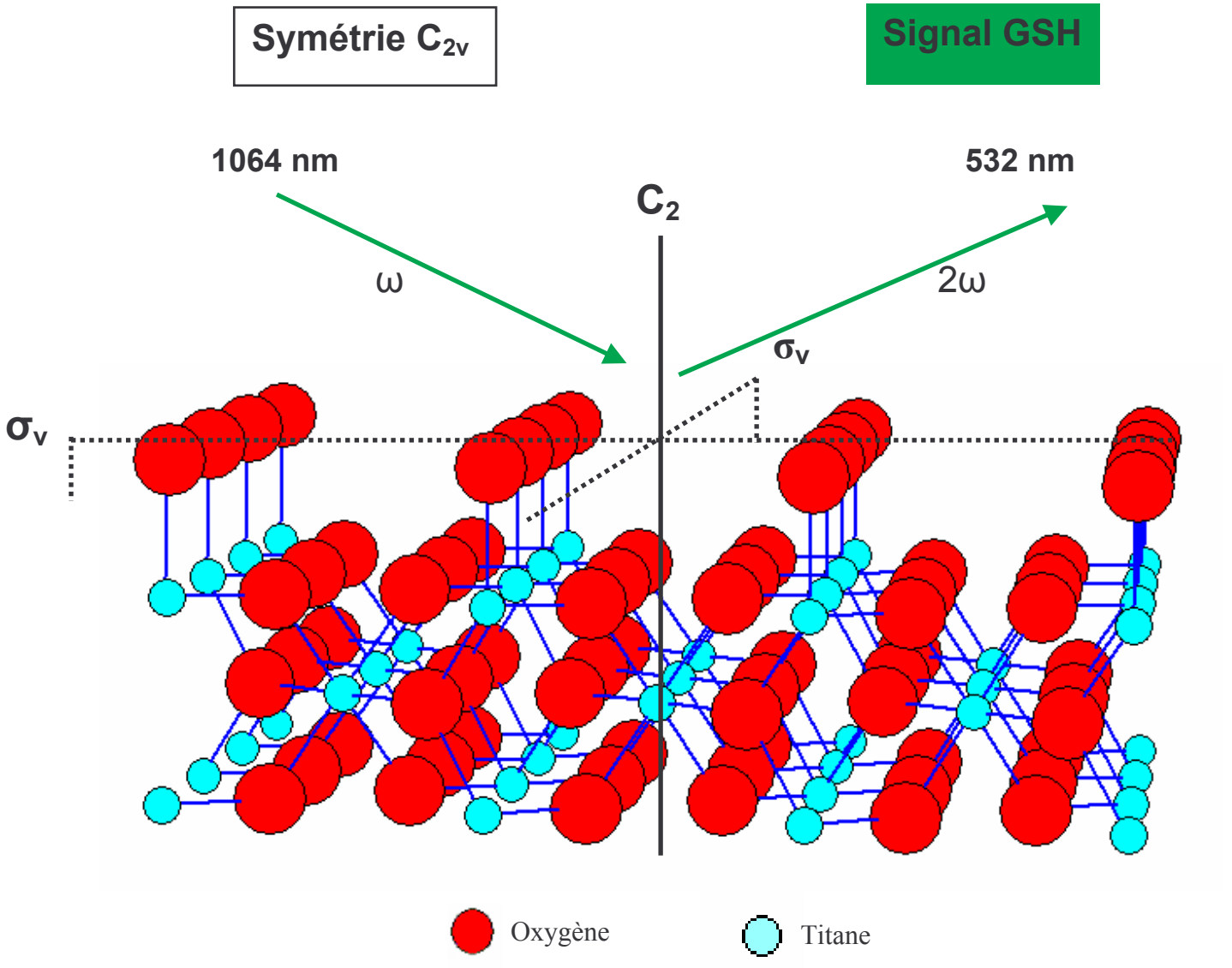


Figure 52 : Eléments de symétrie des monocristaux de la face (001).

Nous observons donc trois éléments de symétrie pour la face (001) : un axe C_2 et deux plans σ_v. La symétrie en surface de la face (001) est donc C_{2v}, ce qui va se traduire par un signal GSH de forme particulière en fonction de l'orientation du monocristal. La figure 53 présente les signaux GSH obtenus pour la face (001), après normalisation des intensités, en fonction de la concentration initiales en uranyle introduite.

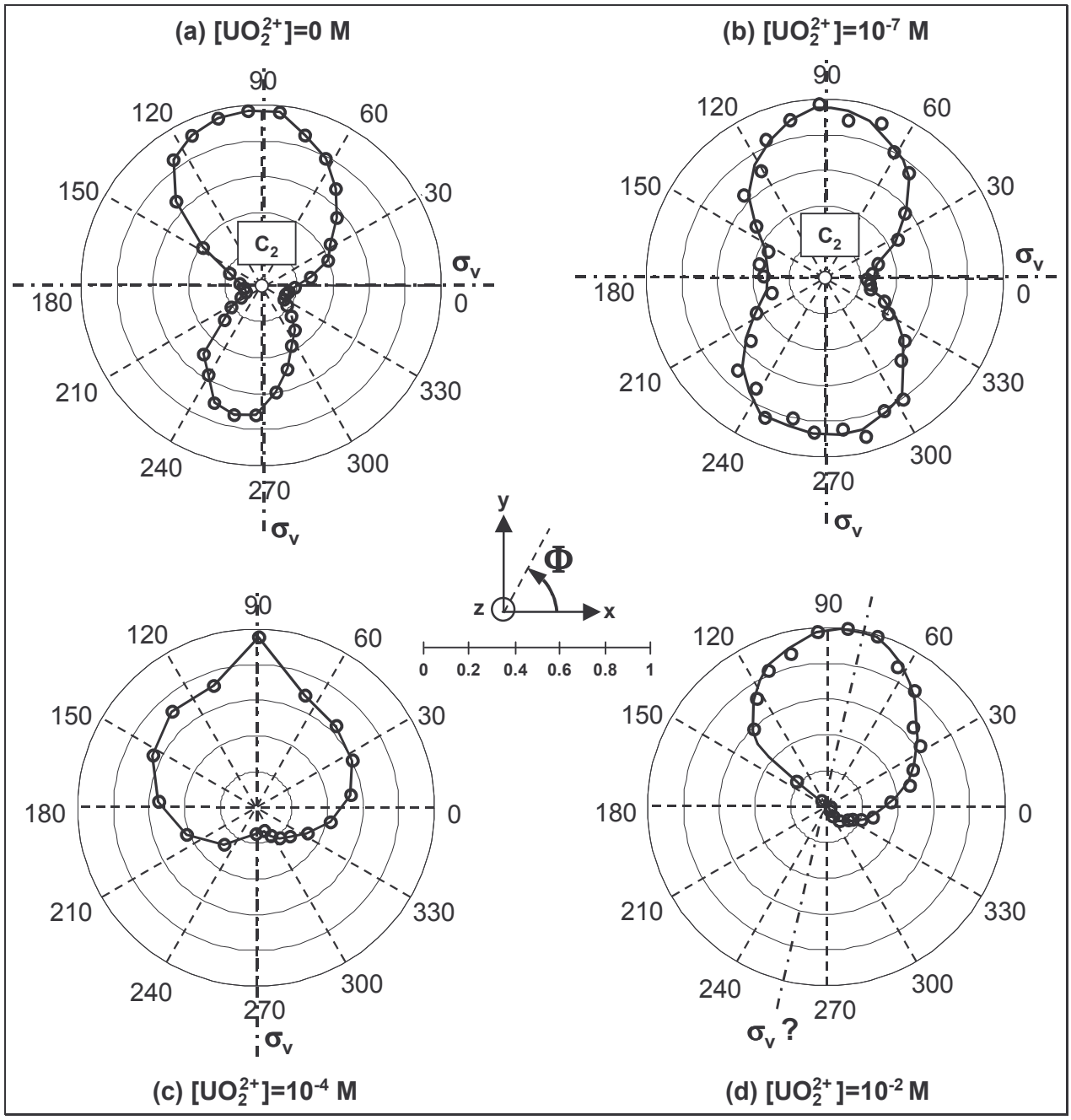


Figure 53 : Anisotropie de rotation des monocristaux de la face (001) sorbés à différentes concentration en UO_2^{2+}.

Echantillon de la face (001) hydraté en milieu $NaClO_4$:

Nous pouvons observer, sur la courbe (coordonnées polaires) correspondant à l'échantillon simplement hydraté, la présence de deux lobes dont l'axe principal se situe selon un plan σ_v (figure 53(a)). La présence de ces deux lobes confirme que la symétrie en surface est bien de type C_{2v}. Nous pouvons remarquer que ces deux lobes ne sont pas symétriques par rapport à l'autre plan σ_v (perpendiculaire au premier). En effet, nous voyons, en fait, une projection dans le plan x/y du signal GSH. Le monocristal n'étant pas de forme parfaitement plane, cette projection se traduit par la légère déformation observée. Il est à noter que le même type de résultats a déjà été observé pour la face (110) à l'interface solide/air [118].

Echantillon de la face (001) sorbé avec une concentration $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-7}$ M :

Le schéma représentant le signal GSH selon l'orientation du monocristal, après mise en contact avec une solution d'uranyle de concentration 10^{-7} M, montre la conservation des deux lobes précédemment observés pour l'échantillon non sorbé. La symétrie C_{2v} est donc conservée lors de la sorption de l'ion UO_2^{2+} en faible quantité (figure 53(b)). Cependant, nous pouvons également noter qu'il y a un élargissement du nœud, ce qui résulte d'une contribution non négligeable de l'hyperpolarisabilité de l'ion uranyle au signal GSH induit par la surface de l'oxyde de titane. Ce premier complexe de surface de l'uranyle se place donc le long de l'un des axes σ_v. De plus, nous pouvons utiliser les résultats tirés de la spectroscopie XPS pour confirmer la présence d'un 1er complexe de surface de l'uranyle. En effet, nous avons vu en XPS que, pour cet échantillon, le site de sorption appelé site fort était complexé par l'uranyle majoritairement par rapport au site faible. Nous pouvons donc corréler ce site fort au 1er complexe de surface qui serait donc placé selon un plan σ_v. Enfin, le signal GSH de cet échantillon étant proche de celui obtenu pour l'échantillon hydraté, cela nous permet de vérifier que l'ion moléculaire, UO_2^{2+}, se sorbe bien parallèlement à la surface du monocristal. En effet, si ce n'était pas le cas, le signal GSH présenterait une nette brisure de la forme en deux lobes spécifiques de la symétrie C_{2v}. De précédents auteurs ont déjà apporté la preuve, par des expériences EXAFS réalisées avec un faisceau incident polarisé, que l'ion moléculaire uranyle formait un complexe parallèle à la surface sur TiO_2 [97].

Echantillon de la face (001) sorbé avec une concentration $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-4}$ M :

Le signal GSH obtenu pour un échantillon après mise en contact avec une solution d'uranyle de concentration initiale égale à 10^{-4} M présente une réelle différence avec les signaux précédents. En effet, nous pouvons constater la disparition totale d'un des deux lobes,

ce qui indique une perte de la symétrie C_{2v} (figure 53(c)). Nous pouvons rendre compte de cette extinction du signal GSH à l'aide d'un modèle de symétrie de surface C_{1v}. Ainsi, le deuxième complexe de surface de l'uranium (attribué à la sorption de l'ion uranyle sur le site faible) influe donc fortement sur le signal GSH. En effet, ce complexe de surface ne contribue pas au signal GSH selon le plan σ_v mais induit une modification de la forme du signal, ce qui implique que ce complexe se place selon une direction différente du premier. Nous pouvons en déduire que le complexe de surface correspondant au site faible, se place selon un plan différent de celui contenant le complexe correspondant au site fort. L'ensemble de ces résultats obtenus par la GSH nous permet de confirmer qu'il y a bien deux complexes de surface de l'uranyle, avec une différence d'orientation notable entre ces deux complexes, et donc, entre les deux sites de surface leur correspondant : le site fort se situe donc dans l'un des plans σ_v de la face (001) de TiO_2 et le site faible se place selon une orientation différente, ne correspondant à aucun des deux plans σ_v.

Echantillon de la face (001) sorbé avec une concentration $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-2}$ *M :*

La courbe d'anisotropie de l'échantillon sorbé avec une concentration initiale en ion uranyle de 10^{-2} M confirme la perte de symétrie déjà observée. Ce schéma nous permet de confirmer l'interprétation précédente supposant qu'il y a bien deux complexes de surface, se plaçant selon des directions différentes.

