



**HAL**  
open science

# Reactivity of nanoparticles at charged interfaces: Electronic transfer in colloidal suspension and electrokinetic phenomena at the nanometric scale.

Ivan T. Lucas

► **To cite this version:**

Ivan T. Lucas. Reactivity of nanoparticles at charged interfaces: Electronic transfer in colloidal suspension and electrokinetic phenomena at the nanometric scale.. Other. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. English. NNT: . tel-00200446

**HAL Id: tel-00200446**

**<https://theses.hal.science/tel-00200446>**

Submitted on 20 Dec 2007

**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.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité:

Chimie Physique et Chimie Analytique

présentée par

Ivan LUCAS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse:

**Réactivité de nanoparticules  
aux interfaces chargées:  
*Phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique  
Transfert électronique en milieu colloïdal***

Date de soutenance: 28 septembre 2007

devant le jury composé de:

M. FOISSY Alain .....*Rapporteur*  
M. THOMAS Fabien .....*Rapporteur*  
Mme PAGNOUX Cécile .....*Examineur*  
M. LACROIX Jean-Christophe .....*Examineur*  
M. AIRIAU Marc .....*Examineur*  
M. DEVILLIERS Didier .....*Examineur*  
M. TURQ Pierre .....*Directeur de thèse*



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé principalement au Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) de l'université Pierre et Marie CURIE, sous la direction de Pierre TURQ. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli au laboratoire dont il était alors le directeur, pour m'avoir accordé sa confiance et s'être soucié très tôt de l'après thèse. Je souhaite également remercier chaleureusement Valérie Cabuil notre directrice qui a permis que ce travail se déroule dans les meilleures conditions.*

*Je suis très honoré que Fabien Thomas et Alain Foissy aient accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteur malgré leur occupations, je les en remercie vivement.*

*Je tiens également à témoigner ma gratitude à Cécile Pagnoux, Marc Airiau, Jean-Christophe Lacroix, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce manuscrit. Je remercie en particulier Didier Devilliers d'avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir soutenu depuis le DEA jusqu'à la fin de la thèse.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux trois personnes qui ont encadré tour à tour ce travail pendant ces trois dernières années, elles ont permis son aboutissement tout en me laissant une grande autonomie:*

*- tout d'abord Emmanuelle Dubois pour m'avoir initié avec rigueur mais toujours dans la bonne humeur à la chimie des ferrofluides, pour avoir consacré beaucoup de son temps à "deshadokiser" ma pensée et corriger ma prose, parallèlement à ses nombreux "combats" de tous les jours.*

*- ensuite Serge Durand-Vidal pour m'avoir initié à l'instrumentation sur les particules nanométriques et aux aspects théoriques de ce travail, pour m'avoir très vite accordé sa confiance, et toujours avoir eu le souci de valoriser mon travail et mes résultats. Je lui pardonne donc de m'avoir fait don de son ordinateur "marabouté".*

*- enfin Jean Chevalet, notre "géotrouvetout", compagnon du soir et des week-ends, pour avoir résolu de nombreux problèmes d'ordre scientifique et technique et pour m'avoir fait profiter pleinement au passage de sa connaissance des sciences et du monde en général au cours de nos nombreuses discussions souvent tardives.*

*En raison de la diversité de ce travail, la réalisation pratique a été l'occasion de collaborations multiples avec diverses équipes du laboratoire et de l'extérieur. De par leur contribution à la réussite de ce travail mais aussi de par leur accueil chaleureux et leur soutien je tiens à exprimer ma gratitude à:*

*- l'équipe Liquide Ionique, pour sa contribution aux aspects théoriques de ce travail mais également pour sa bonne humeur, ses éclats de voix et son agitation de tous les jours. Merci donc à Marie, Virginie, Christian, Jean-François, Olivier, à mes collègues thésards, ex-thésards ou exténués, Vincent, Benjamin, Mathieu, Olivier, et particulièrement à mes voisins de bureaux complices de tous les jours Guillaume, Pascal et Katy.*

*- l'équipe Colloïdes Inorganiques et en particulier à Delphine Talbot dont la disponibilité à raviver "la flamme" pour le "Bûcheron Norvégien"(moi-même) au gré de ses désirs n'a jamais été entamée, cela malgré la froideur apparente du bonhomme. Merci également à Jean-Michel et Agnès pour leur participation aux "discussions" sur la charge.*

- Claudine Filiâtre et François Membrey pour leur sympathie, leur intérêt et leur investissement dans mes travaux, mais également pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et initié à la réflectométrie.
- Suzanne Joiret dont la disponibilité et l'opiniâtreté ont contribué au succès des expériences de spectroscopie Raman.
- Alex Campos pour le soleil qu'il a amené au laboratoire et pour sa contribution au travail sur la détermination de la charge structurale. Je remercie aussi ses encadrants au Brésil Jérôme Depeyrot et Francisco Tourinho ainsi que Régine Perzynski qui est à l'origine de la collaboration avec l'université de Brasilia.

*Je souhaite également vivement remercier toutes les personnes du labo qui ont contribué indirectement à la réussite de ce travail, je pense à François Dardoize pour ses conseils éclairés et pour les quelques minutes passées quotidiennement à malmener ensemble les institutions, Lise qui dans l'urgence m'a sauvé plusieurs fois la mise depuis son sous-marin, Brigitte Carrez pour sa gentillesse et sa rigueur administrative, Brigitte Pla pour ses attentions particulières à mon égard et sa fraîcheur, Patrick pour son sens original du bricolage et son acolyte Laurent qui porte si bien la blouse. Merci également à Mr Groult (tant pis si je me trompe!) pour son aide dans la recherche de post-doc et à Augusta qui a su me donner dès potron-minet le moral pour la journée ces derniers mois.*

*Je tiens à témoigner ma sympathie aux collègues des services d'enseignement de la thermochimie, et du service de préparation au CAPES qui m'ont tout de suite intégré à leur équipe pédagogique et m'ont laissé un très bon souvenir de cette expérience d'enseignement, me permettant pour quelques heures de m'évader du laboratoire.*

*Je tiens enfin à remercier mes proches et amis que la science m'a contraint de négliger ces derniers temps, mes parents tout d'abord qui par leur soutien sans faille m'ont permis d'arriver là où je suis, sans jamais interférer dans mes choix, je leur dédie ce travail, Anne-Claire ma "nanoparticule" qui m'a toujours soutenu et qui a enchanté ces deux dernières années pourtant difficiles, les "colloc" de ces dernières années passées sur Paris pour les nombreuses fêtes et sorties nocturnes, les amis de l'université, Fred, Francis, Yann qui ont veillé à mon "épanouissement personnel" et avec qui j'ai pu parfaire ma culture de l'est lors de séjours épiques, Audrey le rayon de soleil du cinquième étage avec qui j'ai partagé de nombreux moments de complicité au laboratoire et enfin les Louvernéens toujours là quand je rentre au pays.*

*Merci à tous.*

*Ivan*

# Sommaire

<b>CHAPITRE 1 PRESENTATION .....</b>	<b>13</b>
1.1. GENERALITES .....	13
1.1.1. <i>Généralités sur les suspensions colloïdales</i> .....	13
1.1.2. <i>Les ferrofluides : un exemple de suspension colloïdale.</i> .....	13
1.1.3. <i>Les ferrofluides : un exemple de liquide magnétique.</i> .....	14
1.1.4. <i>Liquides magnétiques conducteurs à base de ferrofluides.</i> .....	14
1.2. PROBLEMATIQUE ET PREREQUIS .....	16
1.2.1. <i>Introduction</i> .....	16
1.2.2. <i>Nanoobjets chargés comme espèces électroactives ?</i> .....	16
1.2.3. <i>Description de l'interface chargée électrode solution</i> .....	17
1.2.4. <i>Description de l'interface chargée particule/solution</i> .....	20
1.2.5. <i>Interactions de doubles couches</i> .....	24
1.3. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGÉES : ETAT DE L'ART, METHODES EXPERIMENTALES.....	25
1.3.1. <i>Description de l'interface particule chargée/solution</i> .....	25
1.3.2. <i>Approche de nanoparticules chargées vis-à-vis de substrats chargés.</i> .....	33
1.3.3. <i>Transfert de charge particule / électrode</i> .....	49
1.4. CONCLUSION .....	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	59
<b>CHAPITRE 2 DESCRIPTION DE L'INTERFACE CHARGÉE PARTICULE COLLOÏDALE / ELECTROLYTE .....</b>	<b>65</b>
2.1. INTRODUCTION .....	65
2.2. DENSITÉ SURFACIQUE DE CHARGE DE NANOPARTICULES DE MAGHEMITE: RÔLE DE L'ELECTROSTATIQUE DANS L'ÉCHANGE DE PROTONS. ....	67
2.3. LIEN ENTRE LA CHARGE EFFECTIVE, LA CHARGE STRUCTURALE ET LE POTENTIEL ZETA DE PARTICULES DE MAGHEMITE: APPROCHE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE .....	91
2.4. CONCLUSION .....	105
<b>CHAPITRE 3 REACTIVITE AUX INTERFACES CHARGÉES.....</b>	<b>109</b>
3.1. INTRODUCTION .....	109
3.2. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGÉES: 1- APPROCHE.....	111
3.3. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGÉES: 2-TRANSFORMATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	131
<b>CONCLUSIONS- PERSPECTIVES.....</b>	<b>153</b>
<b>INDEX.....</b>	<b>155</b>
<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>157</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>161</b>



## Introduction générale

Ce travail de thèse effectué au laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) porte sur la réactivité de nanoparticules colloïdales. Il se situe à l'interface de plusieurs thématiques abordées au laboratoire au sein de différents groupes: un groupe colloïdes inorganiques pour l'aspect synthèse colloïdale (les ferrofluides), un groupe liquides ioniques pour les outils théoriques permettant de décrire les propriétés des particules et de leur atmosphère ionique et un groupe électrochimie pour la réactivité.

Dans les années quatre vingt, le groupe colloïdes inorganiques s'est spécialisé dans la synthèse de fluides magnétiques à base de nanoparticules colloïdales d'oxyde de fer dispersées dans un solvant: les ferrofluides. Une des synthèses initiée par R. Massart<sup>1</sup> permet d'obtenir des particules directement dispersables en milieu aqueux. Dans ce cas, aux valeurs de pH extrêmes, la stabilité colloïdale est assurée par des répulsions électrostatiques entre particules qui sont inhérentes à la présence de charges à leur surface.

Ces ferrofluides trouvent de nombreuses applications dont voici une liste non exhaustive :

- Dans l'industrie, ils constituent des joints étanches autour de systèmes rotatifs (disques durs), ou des systèmes amortisseurs dissipateurs de chaleur et dans les haut-parleurs<sup>2</sup>. Intégrés ou associés à d'autres matériaux ils peuvent en modifier les propriétés mécaniques ou bien leur conférer des propriétés magnétiques (polymère, liquide magnétique conducteur).
- La fonctionnalisation des particules a permis de les rendre biocompatibles en les dispersant aux valeurs de pH intermédiaires, ouvrant ainsi la voie aux applications biomédicales<sup>3</sup>. En effet leurs propriétés magnétiques sont mises à profit pour véhiculer par exemple des principes actifs sous champ magnétique dans l'organisme, permettant ainsi une action localisée et non systémique comme la plupart des médicaments. Si la principale application demeure leur utilisation comme agent de contraste en imagerie médicale (IRM), elles commencent également à être utilisées dans le traitement du cancer par hyperthermie<sup>4,5</sup>. Cette méthode consiste à échauffer le cytosol de cellules malignes ayant au préalable internalisé les particules magnétiques (endocytose par reconnaissance spécifique) et ainsi provoquer leur mort. L'échauffement du cytosol est induit par le mouvement des particules soumises à un champ magnétique alternatif.
- Ces ferrofluides trouvent également des applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux<sup>6</sup>. Récemment ces particules ont été intégrées dans des structures de tailles plus importantes (particules millimétriques) constituées d'une matrice polymérique (alginate) au sein de laquelle sont retenus des récepteurs des composés polluants présents dans les effluents (radionucléides, métaux lourds). Sous l'action d'un champ magnétique, les particules d'alginate ayant piégé les polluants sont séparées des eaux à traiter.

Récemment, E. Dubois et J. Chevalet ont mis au point un liquide magnétique conducteur (Smart-fluid®<sup>1</sup>) par réduction électrochimique de nanoparticules colloïdales d'oxyde de fer sur une électrode de mercure. Si l'électrochimie des solutions ioniques est bien décrite, le processus de transformation électrochimique de si gros objets, de surcroît chargés, a été peu étudié et soulève de nombreuses interrogations, notamment l'influence des répulsions électrostatiques dans l'approche de particules chargées de l'électrode elle-même chargée.