La GSH est une méthode particulièrement bien adaptée pour sonder l'interface entre deux milieux centro-symétriques. Cette technique spectroscopique permet d'obtenir des données structurales sur les complexes de surface de l'uranyle. Elle apparaît donc parfaitement complémentaire des deux techniques spectroscopiques précédentes. Nous avons ainsi pu acquérir des renseignements sur l'orientation des complexes de l'uranyle formés sur la face (001). Le premier complexe de surface (correspondant au site fort) se situe le long d'un plan σ_v, alors que le second complexe (correspondant au site faible) se place selon une direction différente du premier. Ainsi, le site de sorption appelé site fort est constitué soit de deux atomes d'oxygène pontants, soit deux atomes d'oxygène correspondant aux groupements OH terminaux. En effet, seuls ces deux sites de surface sont situés selon un plan σ_v. La « brisure » de symétrie, observée pour les plus fortes concentrations d'uranium, implique que le second complexe de l'uranyle ne se place pas selon un plan σ_v. Le site faible correspond donc nécessairement à un site comprenant un atome d'oxygène pontant et un atome d'oxygène des groupements terminaux.

III.5.MODELISATION DES SAUTS DE SORPTION

La dernière partie de ce chapitre porte sur la détermination des constantes de sorption associées aux équilibres réactionnels mis en jeu. La modélisation des sauts de sorption est effectuée en respectant un ensemble de contraintes expérimentales apportées par l'étude précédente. Ces contraintes sont : les constantes d'équilibre, calculées par une approche de type CD-MUSIC ; les valeurs des densités de sites de surface, calculées selon des considérations cristallographiques ; la composition des poudres, tirée de l'étude bibliographique ; la valeur de la capacitance déterminée lors de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (modèle de la capacitance constante). De plus, nous avons déterminé la nature des complexes de surface de l'uranyle présents en surface des matériaux, et nous pouvons donc décrire les équilibres de sorption associés aux systèmes étudiés. Pour la modélisation des sauts de sorption, nous avons utilisé le modèle à capacitance constante (CCM), dont le choix a été discuté précédemment. Ainsi, lors de l'étape de modélisation, réalisée au moyen du code FITEQL4.0, les seuls paramètres ajustables vont être les constantes associées aux équilibres de sorption définis expérimentalement. Enfin, une contrainte supplémentaire vient du fait qu'il va falloir rendre compte de la différence de réactivité entre des deux types de sites de sorption : Opont-Opont et Oter-Opont. La simulation des données macroscopiques va donc être réalisée sur des systèmes très fortement contraints expérimentalement. Nous présenterons, ici, le meilleur ajustement obtenu pour les deux systèmes : U(VI)/rutile et U(VI)/anatase.

III.5.1.MODELISATION DU SAUT DE SORPTION OBTENU POUR LA POUDRE DE RUTILE

III.5.1.1.Données introduites dans la modélisation

Les données introduites dans le code de calcul pour la modélisation du saut de sorption de l'uranyle sur la poudre de rutile sont :

- Les constantes de protonation calculées à partir du modèle CD-MUSIC, corrigées des effets de la force ionique (0,1 M) au moyen de l'équation de Davies.
- Les valeurs de densités de site de surface déterminées par l'approche cristallographique.
- Les proportions de chaque face présente dans la composition de la poudre de rutile.
- La valeur de la capacitance du condensateur plan, pour la force ionique désirée (0,1 M), déterminée à partir de la modélisation de la courbe de titrage.

Le tableau 34 rappelle ces différentes données.

L'erreur sur les constantes d'équilibre déterminées à l'aide du code de calcul FITEQL est de l'ordre de 0,3 unité logarithmique. Il faut noter que les barres d'erreurs présentées sur les courbes sont les incertitudes liées aux conditions expérimentales ayant été introduites dans le code de calcul.

Tableau 34 : Données introduites lors de la modélisation du saut de sorption (I = 0,1 M) ; surface spécifique = 4,9 m^2/g ; m/V = 20 g/L.

Face cristalline composant la poudre de rutile	Site de surface	$\log(K_{1,p})$	$\log(K_{2,t})$	Densité de sites ($sites/nm^2$)	Composition de la poudre (%)	Capacitance (F/m^2)
(110)	$Ti_{(2)}O$	**+4,36**	-	5,2	60	**1,7**
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,52**	5,2		
(100)	$Ti_{(2)}O$	**+4,36**	-	7,4	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,52**	7,4		
(101)	$Ti_{(2)}O$	**+5,74**	-	7,8	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,14**	7,8		

De plus, l'étude structurale de l'interface UO_2^{2+}/TiO_2 nous a apporté de précieuses informations sur la nature et la réactivité des sites de sorption de l'oxyde de titane vis-à-vis de l'uranyle :

- Les sites de sorption sont de deux types :
  - Un site fort Opont-Opont (appelé aussi $Ti_{(2)}O$-$Ti_{(2)}O$).
  - Un site faible Oter-Opont (appelé aussi $Ti_{(1)}OH$-$Ti_{(2)}O$).
- Ces deux types de site de surface possèdent des réactivités différentes vis-à-vis de l'uranyle :
  - L'uranyle est complexé par le site fort dès les plus faibles taux de sorption.
  - La complexation par le site faible augmente avec le taux de sorption. En effet, nous pouvons observer, qu'à partir de 70 % de sorption, ce qui correspond à une valeur de pH égale à 4 environ, il y a une inversion de proportion des deux complexes de surface.

Enfin, nous pouvons définir les équilibres associés au système UO_2^{2+}/rutile :

log $K_{TiOH\text{-}Ti2O}$:

$$Ti_{(1)}OH^{\delta-} + Ti_{(2)}OH^{\delta+} + UO_2^{2+} \Leftrightarrow \{(Ti_{(1)}O)\,(Ti_{(2)}O)\,UO_2\}^{\delta'+} + 2\,H^+$$

log $K_{Ti2O\text{-}Ti2O}$:

$$2\,Ti_{(2)}OH^{\delta+} + UO_2^{2+} \Leftrightarrow \{(Ti_{(2)}O)_2\,UO_2\}^{\delta''+} + 2\,H^+$$

III.5.1.2.Résultats obtenus

Le meilleur ajustement des points expérimentaux, présenté sur la figure 54, a été obtenu en utilisant uniquement les deux constantes d'équilibre en tant que paramètres ajustables. Le tableau 35 présente les valeurs des constantes d'équilibre déterminées par cette méthode.

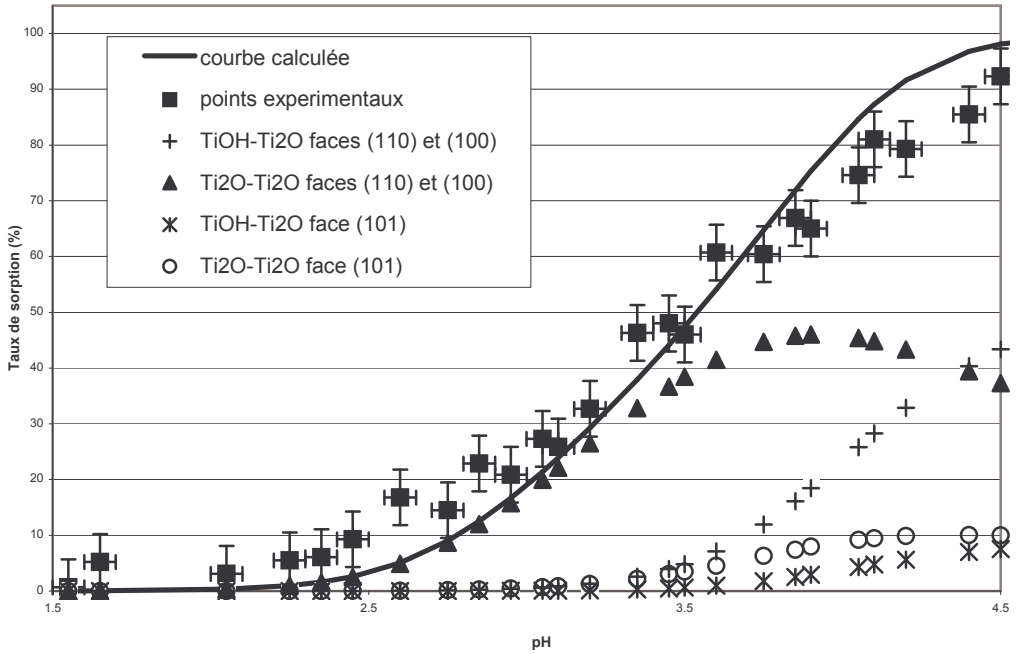


Figure 54 : Sorption de l'uranyle sur la poudre de rutile en milieu $NaClO_4$ 0,1 M, surface spécifique = 4,9 m^2/g ; m/V = 20 g/L, points expérimentaux et courbe calculée.

Tableau 35 : Résultats de la modélisation : valeurs des constantes d'équilibre de sorption pour le système UO_2^{2+}/rutile et pour une force ionique de 0,1 M.

Poudre de rutile	log $K_{TiOH\text{-}Ti2O}$ (± 0,3)	log $K_{Ti2O\text{-}Ti2O}$ (± 0,3)
Faces (110) et (100)	3,4	3,3
Face (101)	1,2	1,3

Nous avons donc obtenu des valeurs de constantes de sorption pour un système totalement contraint. En effet, le modèle CD-MUSIC a permis de calculer des constantes de protonation cohérentes avec la réalité chimique. De plus, l'approche cristallographique nous a permis de « décomposer » la poudre de rutile en trois types de faces cristallines avec pour chacune une densité de site de surface différente. Nous avons donc réussi à rendre compte des propriétés de la poudre de rutile à partir de celles des faces cristallines composant cette poudre. La poudre peut être considérée comme une somme de monocristaux lors des études de sorption de l'uranyle. En second lieu, cette modélisation prend en compte les résultats de l'étude structurale des complexes de surface ; elle est donc cohérente avec notre description de l'interface UO_2^{2+}/TiO_2 (rutile). En effet, l'ajustement rend compte de l'inversion des proportions relatives de chaque complexe de surface pour un pH d'environ 4. Les deux types de complexes de surface, résultant de la présence de deux sites de sorption, sont présents à la surface de la poudre. De plus, les proportions des sites de surface complexant l'uranyle sont respectées. Le site $Ti_{(2)}O\text{-}Ti_{(2)}O$ est le plus réactif vis-à-vis de l'uranyle et la complexation du site $Ti_{(1)}OH\text{-}Ti_{(2)}O$ augmente avec le taux de sorption. Les valeurs des constantes d'équilibres associées aux réactions de sorption sont donc des valeurs précises et cohérentes avec la réalité chimique du système.

III.5.2.MODELISATION DU SAUT DE SORPTION DE LA POUDRE D'ANATASE

III.5.2.1.Données introduites dans la modélisation

Les données introduites dans le code de calcul pour la modélisation du saut de sorption de l'uranyle sur la poudre d'anatase sont identiques à celle citées ci-dessus. Le tableau 36 rappelle ces différentes données obtenues tout le long de ce travail.

Tableau 36 : Données introduites dans la modélisation du saut de sorption (I = 0,1 M), surface spécifique = 9,3 m^2/g, m/V = 10 g/L.

Face cristalline composant la poudre de rutile	Site de surface	log($K_{1,p}$)	log($K_{2,t}$)	Densité de sites (sites/nm^2)	Composition de la poudre (%)	Capacitance (F/m^2)
(100)	$Ti_{(2)}O$	**+5,54**	-	5,2	40	**1,5**
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,34**	5,2		
(101)	$Ti_{(2)}O$	**+5,54**	-	7,4	40	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+6,34**	7,4		
(001)	$Ti_{(2)}O$	**+4,75**	-	7,8	20	
	$Ti_{(1)}O$	-	**+7,13**	7,8		

De plus, l'étude structurale de l'interface UO_2^{2+}/TiO_2 nous a permis d'identifier les sites de sorption de l'uranyle à la surface de la poudre d'anatase. Ces sites sont identiques à ceux présents à la surface de la poudre de rutile :

- Les sites de sorption sont de deux types :
  - Un site fort Opont-Opont (appelé aussi $Ti_{(2)}O$-$Ti_{(2)}O$).
  - Un site faible Oter-Opont (appelé aussi $Ti_{(1)}OH$-$Ti_{(2)}O$).
- Ces deux types de site de surface possèdent des réactivités différentes vis-à-vis de l'uranyle :
  - Le site fort est complexé par l'uranyle dès les plus faibles taux de sorption.
  - La complexation du site faible augmente avec le taux de sorption. En effet, nous pouvons observer, qu'à partir de 90 % de sorption, ce qui correspond à une valeur de pH de 3,5 environ, les proportions associées aux deux complexes de surface sont équivalentes.

Enfin, nous pouvons définir les équilibres associés au système UO_2^{2+}/anatase :

log $K_{TiOH\text{-}Ti2O}$:

$$Ti_{(1)}OH^{\delta-} + Ti_{(2)}OH^{\delta+} + UO_2^{2+} \Leftrightarrow \{(Ti_{(1)}O)\,(Ti_{(2)}O)\,UO_2\}^{\delta'+} + 2\,H^+$$

log $K_{Ti2O\text{-}Ti2O}$:

$$2\,Ti_{(2)}OH^{\delta+} + UO_2^{2+} \Leftrightarrow \{(Ti_{(2)}O)_2\,UO_2\}^{\delta''+} + 2\,H^+$$

Il est à noter que les valeurs de charge (δ, δ' et δ'') sont évidemment différentes de celles présentées dans les équilibres de sorption associés à la phase rutile.

III.5.2.2.Résultats obtenus

Le meilleur ajustement des points expérimentaux obtenu est présenté sur la figure 55. Le tableau 37 présente les valeurs des constantes d'équilibre déterminées par cette méthode.

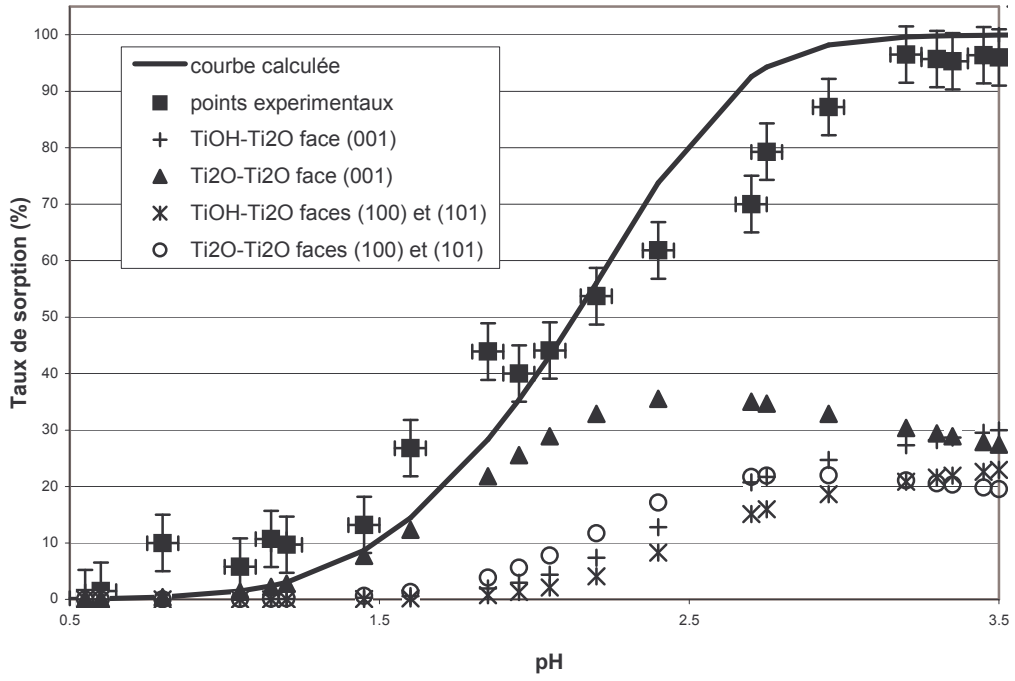


Figure 55 : Sorption de l'uranyle sur la poudre d'anatase en milieu $NaClO_4$ 0,1 M, surface spécifique = 9,3 m^2/g ; m/V = 10 g/L, points expérimentaux et courbe calculée.

Tableau 37 : Résultats de la modélisation : valeurs des constantes d'équilibre de sorption pour le système UO_2^{2+}/anatase et pour une force ionique de 0,1 M.

Poudre d'anatase	log $K_{TiOH\text{-}Ti2O}$ (± 0,3)	log $K_{Ti2O\text{-}Ti2O}$ (± 0,3)
Faces (100) et (101)	5,5	5,2
Face (001)	8,4	8,1

Une fois encore, l'ajustement du saut de sorption de la poudre d'anatase paraît tout à fait raisonnable pour un système totalement contraint expérimentalement où les constantes de sorption sont les seuls paramètres ajustables. De plus, cette modélisation tient compte des différentes répartitions des sites de sorption en fonction du taux de recouvrement en uranyle. En effet, on observe bien les proportions équivalentes des deux sites de surface à partir d'une valeur de pH voisine de 4. La méthodologie employée est donc validée non seulement pour l'étude de la poudre de rutile mais aussi pour celle concernant la poudre d'anatase. Toute cette méthodologie permet l'obtention de constantes d'équilibre de sorption de l'ion uranyle sur un oxyde avec une caractérisation à l'échelle moléculaire des complexes de surface et une meilleure compréhension de l'interface adsorbat/solide.

CONCLUSION :

La première partie de ce chapitre nous a permis de décrire le protocole utilisé lors de l'acquisition des sauts de sorption de l'uranyle sur les deux poudres de TiO_2 en fonction du pH. Ceci nous a donc permis de déterminer les propriétés macroscopiques des deux substrats vis-à-vis de l'ion uranyle. Par la suite, ce chapitre a porté principalement sur l'utilisation de différentes techniques spectroscopiques dans le but d'identifier précisément les sites de surface mis en jeu lors de la sorption de l'ion uranyle. Chacune des techniques employées nous a apporté des informations complémentaires sur les complexes de surface de l'uranyle. La comparaison des différents résultats, nous a permis de déterminer, sans ambiguïté, qu'il existait deux complexes de surface, résultant de la sorption de l'ion uranyle : le premier correspondant à un processus de sorption sur un site à forte réactivité et le second, sur un site à faible réactivité. De plus, nous avons établi que ces deux complexes de surface étaient identiques quelle que soit la phase considérée (rutile ou anatase) et quelle que soit la nature du substrat (poudre ou monocristal). Enfin, à partir de considérations cristallographiques, nous avons pu déduire que le site fort correspondait à un site comprenant deux atomes d'oxygène

pontants et que le site faible correspondait à un site comprenant un atome d'oxygène pontant et un atome d'oxygène terminal. Cette interprétation a été confirmée lors d'une étude réalisée au moyen de la spectroscopie de génération de seconde harmonique. Les complexes de surface de l'uranyle étant identiques pour les poudres et pour les faces cristallines les composant, nous avons pu utiliser les données obtenues avec les monocristaux, pour décrire la sorption de l'ion uranyle sur les poudres de TiO_2. Ainsi, comme dans le cas de propriétés acido-basiques, l'étude à l'échelle moléculaire sur les faces cristallines a permis de rendre compte des propriétés macroscopiques des poudres. Lors de l'étape de modélisation des sauts de sorption, obtenus sur les poudres polycristallines, nous avons donc utilisé, comme contraintes expérimentales, les deux types de sites déterminés ici : Opont-Opont et Opont-Oter. Nous avons pu, ainsi, vérifier que les données obtenues à l'échelle moléculaire permettent de rendre compte des données macroscopiques obtenues sur les poudres polycristallines.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but principal de ce travail de thèse était la détermination, à l'échelle moléculaire, des mécanismes de sorption associés au système UO_2^{2+}/TiO_2, puis de déterminer les constantes associées aux équilibres expérimentalement définis. Dans ce but, nous avons utilisé une démarche originale, consistant à étudier le système selon une approche multi-échelle. Cette approche se compose, elle-même, de trois parties bien distinctes. En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux données macroscopiques concernant le système d'étude. En second lieu, nous avons effectué une étude multi-spectroscopique afin d'améliorer la compréhension du système à l'échelle moléculaire. Enfin, tous ces résultats ont été déterminés sur un même composé (TiO_2) mais sous différentes formes. En effet, nous avons comparé et corrélé les résultats obtenus pour différents types de substrats : d'abord en étudiant deux formes allotropiques, rutile et anatase, puis en étudiant, pour une même forme allotropique (la phase rutile), des solides sous forme de poudres et sous forme de monocristaux. Cette approche nous a permis d'obtenir une quantité importante d'informations, qui sont autant de contraintes lors de la détermination des constantes de sorption effectuée par la modélisation des données macroscopiques.

Dans le chapitre I, l'étude bibliographique nous a permis de rassembler les différentes données disponibles sur l'oxyde de titane. En premier lieu, nous avons établi que la sorption de la molécule d'eau à la surface de TiO_2 était de type dissociatif, avec hydroxylation complète de la surface entraînant la guérison des défauts de surface. En second lieu, nous avons présenté les différents substrats étudiés dans ce travail, avec les deux formes allotropiques (rutile et anatase) différenciées par la longueur de leurs liaisons Ti—O. De plus, nous avons présenté les faces cristallines étudiées, en particulier la face (110) correspondant à la face majoritaire qui compose la poudre polycristalline de rutile.

Le chapitre II correspond à la caractérisation des différents substrats de l'oxyde de titane. Nous avons vérifié, expérimentalement, l'hydroxylation de la surface par deux techniques spectroscopiques (XPS et DRIFT) afin de confirmer les données tirées de la littérature. Les données macroscopiques concernant les solides, telles que le pH_{pcn} et la valeur de la densité de sites de surface, ont été déterminées avec une première corrélation entre les monocristaux et les poudres. En effet, les données obtenues sur les monocristaux, par le modèle de description de la surface CD-MUSIC, ont été utilisées comme données d'entrée lors de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques, obtenues sur les poudres, en

utilisant le modèle de complexation de surface à capacitance constante. Nous avons couplé, ici, à la fois l'approche macroscopique et l'utilisation de différentes formes de solides pour obtenir le maximum d'informations et ainsi contraindre au maximum le système étudié. De la corrélation de ces deux approches, nous avons déduit les constantes de protonation par le calcul (dans le cadre du modèle CD-MUSIC), les valeurs de densités de sites réactifs, par l'utilisation des données cristallographiques, et la valeur de la capacitance de la double couche électrique, par la modélisation des courbes de titrages potentiométriques.

Lorsque les différents solides ont été caractérisés, la sorption de l'ion uranyle a été étudiée dans le chapitre III. Dans un premier temps, nous avons complété les données macroscopiques par l'acquisition des sauts de sorption de l'ion uranyle sur l'oxyde de titane, en fonction du pH. Cette approche a été complétée par une étude employant différentes techniques spectroscopiques complémentaires afin d'identifier la nature des complexes de surface formés par l'ion uranyle (entité réactive de l'uranyle et nature des sites de surface). Les différentes formes de solides employées, nous ont permis de corréler les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées durant cette étude : DRIFT, XPS, SLRT, AFM et GSH. Cette étude multi-spectroscopique a révélé l'utilité de l'emploi de différentes formes de substrats de TiO_2 : certaines spectroscopies n'ont pu être utilisées que sur la poudre d'anatase (DRIFT), d'autres uniquement sur les monocristaux (AFM, SHG) et enfin d'autres ont permis de déterminer que les complexes de surface de l'uranyle (donc les sites réactifs de TiO_2) étaient identiques, quelles que soient les formes de l'oxyde de titane (XPS, SLRT). L'étude multi-spectroscopique et l'emploi des différents substrats de TiO_2 ont permis d'identifier les sites de surface réactifs vis-à-vis de l'ion uranyle, avec un site très réactif composé par deux atomes d'oxygène pontants et un second site, moins réactif, composé d'un atome d'oxygène pontant et d'un atome d'oxygène appartenant aux groupement OH terminaux. Cette étude nous a donc permis de définir, expérimentalement, les équilibres mis en jeu lors de la sorption de l'uranium, ces résultats étant, par la suite, utilisés comme données introduites dans la modélisation des sauts de sorption. Enfin, la mise en commun des données obtenues par les différentes approches nous a permis, lors de la modélisation des sauts de sorption, de déterminer les constantes de sorption associées au système UO_2^{2+}/TiO_2, sans l'utilisation de paramètre ajustable, du fait des nombreuses contraintes déterminées précédemment, et donc sur un système mieux maîtrisé.

En conclusion, l'approche multi-échelle proposée dans ce travail repose sur la complémentarité des différentes techniques spectroscopiques et sur les différentes formes de solides étudiés, avec, en particulier, des solides dont les surfaces sont mal connues (cas des

poudres) et des solides dont les surfaces sont parfaitement définies (cas des monocristaux). Dans cette étude, nous avons prouvé qu'il était possible de rendre compte des propriétés de rétention de la poudre vis-à-vis d'un adsorbat à partir des propriétés de rétention des faces cristallines, composant cette même poudre. Désormais, nous pouvons considérer que l'étude de monocristaux permet de rendre compte des propriétés de la poudre polycristalline lors des études de sorption d'un cation sur un oxyde.