L'objet de ce travail est d'étudier la réactivité de ces nanoparticules chargées aux électrodes; cela passe par la compréhension de l'approche des particules vis-à-vis de surfaces chargées (l'électrode) et également de leur transformation électrochimique. En amont de cette étude, un travail important a dû être mené pour caractériser l'état de charge des particules que nous

---

<sup>1</sup>[www.smart-fluids.com](http://www.smart-fluids.com)



utilisons. En effet, si la synthèse des particules est bien maîtrisée depuis des années, les propriétés de charge des particules sont en revanche moins bien connues. La particule chargée en solution est entourée par une atmosphère ionique constituée de cations et d'anions hydratés. La présence d'interactions électrostatiques induit une organisation de l'atmosphère ionique autour de la particule avec notamment la condensation d'une partie des contre ions de charge opposée à la particule: c'est la double couche électrique. La charge résultante après condensation est appelée la charge effective, c'est la charge mise en jeu dans les phénomènes électrocinétiques, c'est-à-dire le mouvement d'une particule chargée sous l'action d'un champ de force extérieur. C'est également la charge impliquée dans les interactions électrostatiques entre particules. La charge effective dépend de l'importance de la charge structurale de la particule, mais également de la concentration et de la nature des ions en solution. L'étude des propriétés de la double couche électrique des particules (variation de la charge effective en fonction des conditions expérimentales) est nécessaire pour pouvoir ensuite aborder la réactivité des particules, au voisinage de surfaces chargées.

Nous avons choisi d'organiser ce travail en trois chapitres principaux: un premier présente les outils utilisés, le deuxième traite de la variation de la charge des particules en fonction des conditions expérimentales, et le dernier chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des particules à différentes électrodes. Une description détaillée des trois chapitres est donnée dans la suite. Nous avons choisi de rédiger les chapitres 2 et 3 constituant le corps de l'étude en anglais sous forme d'articles. Certains sont acceptés (§2.2<sup>7,8</sup>), d'autres sont soumis pour être publiés (§3.2<sup>9</sup>, §3.3<sup>10</sup>) un dernier est en voie de finalisation (§2.3<sup>11</sup>).

### **Chapitre 1**

Nous commençons l'exposé par la description de la problématique ayant donné naissance à ce travail, et par le positionnement du sujet dans un cadre d'étude plus général. Nous présentons ensuite les outils théoriques nécessaires à la compréhension de l'exposé, notamment la notion d'interface chargée. La référence aux travaux déjà existants sur d'autres systèmes que le nôtre nous permet d'orienter le choix des outils expérimentaux adaptés à notre étude, tels que : la microscopie à champ proche, la réflectométrie, les techniques électrocinétiques (zétamétrie, conductivité), les techniques électrochimiques et la spectroscopie Raman. Un descriptif de ces techniques est donné en fin de ce premier chapitre.

### **Chapitre 2**

Le deuxième chapitre traite des propriétés de la double couche des particules. Nous discutons dans un premier article de la détermination expérimentale de la charge structurale des particules par titration potention-conductimétrique. La Zétamétrie est également utilisée dans cette partie comme aide à l'interprétation des courbes de titration. Nous proposons à la fin de ce premier article une description théorique du processus de charge et décharge de la particule en fonction du pH du milieu en corrélant la variation de charge structurale à une variation de potentiel depuis la surface de la particule jusqu'au plan de condensation des contre ions décrite dans le chapitre 1.

L'objet du deuxième article est de faire le lien entre la charge structurale, la charge effective et le potentiel Zêta pour décrire au mieux la double couche électrique des particules et ainsi accéder aux propriétés de stabilité des suspensions colloïdales. Pour cela nous interprétons les résultats expérimentaux de conductivité haute précision et la zétamétrie à l'aide d'outils théoriques adaptés (théorie du transport-MSA, formalisme de Poisson Boltzmann, simulation Monte-Carlo).

### Chapitre 3

Une fois la charge des particules bien décrite, nous pouvons dans ce troisième chapitre aborder la réactivité proprement dite des particules. Un premier article décrit l'approche des nanoparticules d'oxyde de fer vis-à-vis de différents substrats conducteurs ou non, en utilisant la Microscopie à Force Atomique (AFM), la réflectométrie laser et une méthode originale mettant à profit les propriétés de transformation électrochimique des particules. L'intérêt de ce chapitre réside dans la compréhension des différents types d'interactions mis en jeu dans le processus d'approche et d'adsorption sur des surfaces chargées, de nanoparticules entourées de leur double couche. La connaissance des contributions respectives de ces interactions ainsi que des facteurs influençant leur amplitude permet d'envisager l'adsorption contrôlée des particules ainsi que leur utilisation éventuelle comme sonde de l'état de charge d'une surface.

Un quatrième article utilise ces résultats pour aborder la transformation électrochimique des particules une fois à l'électrode. L'AFM et la spectroscopie Raman corrélées aux techniques électrochimiques permettent l'étude en détails des transformations des particules sur substrat solide: l'AFM permet d'évaluer les modifications en taille des produits de transformations des particules et la spectroscopie Raman permet d'en déterminer la nature chimique. En plus de l'intérêt évident lié à la connaissance de l'électrochimie en milieu colloïdal encore peu étudiée jusqu'à présent, l'idée de ce travail est de savoir si les particules conservent leurs propriétés de taille une fois transformées électrochimiquement, c'est-à-dire si elles peuvent être utilisées comme « nanoréacteurs ». Ces propriétés sont en effet recherchées dans l'élaboration du liquide magnétique conducteur précédemment cité. L'étude sur substrat solide permet de définir les conditions expérimentales dans lesquelles les particules approchent de l'électrode et présentent ces propriétés de nanoréacteur, ces résultats sont utilisés pour décider des conditions idéales de synthèse du liquide magnétique. Des mesures de magnétisme (SQUID) réalisées sur ce matériau permettent de valider les résultats précédemment obtenus.

#### Annexes

En annexe sont présentés, un index des abréviations et symboles utilisés dans ce travail, une table des figures apparaissant dans les différents chapitres ainsi que deux articles scientifiques: le premier est déjà publié et traite de la charge effective de systèmes micellaires<sup>12</sup>. Il a servi de base de réflexion à la détermination de la charge effective des particules d'oxyde de fer. Dans cet article, la théorie MSA-transport utilisée au chapitre 2.3 pour traiter les mesures de conductivité est expliquée en détails. Un deuxième article<sup>8</sup> directement lié à ce travail est destiné aux actes de la conférence internationale sur les liquides magnétiques (ICMF11, Slovaquie 07/2007). Cet article s'adressant à un public de physicien et chimiste spécialiste du magnétisme reprend de façon plus concise les travaux sur la détermination de la charge des particules magnétiques présentés au chapitre 2.2.

## Références

---

- (1) R. Massart, C.R. Acad. Sci., Ser. C **291**, 1 (1980); *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media* IEEE Trans. Magn. 17 **1981**, 1247.
- (2) Rosenweig, R., ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge **1985**.
- (3) Bacri, J. C.; Cabuil, V.; Massart, R.; Perszynski, R.; Salin, D.; Pons, J. N.; Roger, J.; "*Biophysical effects of steady magnetic fields*", Springer Verlag Berlin, 59 **1986**.
- (4) Roger, J.; Pons, J. N.; Massart, R.; Halbreich, A.; Bacri, J. C.; *Some medical applications of ferrofluids*, Eur. Phys. J. AP, 5, **1999**, 321.
- (5) Halbreich, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; Da Silva, M. F.; Bacri, J. C.; in The MML series, R. Arshady ed, citus book (London), Vol 3, chap. Fonctionnal ferrofluids for biomedical applications, p. 1461, **2001**.
- (6) Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Cote G., *Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant* Water research, 40(9), **2006**, 1848-56.
- (7) Lucas, I. T.; Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Turq, P., *Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange*. J. Phys. Chem. B, **2007**: accepted
- (8) Lucas, I.T.; Campos, A.F.C.; Durand-Vidal, S.; Tourinho, F.A.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *Stability of ferrofluids: bare and  $\zeta$ -potential evolution with pH*, submitted to J. Phys Cond. Mat. **2007**.
- (9) Lucas, I.T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal S.; *Reactivity of nanocolloidal particles  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the charge interfaces: I- Deposition*: submitted to Phys Chem Chem Phys **2007**
- (10) Lucas, I.T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal, S.; Joiret, S.; *Reactivity of nanocolloidal particles  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the charge interfaces: II- Electrochemical conversions*: submitted to Phys Chem Chem Phys **2007**
- (11) Lucas, I.T.; Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Roger, G.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Dufrêche, J.-F.; Bernard, O.; Meriguet, G.; Turq, P.; *Effective charge in colloidal suspensions: example of maghemite nanoparticles*. in preparation
- (12) Jardat, M.; Dahirel, V.; Durand-Vidal, S.; Lucas, I.; Bernard, O.; Turq, P.; *Effective charges of micellar species obtained from Brownian dynamics simulations and from an analytical theory*: Mol.Phys., 104, **2006**, 3667.

# **Chapitre 1**

## **Présentation**

<b>CHAPITRE 1 PRESENTATION</b>	<b>13</b>
1.1. GENERALITES	13
<b>1.1.1. Généralités sur les suspensions colloïdales</b>	<b>13</b>
<b>1.1.2. Les ferrofluides : un exemple de suspension colloïdale.</b>	<b>13</b>
<b>1.1.3. Les ferrofluides : un exemple de liquide magnétique.</b>	<b>14</b>
<b>1.1.4. Liquides magnétiques conducteurs à base de ferrofluides.</b>	<b>14</b>
1.2. PROBLEMATIQUE ET PREREQUIS	16
<b>1.2.1. Introduction</b>	<b>16</b>
<b>1.2.2. Nanoobjets chargés comme espèces électroactives ?</b>	<b>16</b>
Notion d'espèce électroactive	16
Différence ion/particule	17
<b>1.2.3. Description de l'interface chargée électrode solution</b>	<b>17</b>
Notion de double couche électrochimique	17
Notion de couche électrique diffuse	19
<b>1.2.4. Description de l'interface chargée particule/solution</b>	<b>20</b>
Notion de charge structurale	20
La double couche électrique des particules colloïdales	20
a- Notion de charge effective	21
<i>Méthodes électrocinétiques</i>	21
<i>Effets de relaxation et interactions hydrodynamiques</i>	22
b- Notion de potentiel Zêta	22
<b>1.2.5. Interactions de doubles couches</b>	<b>24</b>
1.3. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGÉES : ETAT DE L'ART, METHODES EXPERIMENTALES.	25
<b>1.3.1. Description de l'interface particule chargée/solution</b>	<b>25</b>
Titrations potentiono-conductimétriques	26
Conductivité haute précision	28
<i>Principe</i>	28
<i>Démarche expérimentale</i>	28
<i>Mise en évidence de la contribution des colloïdes à la conductivité: cas idéal.</i>	29
<i>Corrections à l'idéalité</i>	30
Zétamétrie optique et acoustique	31
<i>L'électrophorèse et le phénomène d'électro-osmose</i>	31
<i>La zétamétrie laser</i>	31
<i>L'acoustophorèse</i>	32

<b>1.3.2. Approche de nanoparticules chargées vis-à-vis de substrats chargés.</b>	<b>33</b>
Lien entre la taille des objets étudiés et l'instrumentation	34
Nature et propriétés des substrats	34
<i>Rugosité des substrats</i>	34
<i>Charge des substrats</i>	35
Conditions hydrodynamiques- Instrumentation	35
Approche des particules vis-à-vis de substrats chargés	36
a- Régime d'adsorption linéaire: Cinétique de dépôt initiale	37
b- Régime d'adsorption non linéaire: temps longs	37
<i>Effet de blocage de la surface</i>	37
<i>Effet de sel (force ionique)</i>	38
Choix et description des outils pour étudier les dépôts	40
a- La microscopie à champ proche: l'AFM	40
<i>Principe</i>	40
<i>Imagerie</i>	42
<i>Air ou liquide?</i>	43
<i>Analyse et comptage</i>	44
b- Réflectométrie laser	44
<i>Principe</i>	45
<i>Mesure du recouvrement <math>\theta</math></i>	46
<i>Choix des substrats</i>	47
<i>Appareillage</i>	48
<b>1.3.3. Transfert de charge particule / électrode</b>	<b>49</b>
Travaux relatifs à l'électrochimie en milieu colloïdal	49
<i>Sans transfert électronique</i>	49
<i>Avec transfert électronique</i>	50
<i>Cas des particules de maghémite sur mercure</i>	50
Cas des particules de maghémite sur substrats solides	51
<i>Carbone vitreux et HOPG</i>	51
<i>Substrats d'or obtenus par réplique sur mica</i>	52
Etude des transformations électrochimiques	54
a- Méthodes électroanalytiques	54
b- Spectroscopie Raman	55
<i>Principe</i>	55
<i>Dispositif expérimental</i>	55
<i>Exaltation de la diffusion Raman: effet SERS</i>	56
<i>Etude des transformations électrochimiques</i>	57
1.4. CONCLUSION	57
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>59</b>

# Chapitre 1 Présentation

## 1.1. Généralités

### 1.1.1. Généralités sur les suspensions colloïdales

Les systèmes colloïdaux peuvent être définis du point de vue microscopique comme la mise en contact de deux phases immiscibles. Dans des conditions normales ces deux phases ne se mélangeront donc pas. Cependant il est possible d'obtenir une miscibilité apparente (du point de vue macroscopique) en dispersant des grains très fins appartenant à l'une des deux phases dans l'autre via par exemple une action mécanique extérieure. Ce peut-être le cas de micro bulles d'air dispersées dans un solide (mousse), de micro gouttes de liquide dispersées dans un solide (émulsion solide), de microgouttelettes d'huile dans l'eau (émulsion) ou de particules solides dispersées dans un liquide porteur (suspensions colloïdales).

La dispersion de grains très fins d'une phase immiscible dans l'autre (liquide porteur) donne lieu à une surface de contact très élevée entre les deux phases qui du point de vue énergétique est très coûteuse ( $dE = \gamma ds$  avec  $\gamma$  la tension superficielle). Cette énergie sera donc d'autant plus grande que les objets dispersés seront petits. Les deux phases en contact se séparent spontanément pour abaisser l'énergie du système (démixtion). Les grains initialement dispersés se réunissent d'abord et s'agrègent (coalescence) pour former des grains plus gros qui vont eux-mêmes progressivement s'associer pour reconstituer la phase initiale.

L'association des grains dispersés se fera plus ou moins rapidement en fonction de leur taille, de la viscosité du milieu, des interactions entre les deux phases et pourra être retardée par la présence d'élément stabilisant dans le milieu. Dans le cas de suspensions colloïdales, des répulsions entre les grains assurent la stabilisation. Ces répulsions dans le cas d'un liquide porteur polaire sont essentiellement de nature électrostatique et sont assurées par des charges à la surface des particules (colloïde chargé). Dans le cas de liquides porteurs non polaires, ces répulsions sont généralement de nature stérique et sont alors assurées par des molécules hydrophobes adsorbées à la surface de la particule (tensioactif ou polymère).

Les suspensions colloïdales peuvent être décrites simplement comme l'association de particules vues comme les molécules d'un gaz et d'un liquide porteur considéré comme un milieu continu et seulement caractérisé par ses propriétés macroscopiques (constante diélectrique, densité, viscosité dans le modèle du continuum). La suspension colloïdale est donc assimilée à un « gaz de particules » interagissant entre elles via des forces attractives à courtes portées, dont les forces de van der Waals font partie, et des forces répulsives de portées variables dont la nature sera fonction du système étudié. L'ensemble des interactions conduit à un potentiel d'interaction effectif entre les particules comparable au potentiel de Lennard-Jones.

### 1.1.2. Les ferrofluides : un exemple de suspension colloïdale.

Les ferrofluides sont des suspensions colloïdales constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant aqueux ou organique. Notre étude se limitera ici aux ferrofluides ioniques (colloïde chargé) qui sont des dispersions de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition (Fe, Co, Ni) en milieu aqueux ( $d_{\text{particule}} \approx 5 \text{ g cm}^{-3} > d_{\text{eau}}$ ).

Leur petite taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres retarde la sédimentation (énergie thermique  $k_B T$  supérieure à l'énergie liée aux forces gravitationnelles) mais il est indispensable d'introduire des répulsions électrostatiques entre les particules afin d'éviter l'agrégation irréversible sous l'effet des attractions de van der Waals. Les répulsions sont contrôlées par le nombre de charges portées par les particules et peuvent être dues à l'ionisation ou la dissociation de groupes de surface, ou encore résulter de l'adsorption d'ions à la surface des particules. Dans le cas des particules d'oxyde de fer, la charge est inhérente soit à des réactions de type acido-basique à la surface de la particule, soit à l'adsorption d'espèces elles mêmes chargées. Cette charge sera donc fonction de la concentration en ions  $H^+$  libres lorsque la charge est contrôlée par le pH ou de la concentration d'espèces adsorbantes lorsque la charge est contrôlée par un phénomène d'adsorption.

### **1.1.3. Les ferrofluides : un exemple de liquide magnétique.**

Les ferrofluides sont des suspensions colloïdales particulières, car constituées de nanoparticules ferrimagnétiques<sup>1</sup>. Chaque particule est un monodomaine magnétique c'est-à-dire un petit aimant permanent et des interactions dipolaires magnétiques entre les grains s'ajoutent aux interactions classiques. Les ferrofluides présentent par conséquent des comportements spécifiques en présence d'un champ magnétique. Ce sont en effet des liquides susceptibles de se déplacer ou de se déformer sous l'action d'une force magnétique. Ils appartiennent à une classe plus grande dite de liquides magnétiques.

Les propriétés originales des liquides magnétiques ont été mises à profit depuis les années soixante par le monde industriel et utilisées dans de nombreuses applications<sup>1</sup> (telles que les systèmes de joints, les paliers à vide ou les bobines de haut-parleurs). Ces liquides magnétiques font aussi l'objet de recherches plus fondamentales dans des domaines aussi variés que le magnétisme, la biophysique ou la thermodynamique<sup>2</sup>.

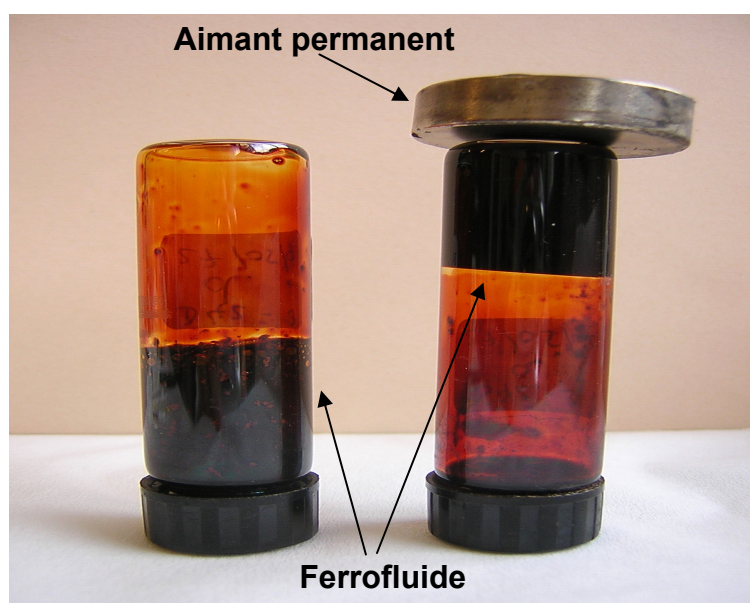
Les premiers liquides magnétiques ont été fabriqués par broyage prolongé (plusieurs semaines) d'un matériau magnétique en présence de tensioactif, matériau qui étaient ensuite dispersé dans une huile. Un procédé plus élaboré a été mis au point par R. Massart en 1980<sup>3</sup> : il s'agit d'une synthèse chimique de nanoparticules magnétiques, qui présentent la spécificité appréciable d'être dispersables immédiatement dans l'eau sans adjonction de tensioactif (Figure 1).

### **1.1.4. Liquides magnétiques conducteurs à base de ferrofluides.**

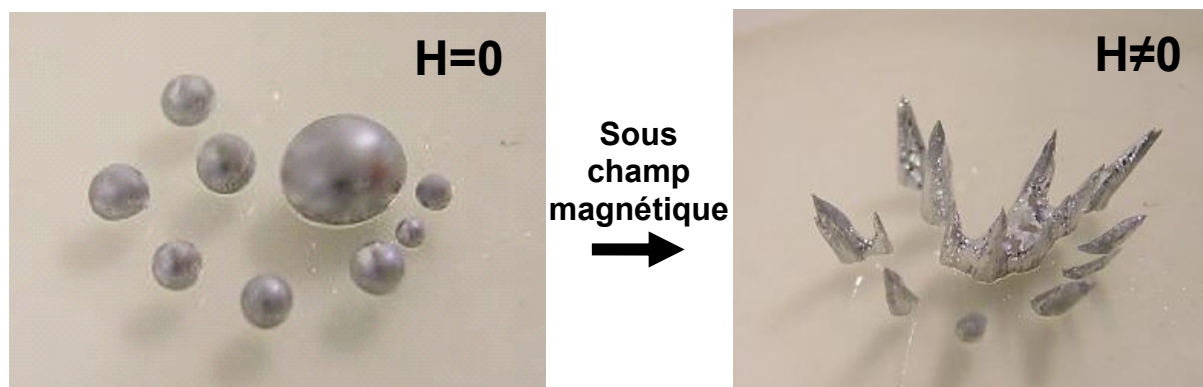
Depuis le début des années soixante, des travaux de recherche visant à mettre au point un fluide qui soit à la fois magnétique et conducteur à température ambiante sont basés sur la possible association de métal magnétique (fer, cobalt..) et de métal liquide à température ambiante (mercure, gallium).

De tels liquides sont intéressants notamment du point de vue fondamental pour modéliser le noyau terrestre et comprendre l'origine du champ magnétique terrestre (génération de champs magnétiques dans un liquide magnétique conducteur en mouvement appelé effet dynamo<sup>4,2</sup>). Ils peuvent présenter également de nombreuses applications industrielles de par leur propriété d'échange de chaleur (fluide caloporteur) inhérente à leur caractère métallique. Leur caractère magnétique permet de les mettre en circulation sans contraintes mécaniques pour refroidir des systèmes haute puissance générant de la chaleur par effet joule (microélectronique, laser haute puissance...).

Jusque dans les années 1990, la plupart de ces préparations étaient basées sur la réduction électrochimique d'ions ferreux ( $\text{Fe(II)}$ ) en fer métallique sur électrode de mercure<sup>5,6,7,8</sup>. Cependant ce protocole faisait apparaître quelques problèmes et limitations tels que la formation d'hydrogène à l'électrode inhérente aux conditions de pH imposées ainsi que la formation de gros agrégats de fer en particulier sous champ magnétique. Plus récemment R. Rosensweig a suggéré de changer la nature des solutions électrolysées en utilisant un ferrofluide aqueux à la place des espèces ioniques. Ceci afin de pouvoir mieux contrôler la taille et la forme du matériau réduit si toutefois les nanoparticules se comportent comme des nanoréacteurs. A partir de ces considérations Dubois et Chevalet<sup>9</sup> ont préparé un tel matériau (ferrofluide conducteur) en dispersant des nanoparticules magnétiques de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dans le mercure et le gallium par voie électrochimique (Figure 2).



**Figure 1:** Suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de fer magnétique (maghémite :  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dite ferrofluide, et son comportement sous champ magnétique.



**Figure 2:** Liquide magnétique conducteur obtenu par réduction de ferrofluide sur électrode de mercure et son comportement sous champ magnétique.



## 1.2. Problématique et prérequis

### 1.2.1. Introduction

La réduction de nanoparticules d'oxyde de fer colloïdales sur mercure constitue un procédé non conventionnel en électrochimie de par notamment la taille des objets mis en jeu. De si gros objets ont fait l'objet de seulement quelques travaux<sup>10,11,12,13</sup>. Dubois et coll<sup>14</sup> ont mis en évidence un comportement de ces particules différent de celui de ions à l'interface mercure/électrolyte. En effet un phénomène d'accumulation des particules à l'électrode dépendant du potentiel a été observé. De plus un échelon de potentiel appliqué à l'électrode donne lieu à une décroissance en courant ne suivant pas celle prédite par l'équation de Cottrell<sup>15</sup>. Celle-ci décrit la décroissance en courant liée à l'appauvrissement de la couche de diffusion des ions sur l'électrode ( $i$  proportionnel à  $1/\sqrt{t}$ ). Enfin, le courant de réduction des nanoparticules formées d'un ensemble de 10000 atomes de fer est inférieur au courant de réduction obtenu avec une concentration en ion équivalente.

A la vue de ces résultats, on peut penser qu'il existe une électrochimie propre aux colloïdes. En effet, à la différence des ions considérés comme des charges ponctuelles, les espèces électroactives mises en jeu ici ont une taille (10nm) bien supérieure à celle des molécules de solvant et une charge élevée (jusqu'à 2 charges /nm<sup>2</sup>) répartie à la surface de la particule colloïdale.

### 1.2.2. Nanoobjets chargés comme espèces électroactives ?

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface électrochimique formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (l'électrode) et d'un conducteur ionique (l'électrolyte).

#### Notion d'espèce électroactive

Le transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte est associé à la transformation électrochimique de l'espèce électroactive, cette dernière jouant le rôle d'accepteur ou de donneur d'électrons.

Pour que le processus électrochimique se poursuive l'espèce électroactive doit rester présente à l'interface. Cette condition implique dans le cas d'une espèce dissoute que celle-ci arrive à la surface de l'électrode par transport au sein de l'électrolyte dans lequel elle se trouvait répartie de façon homogène initialement. Différents modes de transport sont possibles :

- a) les phénomènes de diffusion liés à l'apparition d'un gradient de concentration au sein de la solution (ou "bulk") et la surface de l'électrode où l'espèce électroactive est consommée ou produite.
- b) les phénomènes d'électromigration ionique liés à l'existence d'un champ électrique. Tous les ions mobiles présents subissent l'effet du champ électrique, migrent et participent au transport du courant indépendamment de leur participation ou non aux réactions aux électrodes. Dans le cas d'espèces électroactives de faible conductivité ou en faible concentration ( $<10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>), l'ajout d'un électrolyte support ( $C > 0.1$  mol L<sup>-1</sup>) assure le transport de charge au sein de la solution.
- c) Les phénomènes de convection.

La vitesse globale du processus électrochimique est donc dépendante de la cinétique de la réaction à l'électrode, mais également de la cinétique du transport de matière à l'électrode qui se fait principalement par diffusion et convection dans le cas des ions.