Dans l'étude présentée dans ce mémoire, l'accent a été mis sur la caractérisation structurale des systèmes étudiés. Cependant, l'aspect thermodynamique de ces processus est sans aucun doute tout aussi important et utile pour compléter et affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu. En effet, la comparaison des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie des réactions de sorption devraient pouvoir donner des indications sur les différentes étapes qui constituent la rétention d'un métal par une surface: déshydratation (partielle ou totale) de l'ion métallique ; traversée de celui-ci dans la double couche électrique constituant l'interface solide/solution ; interaction avec la surface proprement dite, à travers l'établissement des liaisons (iono-covalentes) avec les atomes d'oxygène présents en surface, ou complétant la sphère de coordination du métal sorbé. Deux méthodes peuvent être envisagées pour déterminer expérimentalement ces valeurs de ΔH et ΔS : d'une part, le suivi de la variation des constantes de sorption avec la température et l'application de la relation de Van'Hoff, et d'autre part, la mesure directe des chaleurs de réaction par microcalorimétrie. Il faudra, cependant, s'attacher à vérifier que les mécanismes de sorption établis à température ambiante restent identiques sur toute la gamme de température étudiée.

Enfin, l'ensemble de ces données structurales et thermodynamiques pourra être confronté aux énergies de sorption et aux longueurs de liaison calculées par les méthodes de la chimie quantique, telle que la DFT. Cette approche théorique devrait, en effet, pouvoir apporter un éclairage intéressant, d'une part, sur le type de liaison établie entre les orbitales 5f/6d de l'ion actinide et les orbitales 2p des atomes d'oxygène présents en surface, et d'autre part, sur la possibilité de prédiction de la stabilité de tel ou tel complexe de surface.

ANNEXE A : TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

ANNEXE A :
TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

I. SPECTROFLUORIMETRIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT)

Une source d'excitation composée d'un laser Nd-YAG de marque Continuum (impulsion de 7 ns, fréquence de 10 Hz) et d'un OPO (Optical Parametric Oscillator) Panther (marque Continuum) permet d'obtenir une longueur d'onde excitatrice de 430 nm. La désexcitation du système lors de son retour à l'un des états issus du terme fondamental va s'accompagner de l'émission de photons, c'est le phénomène de fluorescence. Les spectres d'émission alors obtenus sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Spectra-Pro-300 (Acton Research Corporation). Il est équipé d'une tourelle permettant d'utiliser trois réseaux différents : 150, 600 et 1200 traits.mm^{-1}. Nous avons utilisé uniquement le réseau gravé à 600 traits.mm^{-1}. Le signal optique peut être détecté de 200 nm à 2000 nm avec une caméra CCD (Princeton Instruments) équipée d'un appareil controller ST 138 (Figure 56).

La mesure du déclin de fluorescence est un paramètre important car elle permet d'obtenir des informations quant à la nature des processus de désexcitation. En effet, le temps de vie τ d'un niveau émetteur d'un ion excité est donné par la somme des inverses des temps de vie radiatif τ_R et non radiatif τ_{NR}, il est aussi inversement proportionnel à la somme des probabilités des transitions radiatives W_R et non radiatives W_{NR}.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} = W_R + W_{NR} \qquad \textbf{(Eq. 1)}$$

Le temps de vie radiatif d'un niveau émetteur donné est égal à l'inverse de la somme des probabilités correspondant aux transitions radiatives spontanées de ce niveau vers des niveaux d'énergies inférieures. Le processus de désexcitation non radiative quant à lui se produit préférentiellement lorsque la différence d'énergie entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement inférieur est faible. D'autres facteurs peuvent également intervenir comme l'énergie des phonons mis en jeu et la température. Ainsi, plus l'édifice environnant l'ion luminescent sera rigide et plus la proportion des transitions non radiatives sera faible. C'est pourquoi les temps de vie observés pour les espèces en solution sont plus courts que ceux obtenus dans des composés cristallins.

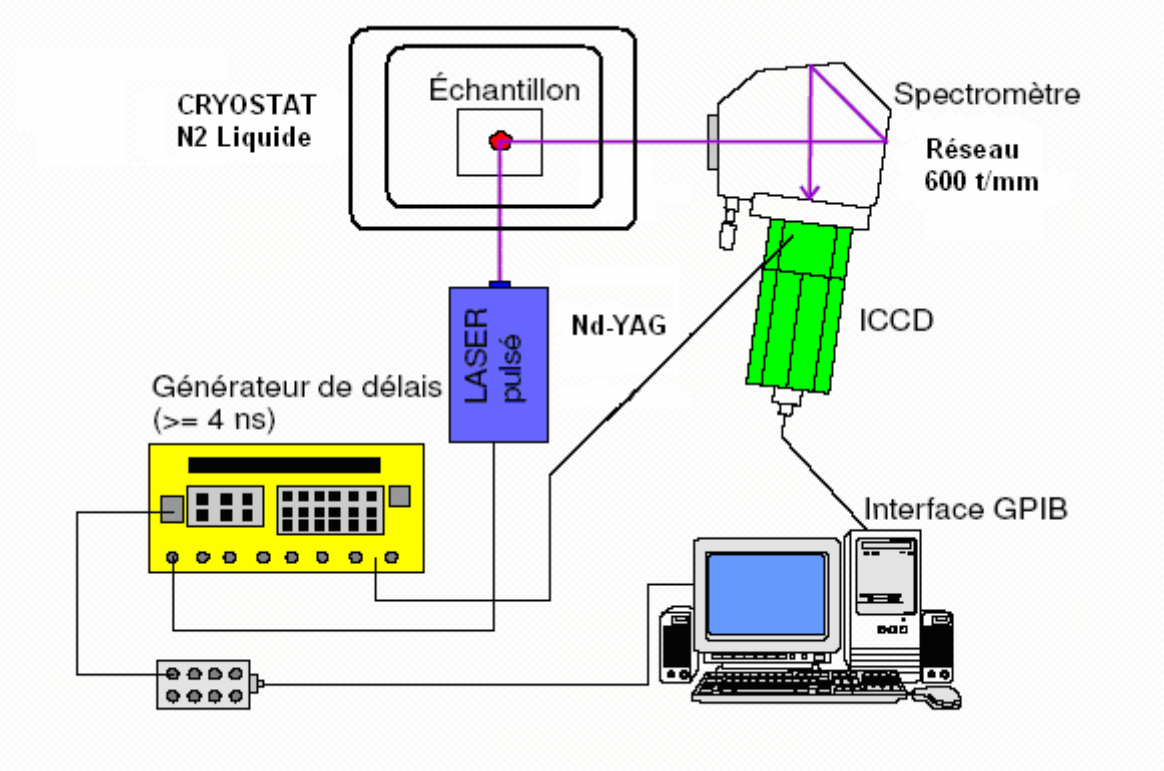


Figure 56 : Dispositif expérimental de spectrofluorimétrie laser.

Les mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées avec un générateur d'impulsion PG-200 (Princeton Instruments) couplé à la caméra CCD (ouverture temporelle de 2 µs). Aucune correction n'a été apportée en ce qui concerne la réponse du système, compte tenu des échelles de temps auxquelles nous travaillons (plusieurs dizaines ou centaines de microsecondes) comparativement au très faible retard induit par le dispositif (environ 10^{-9} s).

II.SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS)

L'échantillon à analyser est irradié en profondeur par des photons X dont l'énergie dépend de l'anticathode utilisée. Cette énergie va être entièrement dissipée par interactions inélastiques dans la matière, ce qui va provoquer l'éjection d'un certain nombre d'électrons de l'échantillon. Si l'on note **hν** l'énergie des photons incidents, $\mathbf{E_L}$ l'énergie de liaison des électrons arrachés et $\mathbf{E_C}$ l'énergie des photoélectrons, le principe de conservation de l'énergie implique la relation suivante :

$$h\nu = E_L + E_C \qquad \textbf{(Eq. 2)}$$

Les spectromètres d'électrons permettent de compter le nombre **N** de particules tombant sur la fente d'entrée d'un dispositif d'analyse avec une énergie $\mathbf{E_C}$. La section efficace de photoionisation, qui caractérise la probabilité d'éjection d'un électron appartenant initialement à un niveau donné après irradiation par un photon d'énergie **hν**, dépend de la nature de l'élément, de l'orbitale considérée ainsi que de l'énergie du photon incident. Les valeurs des sections efficaces théoriques de photoionisation ont été calculées par Scofield [119]. Après photoémission, l'atome se retrouve dans un état ionisé et le retour à un état neutre peut s'effectuer soit par émission d'un photon X (phénomène de fluorescence X), soit par l'émission d'un électron Auger dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie du rayonnement incident.

Dans les solides, l'origine de l'échelle des énergies est prise au niveau de Fermi de l'échantillon. Or, l'analyseur et l'échantillon étant reliés électriquement et en équilibre thermodynamique, il s'ensuit que dans le cas des solides conducteurs, les niveaux de Fermi de l'échantillon et de l'analyseur sont alignés. Par contre, dans le cas de solides non conducteurs (ce qui est notre cas), la perte d'électrons va se traduire par l'apparition d'une charge électrique positive stationnaire, et un potentiel va donc se développer entre l'analyseur et l'échantillon. Cette charge va diminuer l'énergie cinétique des électrons éjectés. Les spectromètres d'électrons mesurent cette énergie cinétique qui est ensuite traduite en énergie de liaison ($E_L = h\nu - E_C$). Tous les électrons vont alors voir leur énergie de liaison augmenter fictivement de quelques électrons volts. Ce phénomène est appelé effet de charge. Notons toutefois que la charge créée en surface d'un matériau isolant étant donnée, tous les niveaux observés sur un spectre de photoémission seront décalés de la même quantité. Il convient donc, dans ce cas, de recalibrer les spectres obtenus par rapport à des pics dont l'énergie est parfaitement connue.

Le libre parcours moyen (distance minimum parcourue entre deux chocs inélastiques) des photoélectrons dans la matière est relativement court. Pour des photoélectrons dont l'énergie est comprise entre 100 eV et 1500 eV le libre parcours moyen est compris entre 0,5 nm et 5 nm. Ces valeurs confèrent à la méthode XPS le caractère d'analyse de surface.

Le spectre XPS comporte, sur un fond dont l'amplitude varie avec l'énergie cinétique des électrons, un certain nombre de structures principales correspondant aux pics photoélectriques proprement dits, auxquelles s'ajoutent des structures secondaires, beaucoup plus délicates dans leur exploitation. Le rayonnement de freinage " Bremsstrahlung " donne lieu à un bruit de fond continu sur tout le domaine d'énergie. Il n'est toutefois visible qu'aux plus fortes énergies cinétiques (plus faibles énergies de liaison). De plus, un certain nombre

de photoélectrons, émis à l'énergie caractéristique du pic, vont subir au cours de leur trajet vers la surface, des pertes d'énergie par chocs inélastiques dans le solide, ce qui va contribuer à une augmentation du bruit de fond au voisinage du pic. Ce dernier phénomène donne au bruit de fond son aspect en " marches d'escalier montantes" vers les fortes valeurs d'énergie de liaison.

Les pics de photoémission relèvent directement de la structure électronique de l'atome ionisé. Ces pics présentent une certaine largeur énergétique et sont généralement caractérisés par leur largeur à mi-hauteur, qui dépend de la largeur intrinsèque du niveau de cœur, de la largeur de la raie excitatrice (0,9 eV pour Al et 1,0 eV pour Mg) ainsi que de la résolution en énergie de l'ensemble du système d'analyse.

Enfin, les structures secondaires sont composées de pics Auger et de pics dits " satellites ". L'énergie cinétique d'un électron Auger étant constante quelle que soit la source d'excitation, leur identification est rendue possible en changeant l'énergie des photons incidents. Par exemple, si l'on maintient constant l'intervalle d'énergie de liaison considéré et que l'on procède à l'enregistrement du spectre XPS avec une anode d'aluminium (Al K_α = 1486,6 eV) puis de magnésium (Mg K_α = 1253,6 eV), les pics Auger verront leurs énergies de liaison déplacées de 233 eV. Par contre, les pics de photoémission et leurs satellites demeureront à la même valeur d'énergie de liaison. Les pics satellites résultent en partie du fait que lors de l'émission du photoélectron, un ou plusieurs électrons peuvent être excités et transférés de leur niveau fondamental vers des niveaux supérieurs vides. Lorsque des niveaux liés sont atteints, on parle d'excitation de " shake-up " alors que l'on qualifie de " shake-off " des excitations vers les niveaux libres du continuum. Dans tous les cas, de l'énergie étant consommée, l'énergie du photoélectron est réduite, donnant ainsi naissance à des pics secondaires satellites proches du pic principal de photoémission, apparaissant pour de plus fortes énergies de liaison.