### **Différence ion/particule**

La principale différence entre les ions et les particules est une différence de taille; elle conditionne à la fois la vitesse de diffusion des espèces mais aussi leur réactivité. En effet, la taille importante des particules par rapport à celle des ions fait que leur coefficient de diffusion est bien moins important. La relation de Stokes-Einstein (1.1) donne le coefficient de diffusion de particules:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 r} \quad (1.1)$$

avec  $k_B$ : constante de Boltzmann,  $\eta_0$  la viscosité dynamique de l'eau ( $\eta_0=8.91 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ou  $\text{Pa s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et  $r$  le rayon de la particule. Cette relation permet d'estimer le coefficient de diffusion des particules de rayon 6 nm dispersées dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ :  $D_0= 4.45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est 100 fois plus petite que celle correspondant à un ion. Cependant, cette différence ne peut à elle seule expliquer l'écart au comportement prévu par la relation de Cottrell<sup>15</sup> en  $1/\sqrt{Dt}$  prenant en compte le coefficient de diffusion des espèces et relative au transport de l'espèce électroactive vers l'électrode.

La notion de réactivité de nanoparticules vues comme espèces électroactives soulève deux problèmes, celui liée au transfert de charge de l'électrode avec de si gros objets, et celui de l'approche de ces objets vis-à-vis de l'électrode. Les interactions électrostatiques apparaissant entre la particule chargée et l'électrode, qui est elle-même une surface chargée, vont être importantes et pourront influencer l'approche de ces particules vis-à-vis de l'électrode. Le rapport surface sur volume de nanoparticules étant très grand par rapport aux colloïdes usuels de taille micrométrique ( $1/r \approx 10^8$  avec  $r$  le rayon de la particule), la réactivité de ces particules sera donc intermédiaire entre celle des colloïdes usuels et celle des ions.

Les particules comme l'électrode sont chargées et en contact avec un solvant et une atmosphère ionique qui s'organise sous l'influence de la charge de surface. La frontière séparant deux milieux de nature différente est une interface chargée dans le cas d'une électrode ou d'une particule chargée en contact avec une solution électrolytique. La compréhension de la réactivité aux interfaces chargées de nanoparticules chargées, nécessite de décrire au préalable ces interfaces

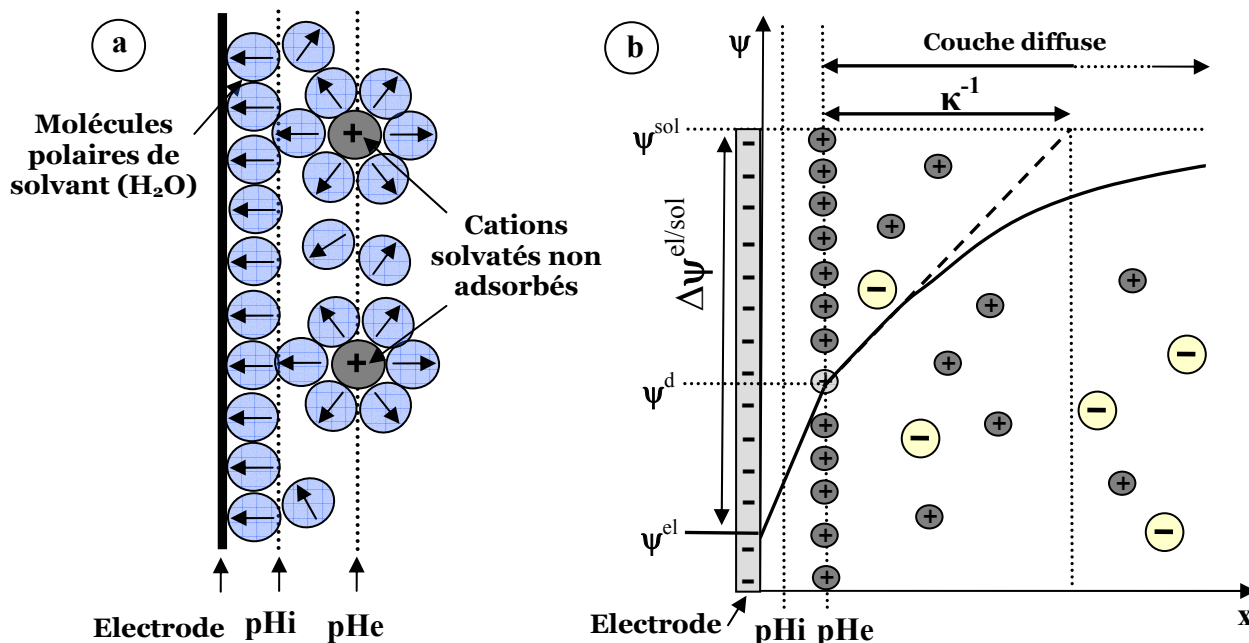
## **1.2.3. Description de l'interface chargée électrode solution**

### **Notion de double couche électrochimique**

Lorsque une électrode est polarisée via une source de tension extérieure  $\psi^{El}$ , une charge de surface se développe au contact de la solution (interface chargée). Sous l'influence du champ électrique interfacial, les ions approchent de la surface de l'électrode. Cependant la solvation des ions par les molécules d'eau peut les maintenir séparés d'une distance de quelques Angströms de l'électrode. Leur centre vient ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode que l'on appelle le plan de Helmholtz (Hp).

La couche de Helmholtz (ou *couche compacte*) comprise entre la surface et ce plan, peut contenir seulement des molécules de solvant orientées par le champ électrique. Ce nouvel ensemble surface solide/couche adsorbée est généralement modélisé par un condensateur. En

utilisant le modèle capacitif, on peut dire que la variation du potentiel électrique ( $\psi^{El} - \psi^{sol}$ ) dans la couche comprise entre les deux plans limites est une fonction linéaire de la distance.  $\psi^{El}$  est le potentiel électrique de la surface et  $\psi^{sol}$  celui de la solution. Au sein de la couche de Helmholtz, on peut distinguer deux plans: un plan interne (pHi) de potentiel  $\psi^{pHi}$  formé par la première couche d'eau adsorbée (et éventuellement par des ions non hydratés dans le cas d'une adsorption spécifique), et un plan externe (pHe) de potentiel  $\psi^{pHe}$  formé par les cations solvatés (Figure 3a).



**Figure 3 :** La double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau.

**a)** Modèle de Helmholtz de couche compacte (couche de Helmholtz) constituée d'une première couche de molécules d'eau adsorbées sur l'électrode formant le plan de Helmholtz interne (**pHi**), et de cations en opposition dans la solution formant le plan externe de Helmholtz (**pHe**). Les molécules d'eau polarisées forment une coquille de solvation autour des ions.

**b)** Distribution des charges et variation du potentiel électrique  $\psi$  en fonction de la distance  $x$  selon le modèle de Stern incluant une couche compacte et une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman). Le potentiel de l'électrode  $\psi^{el}$  croît linéairement jusqu'au pHe ( $\psi^{pHi}$ ) et croît exponentiellement dans la couche diffuse pour tendre vers le potentiel de la solution ( $\psi^{sol}$ ). La variation de potentiel  $\Delta\psi^{el/sol}$  dans la double couche est contenue sur une distance souvent assimilée à la distance de Debye  $\kappa^{-1}$ . (les molécules de solvant ne sont pas représentées dans un souci de clarté)

Certaines électrodes métalliques (cas de l'or, du silicium) présentent des oxydes de surfaces. Ces oxydes, susceptibles d'être protonés en fonction du pH de la solution électrolytique, sont chargés positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin. La couche de Helmholtz interne est remplacée dans ce cas par une couche d'oxyde chargée de potentiel  $\psi^{p0}$ , plus éventuellement des ions adsorbés spécifiquement. C'est le modèle « Amphifunctionally Electrified Interfaces »<sup>16</sup>. L'interface pourra donc être chargée à la fois par une source électrique extérieure, par l'adsorption spécifique d'ions et par la protonation de ces oxydes.

Les ions accumulés près de la surface chargée se trouvent soumis à l'agitation thermique mais également à deux forces antagonistes<sup>17</sup>, l'une liée au gradient de concentration les faisant s'éloigner de la surface et l'autre à l'attraction électrostatique exercée par la surface de l'électrode. La répartition de ces ions « excédentaires » varie avec la distance depuis la surface chargée et correspond donc à une charge d'espace de densité décroissante en fonction

de la distance au plan de Helmholtz. Cette couche est appelée *couche diffuse* de Gouy-Chapman (Figure 3b).

L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique de Gouy-Chapman-Stern (Modèle de Stern 1924<sup>15</sup>).

### Notion de couche électrique diffuse

Dans la couche diffuse, le potentiel électrique  $\psi^d$  au plan de Helmholtz externe (équivalent à  $\psi^{\text{pHe}}$  dans le modèle de Helmholtz) varie. Cette variation peut être décrite par la loi de Poisson (1.2) où  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$  est la constante diélectrique du milieu et  $\rho$  la densité de charge d'espace. A partir de l'équation de Poisson-Boltzmann (1.3), Gouy et Chapman ont établi une loi de variation de  $\psi$  (1.4) asymptotique dans la couche diffuse pour un électrolyte symétrique, c'est-à-dire constitué de deux ions de charges  $+z$  et  $-z$  à la concentration  $c$ .

$$\nabla^2 \psi = -\rho(x) / \varepsilon \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i n_i z_i e \approx -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

$$\tanh(ze\psi/k_B T) \approx \tanh(ze\psi^d/k_B T) \exp(-\kappa x) \quad (1.4)$$

Quand le potentiel de surface est faible ( $\ll 25\text{mV}$ )<sup>18</sup>, l'équation de Poisson-Boltzmann (1.3) peut être linéarisée (approximation de Debye-Hückel) et réduite à (1.5).

$$\psi = \psi^d \exp(-\kappa x) \quad (1.5)$$

Cette équation indique que le potentiel  $\psi$  décroît exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de la surface chargée au plan de Helmholtz. C'est une des équations les plus utilisées dans la théorie de la double couche bien que ses conditions de validité soient très restrictives. La distance de Debye  $\kappa^{-1}$  (1.6) apparaissant dans (1.5) correspond à la distance entre la surface chargée au plan de Helmholtz et un point où le potentiel ne représente plus à peu près que approximativement 33%<sup>18</sup> (1/e) du potentiel de surface  $\psi^d$  (Figure3b).

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right)^{-1/2} = \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{e^2 N_A \times 2I \times 10^3} \right)^{1/2} \text{ exprimée en m} \quad (1.6)$$

$$\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{I}} \text{ exprimée en nm} \quad (1.7)$$

Bien que la couche diffuse commence au plan de Helmholtz et s'étende au-delà de  $\kappa^{-1}$  (3 ou 4  $\kappa^{-1}$ )<sup>19</sup>, la distance de Debye est souvent assimilée à l'épaisseur totale de la double couche comprenant les couches compacte et diffuse. L'expression (1.7) montre que, lorsque la force ionique ( $I=1/2 \sum C_i Z_i^2$ ) de la solution électrolytique est faible ( $I < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\kappa^{-1}$  devient du même ordre de grandeur que le diamètre de particules de 10nm.

Dans les conditions habituelles d'utilisation d'un électrolyte support ( $C \sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) en électrochimie,  $\kappa^{-1}$  devient très faible ( $\sim 0.1\text{nm}$ ). La couche de Helmholtz dans ces conditions peut être alors considérée comme la région dans laquelle se produit la quasi-totalité de la variation interfaciale du potentiel électrique.

### 1.2.4. Description de l'interface chargée particule/solution

La description de l'interface particule/solution peut se faire par analogie avec l'interface électrode/solution.

#### Notion de charge structurale

La charge électrique surfacique des particules est inhérente à la nature des groupements chimiques de surfaces, en l'occurrence des oxydes pour les particules de maghémite. Cette charge porte le nom de charge structurale des particules et est notée  $Z_b$ . A la différence des électrodes pouvant être chargées via une source de potentiel extérieure, on ne parle plus pour les particules de double couche électrochimique mais de double couche électrique.

La charge structurale de particules présentant des oxydes de surface est régie par le pH comme dans le cas d'électrodes présentant des oxydes de surface. Ces particules seront chargées positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin.

**Point de charge nulle et point iso électrique:** Dans les variations des propriétés observables avec le pH pour les colloïdes, une zone importante physiquement est la transition entre le comportement en milieu acide où les charges sont en principe majoritairement positives et le comportement en milieu basique où les charges sont majoritairement négatives. S'il existe une zone dans laquelle le colloïde restant chargé possède autant de charges négatives que positives, on parle de point isoélectrique. Par contre, si dans la zone d'inversion de charge le colloïde présente peu de sites chargés, on parle de point de charge nulle (PZC). Expérimentalement, une espèce présentant un point isoélectrique reste hydrophile donc hydrosoluble tandis qu'une espèce non chargée sera hydrophobe. La plupart des colloïdes que nous avons étudiés sont en général insolubles au voisinage du point d'inversion de charge, on parlera donc de PZC. Dans le cas d'adsorption spécifique d'ions à la surface, le PZC peut varier.

L'atmosphère ionique des particules chargées peut être décrite comme celle de l'électrode par le modèle de double couche de Gouy-Chapman-Stern.

#### La double couche électrique des particules colloïdales

Comme dans le cas d'électrodes métalliques présentant des oxydes de surface, le plan interne d'Helmholtz ( $\psi^{pHi}$ ) sera constitué par les oxydes de surface de la particule (plan d'oxyde de potentiel  $\psi^{pO}$ ) plus éventuellement par des ions spécifiquement adsorbés.