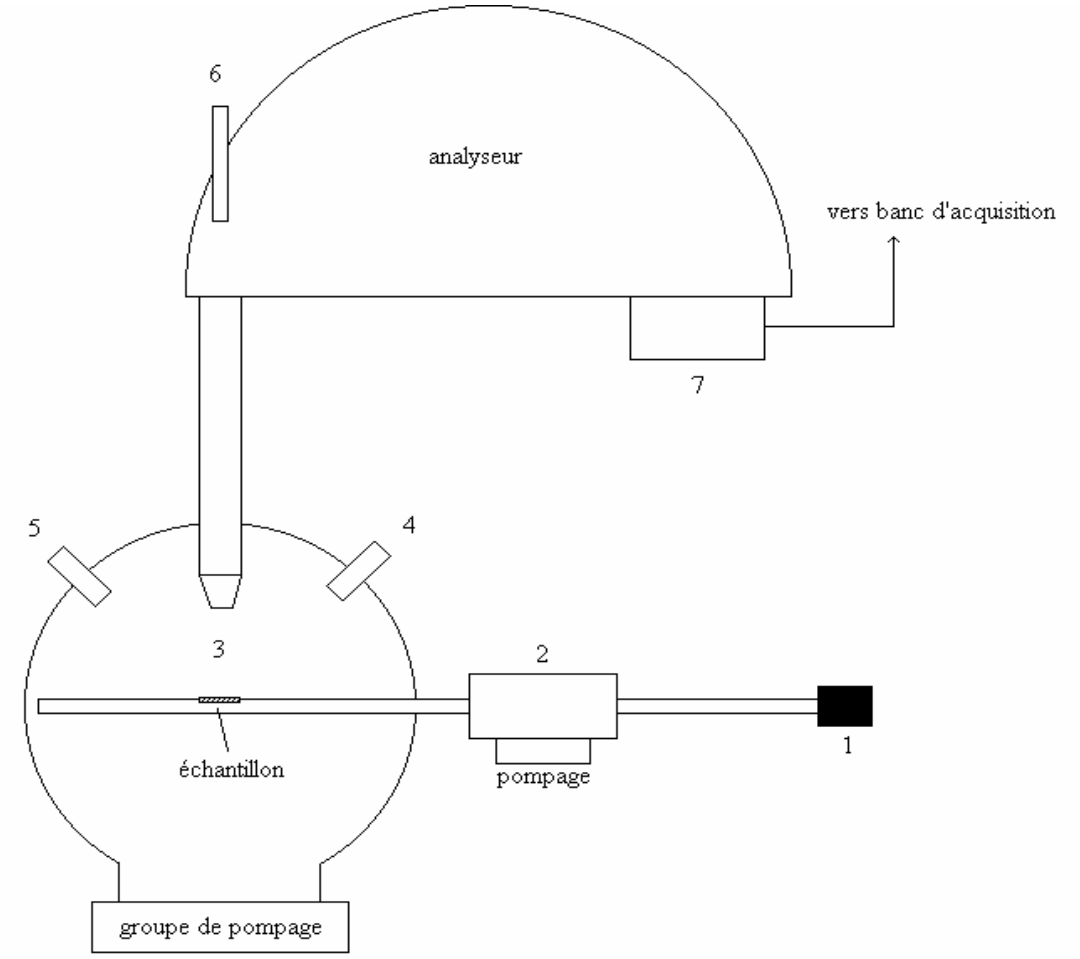


Figure 57 : Schéma de principe du dispositif expérimental : canne porte échantillon pouvant se pivoter de 0 à 90° (1), chambre de préparation (2), chambre d'analyse (3), canon à ions (4), source de rayons X (5), caméra (6) et multiplicateur d'électrons (7).

Le spectromètre d'électrons utilisé est constitué de deux enceintes à ultravide en acier inoxydable, et d'un groupe de pompage assurant un vide limite, inférieur à 10^{-9} mbar. Les échantillons sont déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre avant d'être fixés sur la canne porte échantillon. Cette dernière est alors introduite successivement dans la chambre de préparation puis dans la chambre d'analyse. Il est possible de pivoter l'échantillon selon l'axe de la canne porte échantillon pour obtenir un signal XPS caractéristique des groupements appartenant à la surface. L'analyse est réalisée en utilisant comme rayonnement incident la raie $K_{\alpha 1}$ de l'aluminium (1486,69 eV). Les analyses XPS ont été effectuées sur un appareil KRATOS de type Axis Ultra DLD (KRATOS Analytical, UK). Le flux de rayons X est réduit à 150 W. La fonction de l'instrument est calibrée pour donner une énergie de liaison de 83,96 eV pour le pic $Au_{4f7/2}$. La dispersion du spectromètre est ajustée pour donner une énergie de liaison de 932,62 eV pour le pic $Cu_{2p3/2}$. Les spectres complets sont enregistrés avec un pas de 1,0 eV et 160 eV de bande passante et les spectres de détail avec un pas de

0,05 eV et 20 eV de bande passante. Pendant l'acquisition des données, le neutraliseur de charge de KRATOS est employé. La résolution en énergie de ce système est de 0,2 eV pour les spectres de détail et de 1,5 eV pour les spectres complets.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A REFLEXION DIFFUSE (DRIFT)

Le montage expérimental utilisé a été développé au Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement, à Nancy, dans le cadre de la thèse d'Emmanuel Rinnert [120]. La cellule utilisée est composée de deux entrées de gaz et d'un raccord pour le vide. De plus, cette cellule possède trois fenêtres : une première, en verre, pour observer l'échantillon et les deux autres en CaF_2 transparentes dans le domaine spectral employé. Un schéma de cette cellule est représenté sur la figure 58.

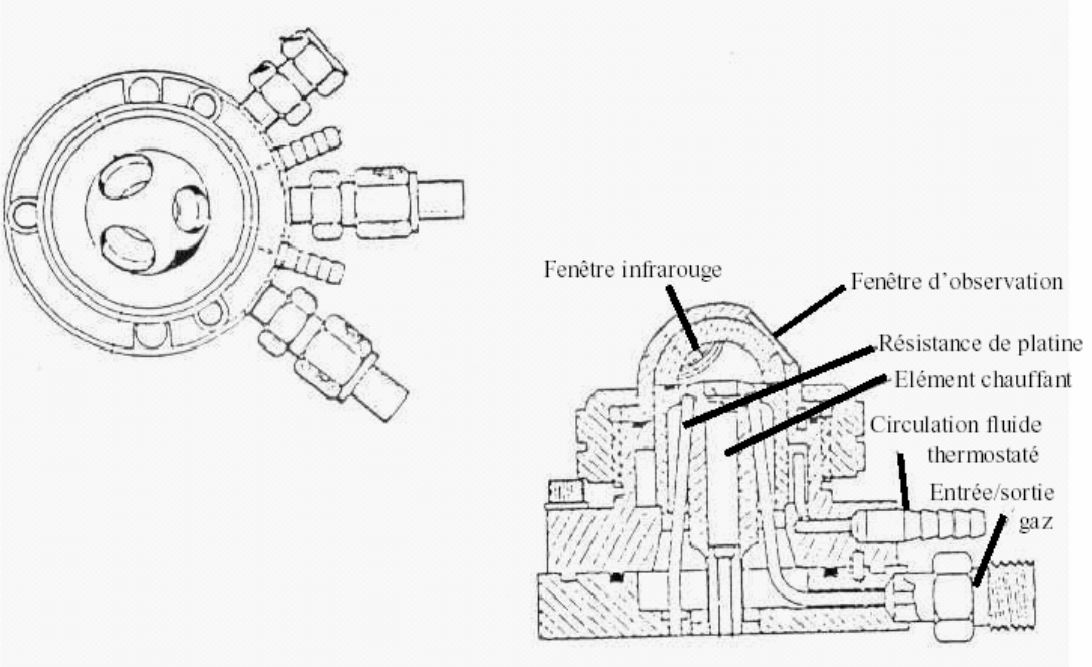


Figure 58 : Schéma de la cellule de réflexion diffuse Harrick modifiée [120].

La cellule de réflexion diffuse est placée dans un accessoire de réflexion diffuse. Le faisceau infrarouge incident est focalisé sur l'échantillon. La réflexion diffuse est ensuite collectée par un jeu de miroirs. La figure 59 représente cet accessoire de réflexion diffuse.

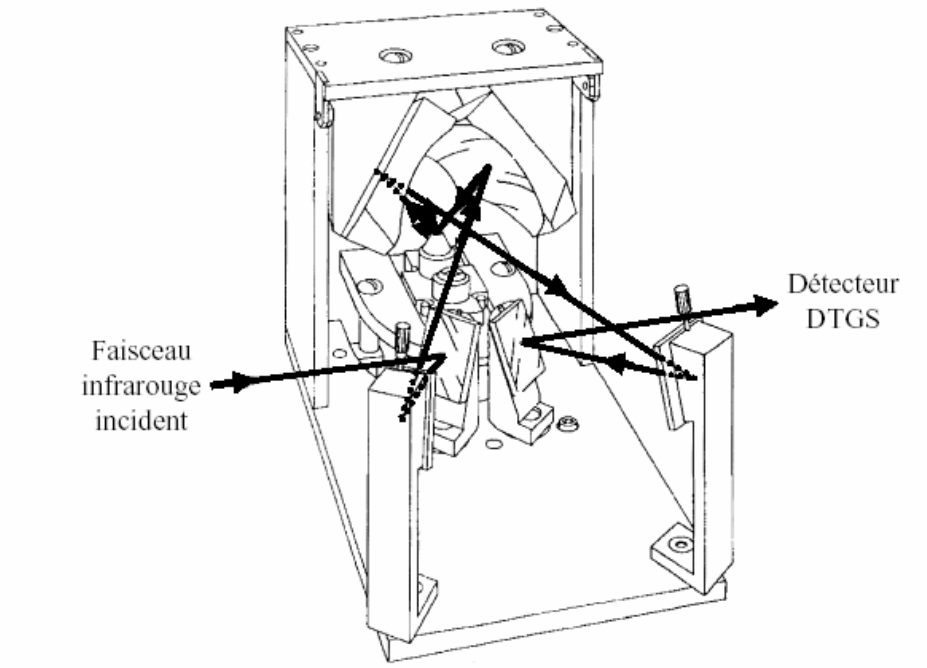


Figure 59 : Schéma de l'accessoire de réflexion diffuse Harrick [120].

La source en eau permet un bon contrôle de l'humidité relative dans la cellule porte échantillon. La rampe à vide est composée de deux pompes. En effet, le pompage primaire est assuré par une pompe à spirales à fort débit et le pompage secondaire est assuré par une pompe turbo-moléculaire. La pression est mesurée par deux jauges (Ionisation et Pirani de gamme complémentaire). La figure 60 représente un schéma du dispositif utilisé.

L'acquisition a été effectuée au moyen d'un spectromètre Perkin Elmer 2000 FTIR, équipé d'un détecteur en sulfate de triglycine deutériée (DTGS), d'une séparatrice en bromure de potassium et d'une source globar. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1}

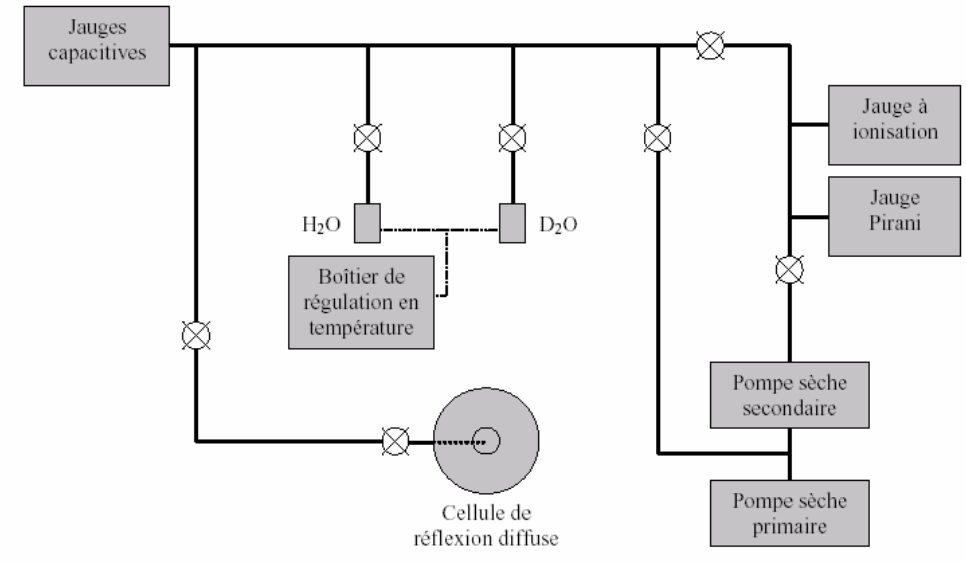


Figure 60 : Schéma de la rampe à vide [120].