Le calcul de la variation de potentiel au sein de la couche diffuse peut se faire en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann (**P.B.**) mais en tenant compte de la géométrie de la double couche autour de particules sphériques. La résolution de l'équation de **P.B.** écrite en coordonnées sphériques<sup>18</sup> devient plus difficile à résoudre que dans le cas de doubles couches planes. L'équation (1.8) décrivant la variation du potentiel  $\psi$  dans la couche diffuse avec la distance  $x$  depuis **pHe**, a été obtenue par résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée.

$$\psi(x) = \psi^d \left( \frac{1}{1 + \kappa x / \kappa a} \right) \exp(-\kappa x) \quad (1.8)$$

avec  $x$  la distance à la surface de la particule définie par  $x = r - a$  avec  $r$  la distance au centre de la particule et  $a$  le rayon de courbure (rayon d'une particule sphérique). La différence de variation de potentiel dans la couche diffuse entre les géométries planes et courbes réside dans le terme  $1 / (1 + \kappa x / \kappa a)$  qui tend vers 1 quand  $\kappa a$  tend vers l'infini (plan = rayon de

courbure infini). L'utilisation de l'équation (1.8) associée à une double couche plane est justifiée pour une particule sphérique lorsque le rayon local de courbure  $a$  est grand devant l'épaisseur de la double couche  $\kappa a \gg 1$ . A titre d'exemple, à une force ionique de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\kappa a = 10$  pour une particule de 100nm et 1 pour une particule de 10nm.

Il est usuel en physico-chimie colloïdale d'introduire deux grandeurs en plus de la charge structurale ( $Z_b$ ): la charge effective ( $Z_{\text{eff}}$ ) et le potentiel Zêta ( $\zeta$ ) qui donnent des informations sur la double couche. Nous les décrivons dans la suite de l'exposé.

### a- Notion de charge effective

La charge structurale d'un colloïde n'est pas celle qui intervient réellement en solution, ou tout du moins ce n'est pas celle qu'on "observe". En effet, la caractérisation d'une particule dépend du modèle choisi pour d'expliquer les propriétés mesurées.

Lorsqu'on étudie des milieux colloïdaux, on se place souvent dans le cadre d'une théorie d'électrostatique linéarisée, valable quand le potentiel d'interaction est faible par rapport à l'énergie thermique, et donc le colloïde est observé comme une particule interagissant faiblement avec les autres espèces chargées. On considère donc implicitement un colloïde qui intègre les ions avec lesquels il est fortement couplé (on parle alors d'ions condensés), et donc de charge apparente plus faible : on parle de charge effective. La charge effective peut être aussi définie par des critères dynamiques. Les ions condensés sont alors ceux qui se déplacent avec la particule colloïdale. Expérimentalement,  $Z_{\text{eff}}$  est la charge à considérer dans les phénomènes électrocinétiques.

### Méthodes électrocinétiques

Le terme électrocinétique désigne la propriété de transport d'espèces chargées sous l'influence d'un champ de force extérieur (électrique, gravitationnel...). Ces phénomènes électrocinétiques, au nombre de quatre, comptent l'électrophorèse (migration des espèces sous l'effet d'un champ électrique extérieur), l'électro-osmose (mouvement d'un liquide par rapport à une surface chargée sous l'influence d'un champ électrique), le potentiel d'écoulement (apparaît lorsque un liquide s'écoule au contact d'une surface chargée) et le potentiel de sédimentation (apparaît lorsque des particules chargées sédimentent). Du fait de l'existence d'une charge effective, toute espèce ou particule chargée sous l'influence d'un champ électrique  $\vec{E}$ , se déplace à une vitesse  $\vec{V}_i$  proportionnelle à ce champ. Le facteur de proportionnalité correspond à la mobilité électrophorétique  $\mu_i$  des particules (1.9) exprimée en  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , avec  $D_i$  le coefficient de diffusion des particules (1.1),  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $Z_{i\text{eff}}$  la charge effective de la particule. En fonction de leur taille du signe et de l'amplitude de leur charge, les espèces chargées se déplacent à des vitesses différentes.

$$\mu_i = \frac{|\vec{V}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{D_i |Z_{i\text{eff}}| e}{k_b T} \quad (1.9)$$

Il est possible d'après (1.9) de remonter à la charge effective des particules à partir de la mobilité électrophorétique qui est accessible expérimentalement grâce aux techniques d'électrophorèse. Deux techniques en sont dérivées et permettent elles aussi d'avoir accès à la charge effective: les mesures de conductivité des solutions électrolytiques et des suspensions colloïdales, c'est-à-dire la mesure du transport de charges à travers la solution (le courant) entre deux plaques métalliques polarisées et les mesures de potentiel Zêta (zétamétrie). Ces deux techniques seront détaillées au chapitre 1.3.1.

En ce qui concerne la détermination du potentiel zêta, nous nous contenterons faute de mieux sur le plan théorique, d'utiliser les formules disponibles classiquement qui ne vont pas en général au-delà du traitement de Debye-Hückel avec corrections éventuelles de taille finie des ions. Par contre dans le domaine de la conductivité haute précision, des outils théoriques adaptés ont été développés. Ces calculs utilisent la théorie MSA<sup>\*</sup>/transport, qui prend en compte les effets de couplage direct et indirect entre les particules, comme décrit dans le prochain paragraphe. Ces modèles théoriques sont valables jusqu'à des concentrations en sel de l'ordre de 1 à 2 mol L<sup>-1</sup>.

### ***Effets de relaxation et interactions hydrodynamiques***

Aux effets de masquage de la charge structurale décrits au dessus se superposent des effets à longue distance liés aux forces coulombiennes. Sur une distance de l'ordre de  $1/\kappa$ , les fortes interactions électrostatiques ions/colloïdes modifient les propriétés de transport des espèces. Ces effets sont nommés effets de relaxation ou encore effet de friction électrostatique. Ils apparaissent lorsque la distribution de l'équilibre ionique est perturbée par une force extérieure. Dans ce cas des forces électrostatiques apparaissent qui tendent à restaurer cet équilibre. Lorsque une force est appliquée à une solution ionique, les différents ions acquièrent des vitesses différentes. Les interactions hydrodynamiques par l'intermédiaire du solvant tendent à égaliser ces vitesses, cet effet est appelé effet électrophorétique. En ce qui concerne la conductivité, l'effet électrophorétique est plus important que l'effet de relaxation, il diminue grandement la conductivité par rapport au cas infiniment dilué où les espèces ioniques peuvent être considérées sans interactions (cas idéal).

### **b- Notion de potentiel Zêta**

Nous avons vu plus haut que les centres des ions fortement liés à la surface chargée sont localisés au sein de la couche de Stern et sont considérés comme immobiles. Les ions dont les centres sont situés en dehors de ce plan forment la partie mobile donc diffuse de la double couche. La partie mobile intérieure (coté plan de Stern), localisée à un ou deux rayons ioniques de la surface est définie en hydrodynamique comme le plan de cisaillement, c'est-à-dire le plan auquel la condition limite de non glissement d'un fluide est applicable (vitesse nulle du fluide). Le potentiel au plan de cisaillement est appelé le potentiel électrocinétique plus connu sous le nom de potentiel Zêta noté  $\zeta$ . Il est souvent assimilé au potentiel de Stern  $\psi^d$  bien que leurs amplitudes apparaissent différentes. L'erreur introduite par cette approximation est généralement faible<sup>20</sup>.

Le potentiel Zêta peut être déterminé à partir de la mobilité électrophorétique en utilisant l'approximation de Henry<sup>19,21</sup> (1.10) avec  $f(\kappa a)$  la fonction de Henry qui dépend de l'épaisseur de la double couche et du rayon  $a$  de la particule.

$$\mu = \frac{2}{3} \left( \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \right) \cdot f(\kappa a) \quad (1.10)$$

Ainsi une augmentation du potentiel de surface de la particule ( $\zeta$ ) ou bien une diminution de la viscosité de la solution électrolytique correspond à une augmentation de la mobilité électrophorétique. Deux cas limites peuvent être considérés:  $\kappa a \ll 1$  ou  $\kappa a \gg 1$ .

- Lorsque  $\kappa a \gg 1$ , l'épaisseur de double couche électrique devient faible devant le rayon de courbure de la particule ( $a$ ). Dans ce cas limite, le mouvement des ions autour de la particule peut être assimilé au mouvement d'ions par rapport à une surface plane et la

<sup>\*</sup> MSA: Mean Spherical Approximation

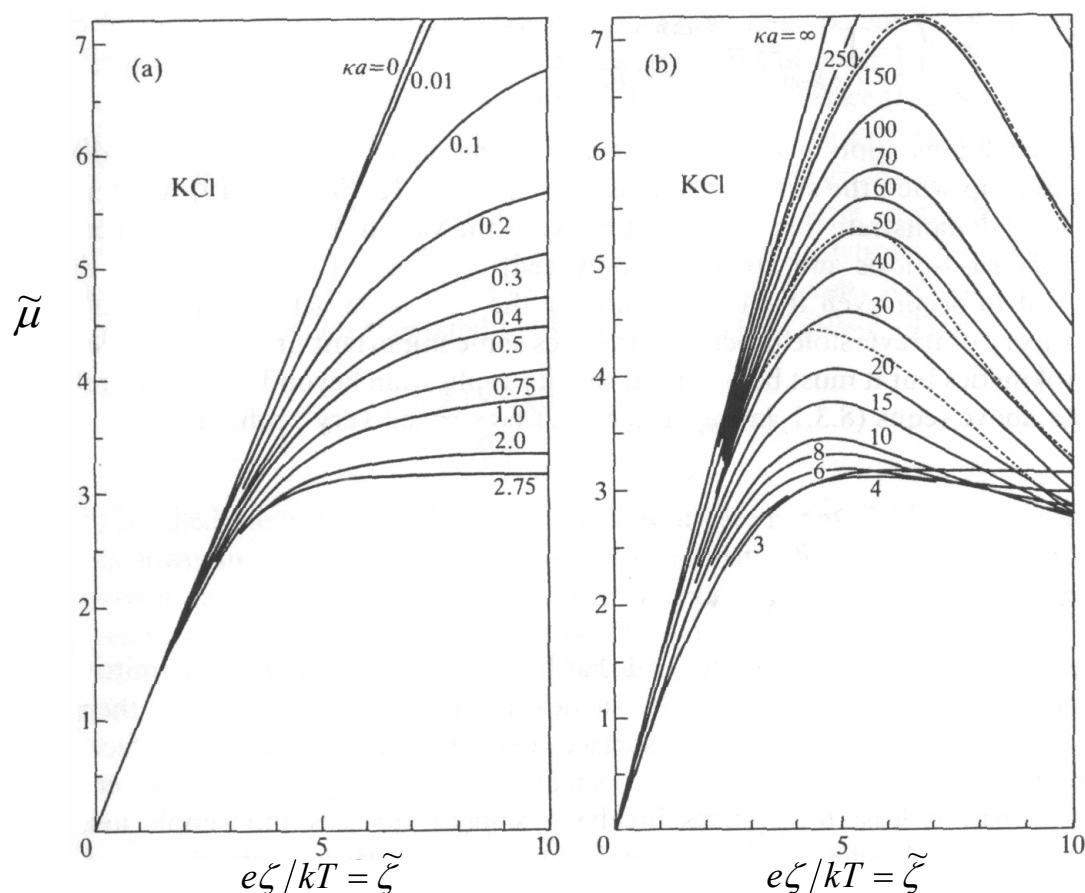
fonction de Henry tend vers 1.5. En introduisant cette valeur dans l'équation de Henry, on obtient la relation de Schmoluchowski<sup>22</sup> (1.11):

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon} \quad (1.11)$$

- Lorsque  $\kappa a \ll 1$ , c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de courbure, la fonction de Henry tend alors vers 1, on obtient alors la relation de Hückel<sup>23</sup> (1.12):

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\mu\eta}{\varepsilon} \quad (1.12)$$

O'Brien et White (1978)<sup>24</sup> ont pu, à partir de résolution numérique des équations exactes de flux et de densité des ions autour d'une sphère, établir des courbes donnant la mobilité électrophorétique en fonction du potentiel Zêta et ce pour toute valeur de  $\kappa a$  (Figure 4).



**Figure 4:** Mobilité réduite  $\tilde{\mu} = [3\eta e/2\epsilon kT]\mu_E$  calculée pour une particule sphérique dans KCl en fonction du potentiel Zêta réduit  $\tilde{\zeta}$  : **a)** pour  $\kappa a \leq 2.75$ , la mobilité croît avec le potentiel Zêta **b)** pour  $\kappa a \geq 3$ , les courbes de mobilité présentent un maximum. (O'Brien and White<sup>24</sup>)

Ces courbes permettent de visualiser pour différentes valeurs de  $\kappa a$  et des valeurs croissantes de mobilité, l'écart entre les valeurs de potentiel Zêta calculées rigoureusement et celles données par les modèles limites de Hückel et Schmoluchovski. Les limites de Hückel et Schmoluchovski représentent la tangente à l'origine de ces courbes  $\mu=f(\kappa a)$ . Pour les valeurs de  $\kappa a$  intermédiaires, l'écart aux limites de Hückel et Schmoluchovski est important (jusqu'à 33% d'erreur sur la valeur du potentiel Zêta), le modèle de Henry est donc insuffisant. Ohshima



(1994) a développé une équation qui donne une bonne représentation de la fonction de Henry sur toute la gamme de  $\kappa a$ <sup>25</sup>.

Le potentiel Zêta est considéré généralement comme un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel Zêta de particules négatives ou bien positives est élevé, les répulsions (de double couche) entre particules sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules, donc leur agrégation. Lorsque le potentiel Zêta est faible les particules peuvent s'agréger et flocculer, la suspension est alors déstabilisée. C'est notamment le cas au point isoélectrique défini plus haut, pour lequel le potentiel Zêta est nul tout comme la charge effective. Le potentiel Zêta comme la charge effective sont donc des indicateurs de l'organisation de la double couche des particules et peuvent permettre de prédire l'amplitude des interactions entre particules. Nous utiliserons au chapitre 3.2 le potentiel zêta pour comprendre l'approche des particules de l'électrode.

### 1.2.5. Interactions de doubles couches

La réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées fait intervenir la particule entourée de sa double couche électrique et une surface chargée (l'électrode) également avec sa double couche électrique. L'approche de la particule de cette surface fait intervenir plusieurs types d'interactions : d'abord les interactions électrostatiques à longue distance se manifestant lorsque les doubles couches de la particule et de la surface chargée se rencontrent, puis les interactions à courte portée (van der Waals...) une fois que les doubles couches ont fusionné.

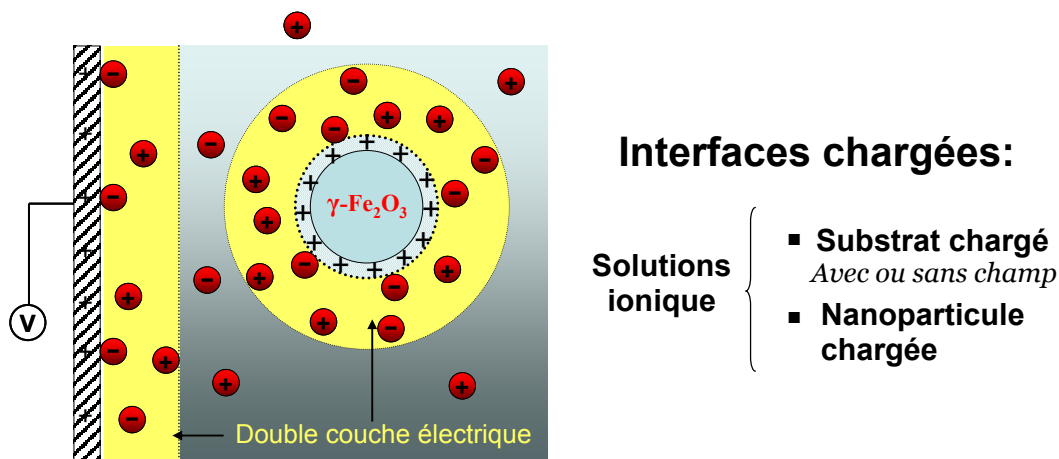
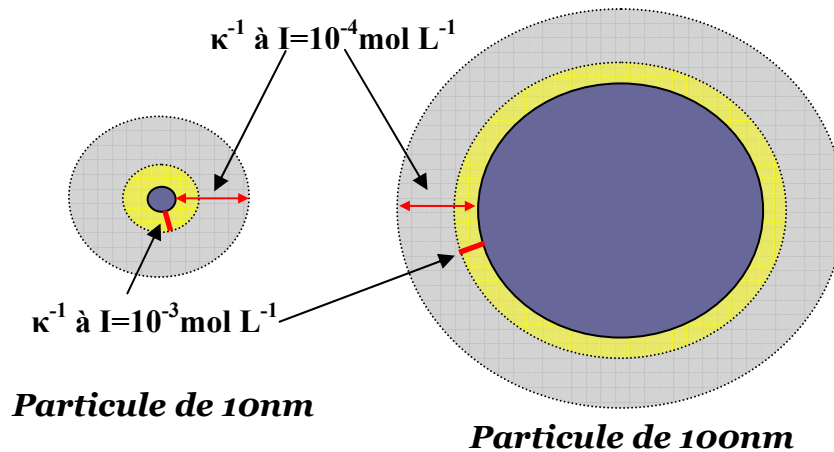


Figure 5: Description schématique des interfaces chargées

La distance de la particule à partir de laquelle le potentiel dans la double couche tend vers celui apparaissant au cœur de la solution (donc proche de 0), correspond à la distance à laquelle la charge de la particule vue par la solution est nulle. La charge est donc totalement écrantée du point de vue solution (bulk) par les ions présents dans la double couche. La distance d'écrantage de la charge est assimilée à la distance de Debye  $\kappa^{-1}$ , ce qui revient à négliger la taille de la couche compacte. Cette approximation est justifiée aux faibles forces ioniques ( $<10^{-2}$  mol  $\text{l}^{-1}$ ) lorsque la taille de la couche diffuse est grande devant celle de la couche compacte. C'est donc  $\kappa^{-1}$  que l'on considérera pour discuter des interactions électrostatiques entre objets chargés. La question de l'influence des interactions de double couche est importante dans nos systèmes qui ont une taille autour de 10nm (pour lesquels  $\kappa a$  est proche de 1,  $\kappa a \sim 10$  pour des systèmes dont la taille est voisine de 100nm). En effet à faible force ionique, la distance d'écrantage des interactions électrostatiques est du même ordre de grandeur que la taille d'une particule de 10nm :  $\kappa^{-1} = 10\text{nm}$  à  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  et  $30\text{nm}$  à  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  (Figure 6).



**Figure 6:** Comparaison de la taille de la double couche à deux forces ioniques  $I=10^{-3}$  et  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  avec la taille de la particule.

On peut donc s'attendre à ce que la contribution des interactions électrostatiques dans le processus d'approche de l'électrode (par rapport aux phénomènes de diffusion par exemple) soit d'autant plus importante que la particule est petite, sa charge de surface élevée et la force ionique faible.

### 1.3. Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées : Etat de l'art, méthodes expérimentales.

La réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées pose la question non seulement de l'approche de la particule chargée vis-à-vis d'une surface chargée (l'électrode) mais également la question du transfert électronique. Quel sera le rôle des interactions de double couche entre les particules et le substrat et le rôle des interactions entre les particules elles-mêmes dans le processus d'approche de la surface ? Enfin quel sera le devenir des particules une fois à l'électrode ? Dans cette partie nous présentons la démarche suivie pour répondre à ces différentes questions en faisant un bilan des connaissances déjà existantes, des travaux déjà réalisés et nous décrivons les outils expérimentaux et théoriques auquel nous avons fait appel, en justifiant leur utilisation.

#### 1.3.1. Description de l'interface particule chargée/solution

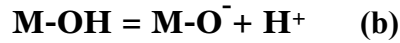
Dans le chapitre 2, nous allons nous attacher à décrire au mieux la double couche électrique des particules. La description complète de la double couche électrique des particules nécessite de connaître la charge structurale  $Z_b$  et effective  $Z_{eff}$  des particules et de pouvoir sonder comme nous l'avons vu plus haut (§ 1.2.3 et 1.2.4) l'influence de différents paramètres sur ces deux charges:

- le pH de la suspension colloïdale
- la force ionique du milieu
- la nature des contre ions (adsorption spécifique, condensation)
- la fraction volumique  $\Phi_{vol}(\%)$  de la suspension colloïdale

Nous avons pour cela fait appel aux méthodes potention-conductimétriques pour déterminer la charge structurale des particules et aux méthodes électrocinétiques pour déterminer la charge effective. Nous avons ensuite tenté d'établir les liens qui unissent  $Z_b$ ,  $Z_{eff}$  et le potentiel Zêta.

## Titration potentiométriques

La charge des nanoparticules de maghémite étant inhérente à la protonation ou déprotonation d'oxyde de surface selon les réactions (a) et (b), il est possible en réalisant une titration acido-basique des sites de surface des particules et un suivi simultané par potentiométrie (mesure du pH du milieu) et par conductimétrie d'avoir accès à la quantité de fonctions acides (groupes acido-basiques) présentes en solution et à la surface de la particule, donc à la charge structurale (ou densité structurale de charge).



La densité surfacique de charge  $\sigma_0$  (C m<sup>-2</sup>) est donnée par (1.13) avec **F** la constante de Faraday, **S** la surface totale des particules considérées comme des sphères ici, et **V** le volume de la solution.

$$\sigma_0 = \frac{F}{S} \cdot V ([MOH_2^+] - [MO^-]) \quad (1.13)$$

[MOH<sub>2</sub><sup>+</sup>] et [MO<sup>-</sup>] correspondent aux concentrations (en volume) respectives de sites de surfaces chargés positivement et négativement à la surface des particules. On définit C<sub>T</sub> (mol m<sup>-3</sup>) comme le nombre total de sites protonables présents à la surface des particules à une valeur donnée de pH, rapporté au volume de la solution.

$$C_T = [M - OH_2^+] + [M - OH] + [M - O^-] \quad (1.14)$$

C<sub>T</sub> peut être déterminé via l'utilisation de modèles permettant l'interprétation des courbes de titration potentiométriques et conductimétriques. Ces modèles s'attachent à décrire la distribution des groupes acido-basiques à la surface de la particule.

Un modèle utilisé par Campos et al<sup>26</sup> considère deux constantes d'acidité Ka<sub>1</sub> et Ka<sub>2</sub> pour décrire les échanges de protons entre les oxydes amphotériques présents à la surface de ces mêmes particules avec la solution. Bien que présents à la surface d'une même particule et étant sans doute liés entre eux, les différents sites protonables sont considérés comme indépendants (ou libres en solution). Les deux constantes associées aux équilibres (a) et (b) pour chaque site sont définies comme suit:

$$Ka_1 = \frac{[H^+] \cdot [M - OH]}{[MOH_2^+]} \quad (1.15)$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+] \cdot [M - O^-]}{[MOH]} \quad (1.16)$$

Dans le cadre de ce modèle à deux pKa, C<sub>T</sub> est accessible expérimentalement à partir des courbes de titrations conductimétriques en déterminant graphiquement les points équivalents (E.P.) correspondant à la neutralisation des différentes acidités (fortes en solution et faibles à la surface des particules). Ces titrations ont été réalisées depuis pH=2 jusqu'à pH=12 dans des suspensions colloïdales (oxydes mixte de cobalt et de fer) dispersées dans l'acide nitrique et conduisent à une densité de charge structurale  $\sigma_0=0.3$  C m<sup>-2</sup>, soit deux charges par nm<sup>2</sup> en considérant des particules sphériques de diamètre 12nm. Cette valeur peut être retrouvée en considérant un plan portant des charges de surface séparées d'une distance de 7nm correspondant à la longueur de Bjerrum<sup>27</sup>.

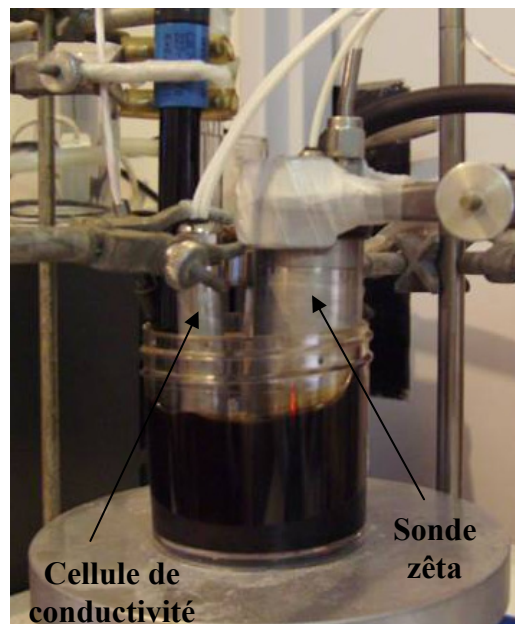
La variation de  $\sigma_0$  avec le pH est donnée par l'équation (1.17) en substituant dans (1.13) les équations (1.14) (1.15) et (1.16).

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot V}{S} \cdot \left( \frac{[H^+]^2 - Ka_1 Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1 [H^+] + Ka_1 Ka_2} \right) \cdot C_T \quad (1.17)$$

Les valeurs de  $Ka_1$  et  $Ka_2$  sont déterminées expérimentalement. Les deux acidités de surface étant faibles et distinctes, les valeurs  $pKa_1$  et  $pKa_2$  sont égales au pH à chaque demi équivalence.

Ce modèle appliqué aux particules de maghémite présente des limites. En effet l'interprétation des courbes de conductivité pour déterminer les points équivalents présuppose quelques hypothèses, dont on discutera par la suite la validité. Ces hypothèses sont les suivantes: **(I)** Les valeurs de  $pKa$  sont éloignées des valeurs de pH 2 et 12, permettant de distinguer les acidités libres en solutions (acidités fortes) des acidités présupposées faibles à la surface des particules. **(II)** Les 2 valeurs de  $pKa$  associées aux équilibres **(a)** et **(b)** doivent être séparées au moins de deux unités pour pouvoir distinguer par potentiométrie et en conductimétrie les deux acidités de surface. **(III)** La charge, considérée comme symétrique aux valeurs de pH extrêmes 2 et 12, a atteint la saturation, c'est à dire la charge maximale théorique que peut porter la particule (inhérente à la structure cristalline):  $\sigma_0 (pH=2) = -\sigma_0 (pH=12) = \sigma_0^{sat} = (F \cdot V/S) \cdot C_T$

Des mesures simultanées de potentiel Zêta (par acoustophorèse) aideront à l'interprétation des résultats expérimentaux pour déterminer cette charge. La Figure 7 représente le montage expérimental utilisé pour réaliser simultanément les mesures décrites ci-dessus. Différentes sondes doivent être introduites dans la solution maintenue sous vive agitation (sondes Zêta, de conductivité, de pH, de température) ainsi que la burette automatique permettant l'ajout de réactif alcalin ou acide. Un courant d'azote ou d'argon est maintenu au dessus de la solution pour éviter les phénomènes de carbonatation de la suspension en milieu basique. L'ensemble n'étant pas thermostaté, les variations de température sont prises en compte dans la détermination de la conductivité et du potentiel zêta.