IV. PROCESSUS DE GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE

Le processus de génération de seconde harmonique met en jeu une interaction rayonnement/matière non linéaire au cours de laquelle un photon ayant une fréquence harmonique 2ν est généré par l'interaction entre deux photons de pulsation fondamentale ν et une interface [121] (figure 61). L'interaction entre un champ électromagnétique peu intense et la matière est principalement gouvernée par des processus linéaires. Ce n'est qu'en 1961, peu après l'invention de la source de lumière à forte irradiance que constitue un laser, que la GSH fut observée pour la première fois sur un cristal de quartz [122]. Quand une onde électromagnétique à forte irradiance, de fréquence ν, interagit avec un milieu, en plus de la polarisation linéaire, apparaissent des termes d'ordre plus élevé qui caractérisent des oscillations non harmoniques des électrons autour des noyaux des atomes. En ne considérant que les seules contributions dipolaires, on peut écrire cette polarisation de second ordre sous la forme :

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \overline{\overline{\chi^{(2)}}} \mathbf{E}_\nu \mathbf{E}_\nu$$

$\overline{\overline{\chi^{(2)}}}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre 2 du milieu, aussi nommé tenseur d'hyperpolarisabilité. C'est un tenseur de rang 3 dont la matrice des composantes selon un système d'axes donné comprend 27 termes indépendants. Il traduit les propriétés macroscopiques du milieu. Il possède l'importante propriété d'être identiquement nul dans un milieu centro-symétrique (c'est-à-dire dans un milieu possédant la symétrie d'inversion). De ce fait aucune polarisation de second ordre n'intervient dans de nombreux milieux (liquides, gaz, certains cristaux). C'est aux interfaces que se réalise une brisure de centro-symétrie. La génération d'onde électromagnétique de seconde harmonique est donc un processus intrinsèquement propre aux quelques monocouches moléculaires constituant l'interface. La sorption d'ions ou de molécules dans cette zone modifie les propriétés optiques non linéaires de l'interface et les caractéristiques de l'onde harmonique générée (intensité, polarisation, anisotropie). Le traitement de cette onde apporte des informations telles que le taux de recouvrement, la symétrie de distribution des espèces et leur éventuelle orientation privilégiée sur la surface. La GSH est donc naturellement adaptée aux études de sorption d'anions ou de cations sur des oxydes de référence.

Une approche théorique du phénomène non linéaire qu'est la GSH a été développée par P. F. Brevet [123]. Elle consiste à envisager une feuille de polarisation plane infiniment fine, responsable des termes sources de propagation de l'onde harmonique et plongée au sein d'une couche « tampon » entre deux milieux centro-symétriques.

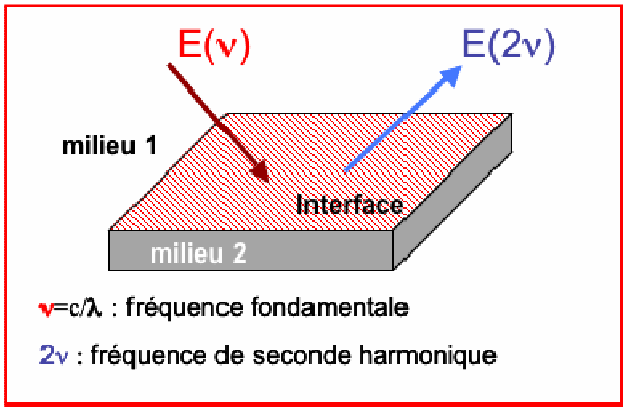


Figure 61 : Processus de génération de seconde harmonique.

La source optique est un Laser pulsé Nd :YAG (Quantel Brillant B, 5 ns, 20 Hz, 1064 nm), le faisceau fondamental passe par un polariseur et une lentille qui le focalise sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 45. Le faisceau réfléchi par la surface passe par un polariseur, un filtre rejetant l'ordre fondamental, un monochromateur et un photomultiplicateur qui nous permet de quantifier l'intensité de seconde harmonique.

Lors de la rotation de l'échantillon autour de l'axe z, on mesure le signal de seconde harmonique, récolté à 532 nm (pulsation 2 ω) par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) et visualisé par un oscilloscope (Tektronix TDS2024).

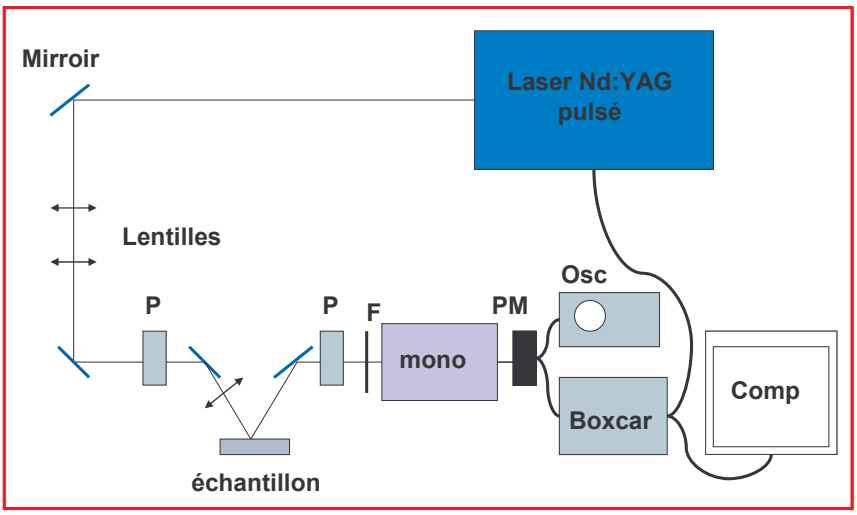


Figure 62 : Montage expérimental GSH. P: polariseur, F : filtre rejetant la fondamentale, Mono : monochromateur, PM : photomultiplicateur, Osc : oscilloscope, Comp : ordinateur.

ANNEXE B : CALCUL DES CONSTANTES D'ACIDITE DE SURFACE PAR LE MODELE CD-MUSIC

ANNEXE B :
CALCULS DES CONSTANTES DE PROTONATION PAR LE MODELE CD-MUSIC

I. CALCUL DES CONSTANTES DE PROTONATION DE LA FACE (110) DE LA PHASE RUTILE PAR LE MODELE CD-MUSIC

Les données tirées du chapitre I, concernant la maille de la rutile, sont répertoriées dans le tableau 38.

Tableau 38 : Données obtenues pour la maille de rutile

	Longueur de liaison (en Å)	Nombre de liaisons
Rutile	1,946 (courte)	4 Ti—O
	1,984 (longue)	2 Ti—O

On utilise l'équation 1 :

$$\sum_i S_{Métal(i)} + V = 0 \qquad \textbf{Eq.1}$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$S_{Métal}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique

Il y a deux atomes d'oxygène par groupement formulaire, donc :

$$2 = \left(2 \times S_{Métallong} + 4 \times S_{Métalcourt}\right)/2$$

On introduit l'équation 2 :

$$S_{Métal} = \exp\left[\left(R_o - R\right)/b\right] \qquad \textbf{Eq.2}$$

$S_{Métal}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique

R_o = distance caractéristique du solide (en Å)

R = distance de la liaison Métal—O dans le solide (en Å)

b = constante (= 0,37 Å)

Ainsi, on obtient :

$$2 = \left(2 \times \exp\left[\left(R_0 - 1{,}984\right)/0{,}37\right] + 4 \times \exp\left[\left(R_0 - 1{,}946\right)/0{,}37\right]\right)/2$$

Le tableau 39 récapitule les données calculées pour la phase rutile :

Tableau 39 : Données calculées pour la phase rutile.

Rutile	Longueur de liaison (en Å)	Nombre de liaisons	$S_{Métal}$	R_o (en Å)
	1,946 (courte)	4 Ti—O	0,69	1,808
	1,984 (longue)	2 Ti—O	0,62	

On rappelle que la neutralisation de la charge de l'oxygène est calculée à partir de :

- La contribution de l'ion métallique ($S_{Métal}$)
- La contribution des orbitales occupées par l'hydrogène (m)
- La contribution des orbitales vides (n)

La face (110) possède trois types d'atomes d'oxygène en surface :

- Un O tricoordiné, donc m+n=1
- Un O doublement coordiné (Opontant), donc m+n=2
- Un O simplement coordiné (Oterminal), avec m+n=2 car, pour des raisons stériques seules deux orbitales sur trois sont orientées vers la solution de manière à pouvoir interagir avec les atomes d'hydrogène.

Exemple : $Ti_{(3)}O$

- O tricoordiné
- 1 liaison longue et 2 liaisons courtes

$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times S_{métalcourt} + 1 \times S_{métallong}$$

$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times 0{,}69 + 1 \times 0{,}62 = 2$$

On rappelle qu'il a été déterminé qu'une liaison O—H covalente représentait 0,8 unité de valence ($S_H = 0{,}8$) et que la liaison hydrogène représentait 0,2 unité ($1\text{-}S_H = 0{,}2$).

$$\sum_i S_{(i)} = \left[\sum_i S_{Métal(i)} + m \times S_H + n \times \left(1 - S_H\right) \right] \qquad \textbf{Eq.3}$$

S = neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène

$S_{Métal}$ = neutralisation de la charge de l'oxygène par un atome métallique

S_H = neutralisation de la charge de l'atome d'oxygène par une liaison hydrogène

m = orbitales de l'atome d'oxygène occupées par l'atome d'hydrogène

n = orbitales de l'atome d'oxygène inoccupées

Donc on obtient la neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène :

$$\sum_i S_{(i)} = \left[2 + 0 \times 0{,}8 + 1 \times \left(1 - 0{,}8\right)\right] = 2{,}2$$

et la charge résiduelle de l'atome d'oxygène :

$$C_{residuelle} = V + \sum_i S_{(i)} = -2 + 2{,}2 = 0{,}2$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$C_{residuelle}$ = charge résiduelle de l'atome d'oxygène

On peut ainsi calculer la constante d'équilibre associée :

$$\log\left(K\right) = -A \cdot \left(\sum_i S_{(i)} + V \right) \qquad \textbf{Eq.4}$$

K = constante de protonation

S = neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

A = constante empirique déterminée en solution (= +19,8)

$$\log\left(K\right) = -19{,}8 \times 0{,}2 = -3{,}96$$

Exemple : $Ti_{(2)}O$

- O dicoordiné
- 2 liaisons courtes

$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times S_{métalcourt}$$
$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times 0,69 = 1,38$$

Donc on obtient la neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène :

$$\sum_i S_{(i)} = \left[1,38 + 0 \times 0,8 + 2 \times \left(1 - 0,8\right)\right] = 1,78$$

et la charge résiduelle de l'atome d'oxygène :

$$C_{residuelle} = V + \sum_i S_{(i)} = -2 + 1,78 = -0,22$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$C_{residuelle}$ = charge résiduelle de l'atome d'oxygène

On peut ainsi calculer la constante de protonation associée :

$$\log\left(K\right) = -19,8 \times -0,22 = +4,36$$

Exemple : $Ti_{(2)}OH$

- O dicoordiné
- 2 liaisons courtes

$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times S_{métalcourt}$$
$$\sum_i S_{métal(i)} = 2 \times 0,69 = 1,38$$

Donc on obtient la neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène :

$$\sum_i S_{(i)} = \left[1,38 + 1 \times 0,8 + 1 \times \left(1 - 0,8\right)\right] = 2,38$$

et la charge résiduelle de l'atome d'oxygène :

$$C_{residuelle} = V + \sum_i S_{(i)} = -2 + 2,38 = +0,38$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$C_{residuelle}$ = charge résiduelle de l'atome d'oxygène

On peut ainsi calculer la constante de protonation associée :

$$\log(K) = -19{,}8 \times 0{,}38 = -7{,}52$$

Exemple : $Ti_{(1)}O$

- O monocoordiné
- 1 liaison longue

$$\sum_i S_{métal(i)} = 1 \times S_{métallong}$$

$$\sum_i S_{métal(i)} = 1 \times 0{,}62 = 0{,}62$$

Donc on obtient la neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène :

$$\sum_i S_{(i)} = \left[0{,}62 + 2 \times (1 - 0{,}8)\right] = 1{,}02$$

et la charge résiduelle de l'atome d'oxygène :

$$C_{residuelle} = V + \sum_i S_{(i)} = -2 + 1{,}02 = -0{,}98$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$C_{residuelle}$ = charge résiduelle de l'atome d'oxygène

On peut ainsi calculer la constante d'équilibre associée :

$$\log(K) = -19{,}8 \times -0{,}98 = +19{,}4$$

Exemple : $Ti_{(1)}OH$

- O monocoordiné
- 1 liaison longue

$$\sum_i S_{métal(i)} = 1 \times S_{métallong}$$

$$\sum_i S_{métal(i)} = 1 \times 0{,}62 = 0{,}62$$

Donc on obtient la neutralisation de la charge totale de l'atome d'oxygène :

$$\sum_i S_{(i)} = \left[0{,}62 + 1 \times 0{,}8 + 1 \times \left(1 - 0{,}8\right)\right] = 1{,}62$$

et la charge résiduelle de l'atome d'oxygène :

$$C_{residuelle} = V + \sum_i S_{(i)} = -2 + 1{,}62 = -0{,}38$$

V = charge formelle de l'atome d'oxygène

$C_{residuelle}$ = charge résiduelle de l'atome d'oxygène

On peut ainsi calculer la constante de protonation associée :

$$\log(K) = -19{,}8 \times -0{,}38 = +7{,}52$$

Pour le groupements de surface, les résultats sont regroupés dans le tableau 40 :

Tableau 40 : Constantes de protonation de chaque oxygène de surface calculées pour la phase rutile.