**Figure 7:** Montage utilisé pour réaliser simultanément la titration potenti-conductimétrique des suspensions colloïdales et la mesure de potentiel Zêta.

Nous utiliserons au chapitre 2.2, une méthode de titration partant du point de charge nulle des particules (PCN ou PZC en anglais) qui se trouve être à pH=7 pour notre système. Cette méthode permet d'avoir directement la variation de la charge structurale des particules avec le pH sans avoir recours à l'utilisation de modèles. Nous proposerons ensuite un modèle thermodynamique simple décrivant l'échange des protons entre la surface des particules. Ce modèle qui tient compte des interactions électrostatiques entre les protons (considérés comme ponctuels) adsorbés à la surface des particules permet de reproduire les résultats expérimentaux.

## Conductivité haute précision

### *Principe*

Les mesures de conductivité consistent à appliquer un champ électrique alternatif\* entre deux plaques métalliques plongées dans une solution électrolytique et à mesurer le courant de polarisation qui en résulte. En effet, les espèces chargées présentes en solution se déplacent dans le gradient de champ électrique, et donnent naissance à un courant. Le courant mesuré dépend de la quantité d'espèces chargées en solution, de leurs caractéristiques physiques (coefficient de diffusion, charge effective) mais aussi des propriétés du solvant considéré ici comme un continuum (viscosité  $\eta$ , constante diélectrique  $\epsilon$ , température  $T$ ). On déduit la résistance  $R$  de la solution de la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué.

La résistance  $R$  (Ohm:  $\Omega$ ) peut s'écrire comme (1.18) avec  $G$  (Siemens: S) la conductance de la solution,  $L/S$  ( $m^{-1}$ ) la constante de cellule de conductivité et  $\chi_{spéc}$  ( $S m^{-1}$ ) la conductivité spécifique\*\*.

$$R = \frac{1}{G} = \frac{L}{S} \cdot \frac{1}{\chi_{spéc}} \quad (1.18)$$

### *Démarche expérimentale*

On ne mesure pas directement la conductivité mais la résistance de la suspension colloïdale à laquelle on retranche la résistance  $R_0$  propre au solvant (l'eau) et qui est ensuite convertie en valeur de conductivité expérimentale (1.19) via la constante de cellule  $K$  (L/S).

$$\chi_{spéc}^{exp} = K \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1.19)$$

La tension appliquée étant alternative, la résistance doit être extraite de la mesure de l'impédance complexe. Ceci impose de choisir un modèle qui est en général une capacité pour la première électrode (sa double couche) en série avec une résistance (celle de la double couche et celle de l'électrolyte) et une seconde capacité qui correspond à la seconde électrode. Dans la plupart des cas que nous rencontrons au laboratoire ( $f=1$  à 10kHz pour 100mV), la résistance est une fonction linéaire de  $1/f$  avec  $f$  la fréquence. La résistance est donc mesurée en fonction de  $1/f$  à quatre fréquences différentes et nous prenons comme valeur de résistance continue\*\*\* l'ordonnée à l'origine de la droite passant au mieux par ces quatre points. Les

---

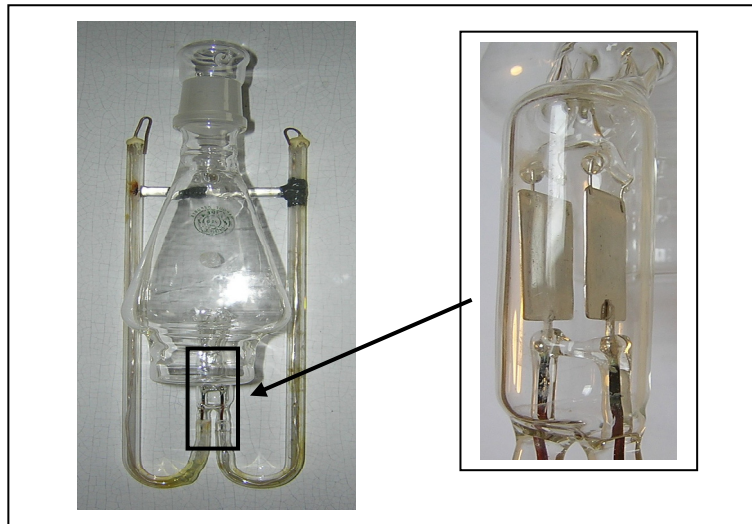
\* l'application d'une tension alternative permet d'éviter les phénomènes d'oxydo-réduction à la cathode et à l'anode relatifs au solvant ou aux espèces présentes en solution, et apparaissant lorsqu'une tension continue est appliquée.

\*\* Bien que la notation préconisée par IUPAC soit  $\sigma$  ou  $\kappa$  pour la conductivité, nous utilisons ici  $\chi$  pour éviter toute confusion avec la densité de charge surfacique  $\sigma_0$  et la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ .

\*\*\* la résistance calculée en extrapolant la mesure de résistance à fréquence infinie est équivalente à une résistance mesurée en tension continue.

mesures de résistance sont effectuées en utilisant un pont Wayne-Kerr (modèle 6425) et une cellule de conductivité fermée afin d'éviter l'évaporation des solutions et maintenue à température constante en utilisant un bain thermostaté. Les solutions sont préparées par pesée (avec mesure de densité) et non en volume pour une plus grande précision sur la concentration.

Une cellule de conductivité (Figure 8) mise au point au laboratoire et présentant une constante de cellule faible (électrodes de platine brillant de grande surface et très rapprochées donc  $K= L/S$  petit:  $0.1785 \text{ cm}^{-1}$ ) est adaptée aux mesures de résistance des suspensions colloïdales. En effet, dans ces conditions la résistance de solutions de faible conductivité n'est pas trop importante et reste mesurable même aux grandes dilutions.



**Figure 8:** cellule de conductivité fermée de faible constante de cellule ( $K=0.185\text{cm}^{-1}$ ) constituée de deux plaques de platine brillant

La conductivité des suspensions colloïdales est mesurée depuis des concentrations élevées jusqu'à des concentrations très faibles, par dilutions successives d'une solution concentrée de départ. A dilution infinie, la conductivité mesurée est celle de l'électrolyte dans la suspension de départ (c'est-à-dire sans les particules et leurs contre ions). La modélisation de cette conductivité expérimentale par la conductivité idéale et des modèles de conductivité plus élaborés permet de remonter à la charge effective des particules.

***Mise en évidence de la contribution des colloïdes à la conductivité: cas idéal.***

La conductivité spécifique idéale peut s'écrire comme la somme des contributions de chaque espèce chargée en solution à la conductivité selon (1.20):

$$\chi_{spéc}^{idéale} = \sum_i \chi_i = \sum_i c_i \lambda_i^o \quad (1.20)$$

avec  $\lambda_i^o$  la conductivité molaire spécifique à dilution infinie propre à chaque espèce et  $C_i$  leur concentration.  $\lambda_i^o$  peut se réécrire en fonction des mobilités électrophorétiques  $\mu_i^o$  de chaque espèce (1.21).

$$\chi_{spéc}^{idéale} = \sum_i c_i Z_i e \mu_i^o \quad (1.21)$$

En associant (1.20) et (1.21) définissant la mobilité électrophorétique on obtient (1.22) où  $Z_i$  est la charge effective de chaque espèce.

$$\chi_{spéc}^{idéale} = \sum_i \frac{c_i D_i^o Z_i^2 e^2}{K_B T} \quad (1.22)$$

Ainsi dans le cas de suspensions colloïdales la conductivité sera la somme des contributions dues aux particules et à leurs contre ions (pour la plupart condensés à la surface) plus les ions du milieu. Pour les colloïdes de dimension bien supérieure aux molécules de solvant, la relation de Stokes-Einstein nous permet d'écrire:

$$D_{colloïde}^o = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i} \quad (1.23)$$

où  $R_i$  est le rayon hydrodynamique de la particule. La question relative à la conductivité des particules dans le milieu par rapport aux ions se pose, étant donné le rapport de taille et de charge entre les ions et les particules. Pour comparer la contribution due aux colloïdes à celle de leurs contre-ions, il est possible d'évaluer grossièrement le rapport des conductivités comme suit:

$$\frac{\chi_{particules}}{\chi_{ions}} = \frac{Z_{eff}^2 c_{particules}}{R_{particules}} \cdot \frac{R_{ions}}{Z_{ions}^2 c_{ions}} \quad (1.24)$$

En ne considérant que les particules et leurs contre ions et en injectant la relation d'électroneutralité des solutions électrolytiques (1.25) dans (1.24) on obtient la relation (1.26).

$$0 = \sum_i c_i Z_i \quad (1.25)$$

$$\frac{\chi_{particules}}{\chi_{ions}} = \frac{Z_{eff}}{R_{particules}} \cdot \frac{R_{ions}}{Z_{ions}} \quad (1.26)$$

Ainsi en prenant un rayon de 0.1nm pour un ion monovalent et de 5 nm pour une particule colloïdale on obtient  $\chi_{particules} / \chi_{ions} = Z_{eff} / 50$ . Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la charge  $Z_{eff}$  des particules de maghémite est environ 200 charges par particule, donc la contribution des particules à la conductivité est au moins égale si ce n'est plus importante que celle des contre-ions. En présence de sel ajouté, le signal de conductivité dû au colloïde devient très vite négligeable.

### **Corrections à l'idéalité**

Le traitement présenté ci-dessus est le traitement de la conductivité des solutions idéales en dehors des phénomènes de spéciation (modification de la charge structurale par association, condensation ou adsorption d'ions) or il existe comme nous l'avons indiqué des écarts à l'idéalité inhérents aux phénomènes de relaxation et aux interactions hydrodynamiques. Ces deux contributions doivent être prises en compte dans le calcul de la conductivité.

La description théorique de la conductivité est basée sur les équations de continuité de Onsager. Le solvant est considéré comme un continuum et les ions comme des sphères chargées. Les interactions sont décrites par l'approximation sphérique moyenne (MSA). C'est la théorie du transport-MSA. Dans cette théorie, les forces hydrodynamiques et les forces de relaxation sont considérées comme les forces dominantes responsables de la déviation au comportement idéal. En ce qui concerne la conductivité, l'effet électrophorétique est plus important que l'effet de relaxation, il diminue grandement la conductivité par rapport au cas infiniment dilué.

La théorie du transport MSA permet le calcul de la conductivité selon (1.27):

$$\chi_{spec}^{corr} = \frac{e^2 N_A}{K_B T} \sum_i C_i D_i^0 Z_i^2 \left( 1 + \frac{\delta K_i}{K_i^0} + \frac{\delta V_i}{V_i^0} \right) \quad (1.27)$$

avec  $\delta K_i / K_i^0$  la correction de relaxation qui prend en compte la friction électrostatique et  $\delta V_i / V_i^0$  est la correction hydrodynamique ou électrophorétique. Le détail du calcul de ces deux termes est donné dans d'autres travaux<sup>28</sup>. Quelques paramètres comme la charge des ions, leur rayon et leur coefficient de diffusion à dilution infinie doivent être introduits dans l'équation (1.27) et sont connus par ailleurs. La charge effective du colloïde est prise comme paramètre ajustable à optimiser pour que la conductivité calculée reproduise au mieux la conductivité expérimentale.

### **Zétamétrie optique et acoustique**

Il existe différentes techniques de zétamétrie, dont l'électrophorèse, la zétamétrie laser et l'acoustophorèse. Les deux premières sont basées sur la quantification du mouvement de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique, donc sur l'évaluation de leur vitesse.

#### ***L'électrophorèse et le phénomène d'électro-osmose***

La vitesse des particules est évaluée à partir du temps mis par la particule pour parcourir par exemple la longueur du capillaire dans le cas de l'électrophorèse capillaire. La détection des particules est réalisée en général via des techniques spectroscopiques. La vitesse mesurée doit être corrigée car c'est une vitesse apparente qui découle à la fois des phénomènes d'électrophorèse mais aussi du phénomène d'électro-osmose. Si la surface du capillaire est chargée, un potentiel apparaît (potentiel de paroi) au niveau de la double couche formée en solution. Sous l'effet du champ électrique les ions libres de la couche diffuse et de la solution électrolytique (depuis le plan de cisaillement jusqu'au cœur de la solution) se déplacent et entraînent le solvant. Cet écoulement du solvant sous l'effet d'un champ électrique est appelé électro-osmose. Il est donc nécessaire de tenir compte de la vitesse du solvant pour estimer correctement la vitesse des particules due au champ électrique.

#### ***La zétamétrie laser***

Dans le cas de la zétamétrie laser, la lumière d'une source laser incidente est diffusée par une suspension colloïdale soumise à un champ électrique extérieur E. Le mouvement de la particule sous l'influence du champ électrique induit un décalage en fréquence de la lumière diffusée par la particule par rapport à la lumière émise par la source laser (effet Doppler\*). A partir de ce décalage en fréquence, il est possible de calculer la vitesse de la particule, et sa mobilité électrophorétique apparente.