Groupement de surface	Liaison Ti—O	$\sum_i S_{métal(i)}$	$\sum_i S_{(i)}$	Charge résiduelle	log K
$Ti_{(3)}O$	1 liaison longue 2 liaisons courtes	+2	+2,2	+0,2	-3,96
$Ti_{(2)}O$	**2 liaisons courtes**	**+1,38**	**+1,78**	**-0,22**	**+4,36**
$Ti_{(1)}O$	1 liaison longue	+0,62	+1,02	-0,98	+19,4
$Ti_{(3)}OH$	Impossible				
$Ti_{(2)}OH$	2 liaisons courtes	+1,38	+2,38	+0,38	-7,52
$Ti_{(1)}OH$	**1 liaison longue**	**+0,62**	**+1,62**	**-0,38**	**+7,52**

Nous choisissons donc les valeurs de constantes de protonation comprise dans la gamme de pH. En effet, ces valeurs (+4,36 et +7,52) correspondent respectivement à la protonation du groupement de l'oxygène pontant et à celle de l'oxygène terminal. On obtient donc :

$$Ti_{(2)}O^{-0,22}/Ti_{(2)}OH^{+0,38}$$

$$Ti_{(1)}OH^{-0,38}/Ti_{(1)}OH_2^{+0,22}$$

Les équilibres réactionnels (1) et (2) correspondent respectivement à la protonation du complexe OXO et à la protonation du complexe HYDROXO :

$$SO^{\delta-} + H^+ \Leftrightarrow SOH^{\delta'+} \quad (1)$$

$$SOH^{\delta'+} + H^+ \Leftrightarrow SOH_2^{\delta''+} \quad (2)$$

II. CALCUL DES pH DE POINT DE CHARGE NULLE DE LA FACE (110) DE LA PHASE RUTILE

Dans le cas de la face (110), les atomes d'oxygène pontants et les atomes d'oxygène terminaux forment le même réseau et les densités de sites sont donc identiques.

La formation d'une liaison covalente entre l'atome d'oxygène et l'hydrogène s'accompagne d'un gain de charge de + 0,8 unité de valence et d'une perte de – 0,2 unité de valence, car on perd une liaison hydrogène. On obtient donc :

$$Ti_{(2)}O^{\delta-} + H^+ \Leftrightarrow Ti_{(2)}OH^{\delta'+} \qquad \log K_1 = +4,36$$

$$Ti_{(1)}OH^{\delta'+} + H^+ \Leftrightarrow Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+} \qquad \log K_2 = +7,52$$

$$K_1 = \frac{\left(Ti_{(2)}OH^{\delta'+}\right)}{\left(Ti_{(2)}O^{\delta-}\right)\times\left(H^+\right)}$$

$$K_2 = \frac{\left(Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+}\right)}{\left(Ti_{(1)}OH^{\delta'+}\right)\times\left(H^+\right)}$$

Les densités de sites sont identiques pour les atomes d'oxygène pontants et terminaux donc :

$$[Ti_{(2)}O^{\delta-}] + [Ti_{(2)}OH^{\delta'+}] = [Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+}] + [Ti_{(1)}OH^{\delta'+}]$$

En introduisant les constantes d'équilibre K_1 et K_2, on obtient :

$$\frac{\left(Ti_{(2)}O^{\delta-}\right)}{\left(Ti_{(1)}OH^{\delta'+}\right)} = \frac{\left(1+K_1\left(H^+\right)\right)}{\left(1+K_2\left(H^+\right)\right)} \qquad \textbf{Eq.5}$$

A partir de l'électroneutralité des pH de point de charge nulle, on peut en déduire :

$$0{,}38\ Ti_{(2)}OH^{\delta'+} - 0{,}22\ Ti_{(2)}O^{\delta-} + 0{,}22\ Ti_{(1)}OH_2^{\delta''+} - 0{,}38\ Ti_{(1)}OH^{\delta'+} = 0$$

Si on introduit les constantes d'équilibre K_1 et K_2 on obtient :

$$\frac{\left(Ti_{(2)}O^{\delta-}\right)}{\left(Ti_{(1)}OH^{\delta'+}\right)} = \frac{\left(0{,}38 - 0{,}22\ K_2\left(H^+\right)\right)}{\left(0{,}38\ K_1\left(H^+\right) - 0{,}22\right)} \qquad \textbf{Eq.6}$$

Si on égalise les équations 5 et 6, on obtient :

$$\frac{\left(1+K_2\left(H^+\right)\right)}{\left(1+K_1\left(H^+\right)\right)} = \frac{\left(0{,}38 - 0{,}22\ K_2\left(H^+\right)\right)}{\left(0{,}38\ K_1\left(H^+\right) - 0{,}22\right)} \qquad \textbf{Eq.7}$$

Après simplification de cette équation, on obtient :

$$pH_{pcn} = \frac{\log\left(K_1\right) + \log\left(K_2\right)}{2} \qquad \textbf{Eq.8}$$

A l'aide de cette équation, on détermine pour la face (110) une valeur de pH_{pcn} de 5,94. Ce calcul du pH de point de charge nulle est donc valable pour toutes les faces possédant des densités de sites pontant/terminal identiques.

RESUME :

L'étude des mécanismes de sorption à l'interface passe, dans un premier temps, par la caractérisation du solide en équilibre avec le milieu pour étudier le phénomène d'hydratation de la surface du solide ; puis, dans un second temps, par l'étude du phénomène de sorption lorsque le solide est placé à l'équilibre dans un milieu comportant les ions métalliques jouant le rôle d'adsorbat. Dans cette optique, le but du travail de thèse présenté ici est l'étude, à l'échelle moléculaire, des mécanismes de sorption associés au système UO_2^{2+}/TiO_2. Nous avons utilisé une démarche originale, consistant à étudier le système selon une approche multi-échelle. Cette approche se compose, elle-même, de trois parties bien distinctes. En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux données macroscopiques concernant le système d'étude. En parallèle de l'acquisition de ces données macroscopiques, nous avons employé le modèle CD-MUSIC, pour le calcul des constantes d'acidité de surface du solide hydraté, qui utilise l'arrangement atomique de surface du substrat. En second lieu, nous avons effectué une étude multi-spectroscopique (SLRT, XPS, DRIFT, SHG) afin d'améliorer la compréhension du système à l'échelle moléculaire. Enfin, tous ces résultats ont été déterminés sur un même composé (TiO_2) mais sous différentes formes (phases rutile et anatase et monocristaux des faces (110), (001) et (111) pour la phase rutile). Les résultats de l'étude structurale ont permis de déterminer la coexistence de deux sites de sorption pour l'ion uranyle aquo à la surface de l'oxyde de titane et ceci quelle que soit la forme du solide étudié (poudre ou monocristal). Il ressort de cette étude que les deux sites de sorption présentent une réactivité différente vis-à-vis de l'ion uranyle : le site le plus réactif a été attribué au site composé de deux atomes d'oxygène pontants et le site le moins réactif a été attribué au site composé par un oxygène terminal et un oxygène pontant. Ainsi, par cette étude, nous avons montré qu'il était possible de rendre compte des propriétés de rétention de la poudre vis-à-vis d'un adsorbat à partir des propriétés de rétention des faces cristallines, composant cette même poudre. Désormais, nous pouvons considérer que l'étude de monocristaux permet de rendre compte des propriétés de la poudre polycristalline lors des études de sorption d'un cation sur un oxyde. Enfin, l'approche multi-échelle adoptée a permis d'obtenir une quantité importante d'informations, qui sont autant de contraintes lors de la détermination des constantes de sorption effectuée par la modélisation des données macroscopiques menée à l'aide d'un modèle de complexation de surface (modèle à capacité constante).

ABSTRACT :

The aim of this work is the study, at a molecular scale, of the sorption mechanisms corresponding to UO_2^{2+}/TiO_2 system. The first step of the study is the hydrated solid characterization and the second step is the sorption mechanisms study. The work is performed using a multi-scale approach, which is composed by three parts. At first, we have obtained macroscopic data corresponding to the uranyl retention on the solid. Moreover, we have used CD-MUSIC model in order to calculate the surface acidity constants of the hydrated solid. In a second part, we have performed a multi-spectroscopic study (TRLFS, XPS, DRIFT, SHG) in order to characterize the system at a molecular scale. Finally, all these results were obtained on the solid TiO_2 under different forms (rutile or anatase phases and (110), (001), (111) rutile single crystals). From the structural results, we have determined that there are two sorption sites towards the free uranyl ion onto the titania surface, whatever the studied solid (powder and single crystal). Moreover, these two reactive sorption sites don't present the same reactivity towards free uranyl ion: the more reactive sorption site is assigned to a bridging-bridging oxygen atoms and the less reactive sorption site is assigned to a bridging-top oxygen atoms. Thus, using this methodology, we can conclude that it is possible to understand the powder surface properties using the single crystals surface results. Finally, with the multi-scale approach, we have used the spectroscopic results obtained on UO_2^{2+}/TiO_2 system as constraints during macroscopic data simulation using a surface complexation model (CCM).

[1] OSTERGREN J.D., TRAINOR T.P., BARGAR J.R., BROWN G.E., PARKS G.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **225**, p.466.

[2] GISSINGER-BONNISSEL P., Thèse, Université de Nancy, 1997.

[3] EID A.H., KESTHTKAR H., ZAHIR K.O., *Journal of Environmental Science and Health*, 1996, **A31**, p.227.

[4] JAMES B.R., *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**, p.248A.

[5] GUILLAUMONT R., *Radiochimica Acta*, 1994, **66/67**, p.231.

[6] De MARSILY, *Radiochimica Acta*, 1988, **44/45**, p.159.

[7] HERING J.G., KRAEMER S., *Radiochimica Acta*, 1994, **66/67**, p.63.

[8] OSTHOLS E., *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1995, **59**, p.1235.

[9] DUTTA N.C., *Radiochimica Acta*, 1997, **79**, p.25.

[10] PETERSON M.L., BROWN G.E., PARKS G.A., STEIN C.L., *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1997, **61**, p.3399.

[11] MOYES L.N., PARKMAN R.H., CHARNOCK J.M., VAUGHAN D.J., LIVENS F.R., HUGHES C.R., BRAITHWAITE A., *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**, p.1062.

[12] LOMENECH C., SIMONI E., DROT R., EHRHARDT J.J., MIELCZARSKI J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **261**, p.221-232.

[13] KOWAL-FOUCHARD A., DROT R., SIMONI E., EHRHARDT J.J., *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**, p.1399-1407.

[14] GECKEIS H., KLENZE R., KIM J.I, *Radiochimica Acta*, 1999, **87**, p.13.

[15] CHUNG K.H., KLENZE R., PARK K.K., PAVIET-HARTMANN, KIM J.I., *Radiochimica Acta,* 1998, **82**, p.215.

[16] ELIET V., 1996, Thèse de l'Université PARIS XI.

[17] YE X., SHA J., JIAO Z., ZHANG L., *Nanostructured Materials*, 1997, **8**, p.919-927.

[18] YOGANARASIMHAN S.R., RAO C.N.R., *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 1962, **58**, p.1579-1589.

[19] HIEMSTRA T., VENEMA P., VAN RIEMSDIJK W.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **184**, p.680-692.

[20] HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **179**, p.488-508.

[21] KAVAN L., GRATZEL M., GILBERT S.E., KLEMENZ C., SCHEEL H.J., *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, p.6716-6723.

[22] GOPEL W., *Surface Science*, 1984, **139**, p.333-346.

[23] SHAM T.K., LAZARUS M.S., *Chemical Physics Letters*, 1979, **68**, p.426-432.

[24] BULLOCK E.L., PATTHEY L., STEINEMANN S.G., *Surface Science*, 1996, **352-354**, p.504-510.

[25] FINNIE K.S., CASSIDY D.J., BARTLETT J.R., WOOLFREY J.L., *Langmuir*, 2001, **17**, p.816-820.

[26] VITTADINI A., SELLONI A., ROTZINGER F.P., GRATZEL M., *Physical Review Letters* , 1998, **81**, p.2954-2957.

[27] SUZUKI S., FUKUI K., ONISHI H., SASAKI T., IWASAWA Y., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, **132**, p.753-756.

[28] HENDERSON M.A., *Langmuir*, 1996, **12**, p.5093-5098.

[29] HENDERSON M.A, *Surface Science*, 1996, **355**, p.151-166.

[30] HUGENSCHMIDT M.B., GAMBLE L., CAMPBELL C.T., *Surface Science*, 1994, **302**, p.329-340.

[31] BROOKES I.M., MURYN G.A., THORNTON G., *Physical Review Letters*, 2001, **87**, 266103.

[32] SCHAUB R., THOSTRUP P., LOPEZ N., LAESGAARD E., STENSGAARD I., NORSKOV J.K., BESENBACHER F., *Physical Review Letters*, 2001, **87**, 266104.

[33] PAN J.M., MASCHHOFF B.L., DIEBOLD U., MADEY T.E., *Journal of Vacuum Science Technology*, 1992, **A10**, p.2470-2476.

[34] TOWLE S.N., BROWN G.E., PARKS G.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **217**, p.299-311.

[35] WANG L.Q., BAER D.R., ENGELHARD M.H., SHULTZ A.N., *Surface Science*, 1995, **344**, p.237-250.

[36] BUSTILLO F.J., ROMAN E., DE SEGOVIA J.L., *Vacuum*, 1989, **39**, p.659-661.

[37] KURTZ R.L., STOCKBAUER R., MADEY T.E., ROMAN E., DE SEGOVIA J.L., *Surface Science*, 1989, **218**, p.178-200.

[38] FAHMI A., MINOT C., *Surface Science*, 1994, **304**, p.343-359.

[39] FERRIS K.F., WANG L.Q., *Journal of Vacuum Science Technology*, 1998, **A16**, p.956-960.

[40] NALEWAJSKI R.F., KOSTER A.M., BREDOW T., JUG K., *Journal of Molecular Catalysis*, 1993, **82**, p.407-423.

[41] JONES P., HOCKEY J.A., *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 1971, **67**, p.2669-2685.

[42] HADJIIVANOV K.I., KLISSURSKI D.G., *Chemical Society Reviews*, 1996, p.61-69.

[43] NOSAKA A.Y., FUJIWARA T., YAGI H., AKUTSU H., NOSAKA Y., *Journal of Physical Chemistry*, 2004, **B108**, p.9121-9125.

[44] PERRON H., Thèse en cours de l'Université PARIS XI.

[45] RAMAMOORTHY M., VANDERBILT D., KING-SMITH R.D., *Physical Review,* 1994, **B49**, p.16721-16727.

[46] LINDAN P.J.D., HARRISON N.M., *Surface Science*, 2001, **479**, L375-L381.

[47] RUTLEY'S, « Elements of Mineralogy », 1988, ed. UNWIN HYMAN, 27th edition, London.

[48] PRIMET M., PICHAT P., MATHIEU M.V., *Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**, p.1216-1220.

[49] DIEBOLD U., *Surface Science Reports*, 2003, **48**, p.53-229.

[50] ONISHI H., IWASAWA Y., *Surface Science*, 1994, **313**, L783-L789.

[51] DIEBOLD U., LEHMAN J., MAHMOUD T., KUHN M., LEONARDELLI G., HEBENSTREIT W., SCHMID M., VARGA P., *Surface Science*, 1998, **411**, p.137-153.

[52] CHARLTON G., HOWES P.B., NICKLIN C.L., STEADMAN P., TAYLOR J.S.G., MURYN C.A., HARTE S.P., MERCER J., McGRATH R., NORMAN D., TURNER T.S., THORNTON G., *Physical Review Letters*, 1997, **78**, p.495-498.

[53] TERO R., FUKUI K., IWASAWA Y., *Journal of Physical Chemistry*, 2003, **B107**, p.3207-3214.

[54] WATSON B.A., BARTEAU M.A., *Chemistry of Materials*, 1994, **6**, p.771-779.

[55] UETSUKA H., SASAHARA A., ONISHI H., *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39**, p.3769-3772.

[56] SHKLOVER V., NAZEERUDDIN M.K., ZAKEERUDDIN S.M., BARBE C., KAY A., HAIBACH T., STEURER W., HERMANN R., NISSEN H.U., GRATZEL M., *Chemistry of Materials*, 1997, **9**, p.430-439.

[57] CONTESCU C., POPA V.T., SCHWARZ J.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **180**, p.149-161.

[58] LAZZERI M., VITTADINI A., SELLONI A., *Physical Review*, 2001, **B63**, 155409.

[59] LAZZERI M., VITTADINI A., SELLONI A., *Physical Review*, 2002, **B65**, 119901.

[60] HEBENSTREIT W., RUZYCKI N., HERMAN G.S., GAO Y., DIEBOLD U., *Physical Review*, 2000, **B62**, R16334-R16336.

[61] ONISHI H., ARUGA T., EGAWA C., IWASAWA Y., *Surface Science*, 1988, **199**, p.54-66.

[62] ONISHI H., ARUGA T., EGAWA C., IWASAWA Y., *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 1989, **85**, p.2597-2604.

[63] NERLOV J., GE Q., MOLLER P.J., *Surface Science*, 1996, **348**, p.28-38.

[64] NERLOV J., CHRISTENSEN S.V., WEICHEL S., PEDERSEN E.H., MOLLER P.J., *Surface Science*, 1997, **371**, p.321-336.

[65] CHEN D.A., BARTELT M.C., HWANG R.Q., McCARTY K.F., *Surface Science*, 2000, **450**, p.78-97.

[66] XU C., LAI X., ZAJAC G.W., GOODMAN D.W., *Physical Review*, 1997, **B56**, p.13464-13482.

[67] BREDOW T., PACCHIONI G., *Surface Science*, 1999, **426**, p.106-122.

[68] CAO P.L., ELLIS D.E., DRAVID V.P., *Journal of Materials Research*, 1999, **14**, p.3684-3689.

[69] DIEBOLD U., PAN J.M., MADEY T.E., *Surface Science*, 1995, **331-333**, p.845-854.

[70] DEN AUWER C., DROT R.,SIMONI E., CONRADSON S.D., GAILHANOU M., MUSTRE DE LEON J., *New Journal of Chemistry*, 2003, **27**, p.648-655.

[71] RINNERT E., 2004, Thèse de l'Université Henri POINCARE NANCY I.

[72] JACKSON P., PARFITT G., *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 1971, **67**, p.2469-2483.

[73] BOEHM H.P., *Journal of the Chemical Society: Faraday Discussions*, 1971, **52**, p.264-275.

[74] CONNOR P.A., DOBSON K.D., McQUILLAN A.J., *Langmuir*, 1999, **15**, p.2402-2408.

[75] KWOK R.W.M., "XPSpeak95 version 3.0", The Chinese University of Honk-Kong, 1997.

[76] HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **133**, p.91-104.

[77] BROWN I.D., ALTERMATT K.K., *Acta Crystallographica*, 1985, **B41**, p.244-247.

[78] BROWN I.D., *Chemical Society Reviews*, 1978, **7**, p.359.

[79] SCHWARZ J.A., DRISCOLL C.T., BAHNOT A.K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **97**, p.55-61.

[80] NOH J.S.,SCHWARZ J.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **130**, p.157-164.

[81] YOON R.H., SALMAN T., DONNAY G., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, **70**, p.483-493.

[82] PARFITT G.D., *Program Surface Membre Science II,* 1976, **11**, p.181-226.

[83] JAMES R.O., HEALY T.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, **40**, p.42-52.

[84] SPANOS N., GEORGIADOU I., LYCOURGHIOTIS A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, **172**, p.374-382.

[85] BERUBE Y.G., ONODA G.Y., DE BRUYN P.L., *Surface Science*, 1967, **7**, p.448-461.

[86] JOLIVET J-P., « De la solution à l'oxyde », 1994, InterEdition / CNRS, Paris.

[87] MARMIER N, 1994., Thèse de l'Université de REIMS.

[88] HAKEM N., 1995, Thèse de l'Université PARIS XI.

[89] DAVIS J.A., KENT D.B., "Reviews in Mineralogy", 1990, **23**, "Mineral-water interface geochemistry", ed. M.F. Hochella et A.F. White, Mineralogical Society of America, Washington D.C., p.177.

[90] "Handbook of Chemistry and Physics", 2003-2004, 84th edition,.ed. CRC PRESS, New York.

[91] HERBELIN A.L., WESTALL J.C., Rapport 96-01, 1996, Département de chimie, Université de l'Oregon, Corvallis, Oregon 97331.

[92] HAYES K.F., REDDEN G., ELA W., LECKIE J.O., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, **142**, p.448-469.

[93] GRENTHE I., FUGER J., KONINGS J.M., "Chemical thermodynamics of uranium", 1992, ed. Elsevier Science Publishers, New York.

[94] PASHALIDIS I., KIM J.I., ASHIDA T., GRENTHE I., *Radiochimica Acta*, 1995, **68**, p.99-104.

[95] NGUYEN-TRUNG C., PALMER D.A., BEGUN G.M., PEIFFERT C., MESMER R.E., *Journal of Solution Chemistry*, 2000, **29**, p.101-129.

[96] GUPTA A.R., VENKATARAMANI B., *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1988, **61**, p.1357-1362.

[97] DEN AUWER C., DROT R.,SIMONI E., CONRADSON S.D., GAILHANOU M., MUSTRE DE LEON J., *New Journal of Chemistry*, 2003, **27**, p.648-655.

[98] REICH T., MOLL H., ARNOLD T., DENECKE M.A., HENNIG C., GEIPEL G., BERNHARD G., NITSCHE H., ALLEN P.G., BUCHER J.J., EDELSTEIN N.M., SHUH D.K, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, **96**, p.237-243.

[99] DACHEUX N., AUPIAIS J., *Analytical Chemistry*, 1997, **69**, p.2275-2282.

[100] CELESTIN D., communication privée, 2000.

[101] MOULIN C., DECAMBOX P., MOULIN V., DECAILLON J.G., *Analytical Chemistry*, 1995, **67**, p.348-353.

[102] GLINKA Y.D., JARONIEC M., ROZENBAUM V.M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **194**, p.455-469.

[103] RUSTENHOLTZ A., BILLARD I., DUPLATRE G., LUTZENKIRCHEN K., SEMON L., *Radiochimica Acta*, 2001, **89**, p.83-89.

[104] ORDONEZ-REGIL E., DROT R., SIMONI E., EHRHARDT J.J., *Langmuir*, 2002, **18**, p.7977-7984.

[105] PINZARI F., ASCARELLI P., CAPPELLI E., GIORGI R., TURTU S., *Applied Surface Science*, 2000, **156**, p.1-8.

[106] MOULDER J.F., STICKLE W.F., SOBOL P.E., BOMBEN K.D., "Handbook of X-RAY Photoelectron Spectroscopy", 1995.

[107] ONG J.L., LUCAS L.C., RAIKAR G.N., GREGORY J.C., *Applied Surface Science*, 1993, **72**, p.7-13.

[108] LAUSMAA J., KASEMO B., *Applied Surface Science*, 1990, **44**, p.133-146.

[109] VEAL B.W., LAM D.J., "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", 1982, Ed.Keller, Berlin, p.176-210.

[110] ALLEN G.C., HOLMES N.R., *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions*, 1987, p.3009-3015.

[111] BERA S., SALI S.K., SAMPATH S., NARASIMHAN S.V., VENUGOPAL V., *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **255**, p.26-33.

[112] ZHANG Z., FENTER P., CHENG L., STURCHIO N.C., BEDZYK M.J., PREDOTA M. BANDURA A., KUBICKI J.D., LVOV S.N., CUMMINGS P.T., CHIALVO A.A., RIDLEY M.K., BENEZETH P.,

ANOVITZ L., PALMER D.A., MACHESKY M.L., WESOLOWSKI D.J., *Langmuir*, 2004, **20**, p.4954-4969.

[113] SAIED S.O., SULLIVAN J.L., CHOUDHURY T., PEARCE C.G., *Vacuum*, 1988, **38**, p.917-922.

[114] MAYER J.T., DIEBOLD U., MADEY T.E., GARFUNKEL E., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, **73**, p.1-11.

[115] SHULTZ A.N., HETHERINGTON III W.M., BAER D.R., WANG L.Q., ENGELHARD M.H., *Surface Science*, 1997, **392**, p.1-7.

[116] SHULTZ A.N., JANG W., HETHERINGTON III W.M., BAER D.R., WANG L.Q., ENGELHARD M.H., *Surface Science*, 1995, **339**, p.114-124.

[117] VRILLET G., LEE S.K., McSTAY D., ROBERTSON P.K.J., *Applied Surface Science*, 2004, **222**, p.33-42.

[118] KOBAYASHI E., MIZUTANI G., USHIODA S., *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**, p.7250-7256.

[119] SCOFIELD J., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, **8**, p.129.

[120] RINNERT E., 2004, Thèse de l'Université Henri POINCARE NANCY I.

[121] SHEN Y. R., *The principle of non-linear optics,* 1992, Wiley, New York.

[122] FRANKEN P.A., HILL A.E., PETERS C.W., WEINREICH G., *Physic Review Letters*, 1961, **7**, p.118.

[123] BREVET P.F., *Surface Second harmonic generation,* 1997, Cahiers de Chimie, Presse polytechniques et universitaires romandes.