Nous avons utilisé dans ce travail un zétamètre modèle Nano ZS (Malvern Instrument) utilisant un champ électrique alternatif à deux fréquences. Dans les conditions habituelles d'électrophorèse, les dynamiques d'établissement des mouvements des particules colloïdales et du flux électroosmotique étant différentes (plus rapide pour le colloïde) la mesure de

---

\* L'effet Doppler-Fizeau est le décalage entre la fréquence de l'onde émise et de l'onde reçue lorsque l'émetteur et le récepteur sont en mouvement l'un par rapport à l'autre ; il apparaît aussi lorsque l'onde se réfléchit sur un objet en mouvement par rapport à l'émetteur ou au récepteur.



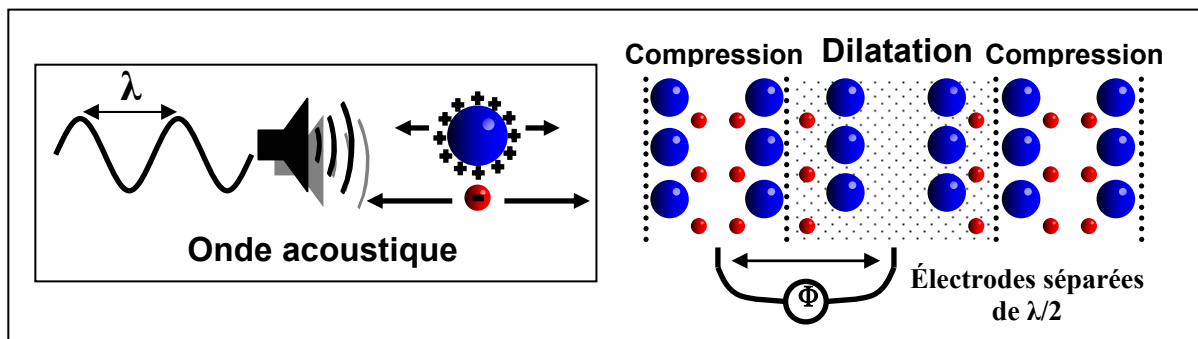
mobilité à basse fréquence permet de corriger celle obtenue à haute fréquence. On a ainsi accès à la mobilité propre du colloïde.

En zétamétrie laser, le système de détection de la lumière ne permet pas de travailler avec des solutions trop diluées car la lumière diffusée par les particules doit être suffisamment importante pour être mesurable (ici  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ), ni trop concentrées, car alors survient le problème de diffusion multiple. Pour minimiser ce problème, l'appareil fonctionne en rétrodiffusion en collectant la lumière diffusée à un angle de  $173^\circ$ . Cependant les ferrofluides très absorbants ne pourront être étudiés au-delà de 0.1%. Enfin la conductivité de l'électrolyte ne doit pas être trop élevée, le pH des suspensions utilisées doit donc être supérieur à 2 et inférieur à 12.

### *L'acoustophorèse*

L'acoustophorèse a été initiée par Debye dans un article fondateur paru en 1933<sup>29</sup>, et développée dans les années 60<sup>30</sup>. C'est dans les années 80 que les premiers appareils commerciaux sont apparus. Plus récemment (2000) avec l'émergence de nouvelles avancées théoriques et technologiques, une nouvelle génération d'appareils est apparue.

L'intuition de Debye est qu'en soumettant un liquide chargé à une onde ultra sonore de longueur d'onde  $\lambda$ , donc une onde de pression, les espèces chargées sous l'effet de la compression et de la dilatation sont mises en mouvement. Si les vitesses des espèces chargées négativement et positivement sont différentes (densité et taille différentes), il y a localement séparation des charges opposées et des dipôles apparaissent. Si on place deux électrodes séparées d'une demi longueur d'onde parallèlement à l'onde, une différence de potentiel pourra alors être mesurée (Figure 9). Ce potentiel a été plus tard nommé Potentiel de Vibration Ultrasonore (**UVP** en anglais).

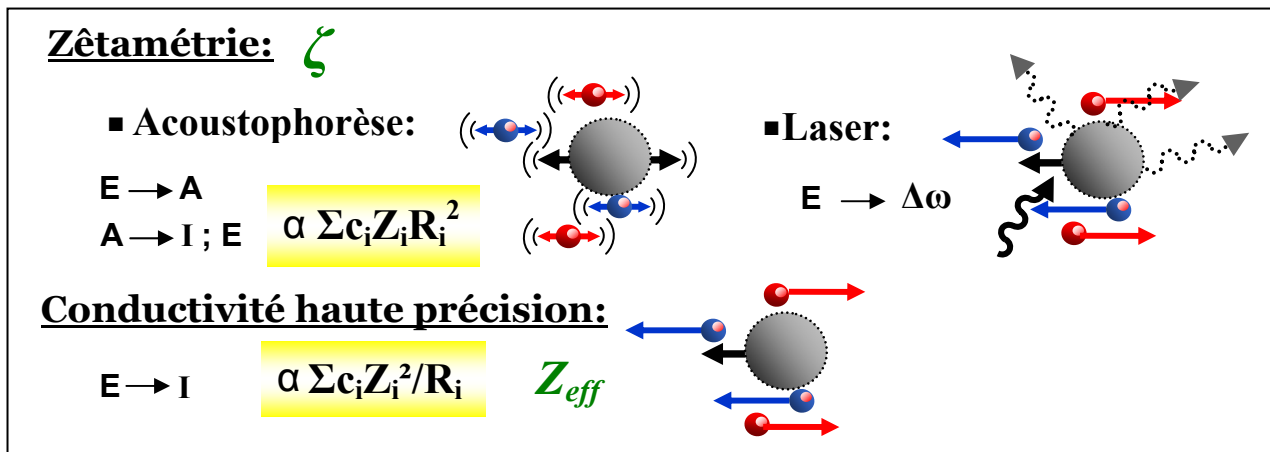


**Figure 9:** Principe de l'acoustophorèse: Différence de potentiel en solution apparaissant lorsque une onde de pression ultrasonore est appliquée à une suspension colloïdale. Le mouvement des espèces chargées, fonction de leur taille, est plus ou moins important; une séparation de charge apparaît alors localement.

Cette technique d'acoustophorèse est basée sur la mesure du courant ou du potentiel en appliquant une onde de pression est appelée **CVI** (Colloïd Vibration Intensity). Le phénomène inverse est aussi observé, c'est-à-dire l'application d'un champ électrique en solution, et l'apparition en conséquence d'une onde de pression (technique **ESA**: electrosonic amplitude). C'est la possibilité de mesurer la charge effective de colloïdes en suspensions concentrées qui a réellement lancé le développement de ces techniques. En effet, comme en acoustophorèse aucune détection lumineuse n'intervient, il est possible de travailler sur des suspensions opaques et concentrées. En outre, les fréquences caractéristiques des ultrasons étant très élevées (entre 0.1 et 100MHz), on peut travailler sous une vive agitation et ainsi étudier des suspensions instables ou déstabilisées qui sédimentent. Par contre la sonde de grande

dimension nécessite de travailler dans des volumes de solution plus importants que dans le cas de la zétamétrie laser et ne permet pas de mesurer un signal pour des fractions massiques inférieures à 0.1%. Les mesures de potentiel Zêta ont été réalisées avec un appareil d'acoustophorèse **DT-1200** (Dispersion Technology- USA) utilisant la technique **CVI**. En plus de la difficulté liée à la mesure de courant ou bien de potentiel de vibration, la conversion du signal (CVI) mesuré en mobilité électrophorétique<sup>31</sup> est complexe. A la différence de la zétamétrie laser, une calibration de l'appareil doit être réalisée préalablement aux mesures avec une suspension colloïdale de référence. Il s'agit de ludox (silice colloïdale d=30nm) de fraction massique 10% dans une solution de KCl  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> à pH=9.3 dont la mobilité électrophorétique a été déterminée par d'autres techniques électrocinétiques.

Le couplage des techniques laser et acoustiques permet d'avoir accès à la mesure du potentiel Zêta sur une très large gamme de fraction volumique. De plus les techniques de zétamétrie et les mesures de conductivité sont complémentaires et sont bien adaptées à notre système. La Figure 10 résume les caractéristiques propres à chaque technique, le signal appliqué (acoustique, électrique) et celui mesuré.



**Figure 10:** Différentes techniques mises en oeuvre pour déterminer la charge effective des particules

Le signal d'acoustophorèse est fonction du rayon des particules multiplié par le carré de leur charge, tandis que la conductivité est fonction de la charge au carré divisée par le rayon. Cette dépendance fait que l'acoustophorèse est traditionnellement utilisée pour caractériser les systèmes colloïdaux classiques (gros colloïdes) alors que la conductivité est utilisée pour les solutions ioniques (détermination des constantes d'association par exemple). Concernant notre système, la très petite taille des colloïdes et la faible différence entre cette dernière et la taille des ions (0,3 nm) nous ont permis d'exploiter l'acoustophorèse et la conductivité pour mesurer les propriétés électrocinétiques des colloïdes.

L'utilisation couplée des titrations pH-métriques, des mesures de potentiel zêta et de conductivité nous permet de corrélérer la charge structurale à la charge effective et au potentiel Zêta et ainsi de décrire les propriétés de la double couche en fonction des conditions expérimentales. L'étude des interactions entre particules servira ensuite au chapitre 3 à l'interprétation des phénomènes d'approche des particules de l'électrode.

### 1.3.2. Approche de nanoparticules chargées vis-à-vis de substrats chargés.

Dans ce troisième chapitre, nous aborderons le problème de l'influence respective des interactions à longue portée (interactions de doubles couches) et à courte portée dans le phénomène d'approche d'espèces chargées vis-à-vis de surfaces chargées, suivie de leur

éventuelle adsorption. C'est la première étude à mener avant de tenter de comprendre la réactivité électrochimique des nanoparticules.

De nombreuses autres études concernent l'adsorption de particules chargées sur des substrats chargés de différentes natures. En effet, l'adsorption par exemple de colloïdes et de bioparticules est recherchée dans de nombreux procédés tels que la filtration, la séparation des particules d'encre, la fabrication du papier, la xérogaphie, les techniques chromatographiques pour la séparation des protéines, l'immobilisation d'enzymes... Pour d'autres procédés l'adsorption de matière devient hautement indésirable : la filtration sur membrane, « biofouling » de membranes ou d'organes artificiels (encrassement de surfaces synthétiques en contact avec les milieux naturels par adsorption de biomatériaux), la fabrication de matériaux destinés à la microélectronique ou l'optique.

Dans le cas qui nous intéresse ici : l'adsorption de nanoparticules chargées sur des surfaces chargées, nous avons du développer une méthodologie originale.

### **Lien entre la taille des objets étudiés et l'instrumentation**

De nombreux travaux sont relatifs à l'étude de l'adsorption de particules de taille micro ou submicrométriques jusqu'à la centaine de nanomètres telles que les particules de latex<sup>32,33</sup>, d'hématites<sup>34</sup>, ou de silice (Ludox)<sup>35,36,37</sup>. Pour ces particules de taille micrométrique, la technique la plus couramment utilisée pour caractériser les dépôts sur substrats est la microscopie optique<sup>38,39,40</sup>. Cependant, on peut aussi citer les mesures de déplétion par turbidimétrie<sup>41</sup>, l'interférométrie, la chromatographie (HPLC) couplée à un système de détection adéquat, les mesures de fluorescence ou enfin les mesures de potentiel d'écoulement<sup>42</sup>.

Grâce au développement de la microscopie à champs proches (AFM\*)<sup>43</sup>, des systèmes composés de particules de taille allant de 100nm jusqu'à 5nm ont pu être étudiés. C'est le cas de dépôt de latex<sup>43</sup> (~100nm) de particules colloïdales d'or<sup>44,45</sup> (~10nm) et de petites protéines comme la ferritine<sup>46</sup>. Plus récemment, les techniques optiques de réflectométrie<sup>47,48</sup>, d'ellipsométrie ont été perfectionnées pour pouvoir étudier l'adsorption de particules nanométriques (particules d'or<sup>49,50,51</sup>) mais aussi de molécules (SDS\*\* et PEI)<sup>52</sup>, de macromolécules comme les poly-électrolytes(PVI<sup>+</sup>)<sup>53,54</sup>, (PVP<sup>+</sup>, AMA<sup>+</sup>)<sup>55</sup> et dendrimères (DAB-64<sup>+</sup>)<sup>56,57</sup> ainsi que de petites protéines (BSA, lysozyme<sup>58</sup>).

Nous avons pour notre part choisi de travailler simultanément avec l'AFM, la réflectométrie et la voltammétrie cyclique. Les techniques optiques telles que la réflectométrie basées sur l'étude de la modification de l'indice de réfraction au niveau du substrat par adsorption de matériel, permettent d'avoir accès aux cinétiques de dépôt. La microscopie atomique permet en plus de visualiser la structure des dépôts au niveau du substrat. La voltammétrie donne des informations complémentaires qui seront détaillées dans la suite.

Les deux premières techniques nécessitent l'utilisation de substrats aux propriétés particulières que nous détaillons dans le paragraphe suivant.

### **Nature et propriétés des substrats**

#### ***Rugosité des substrats***

---

\* AFM : Atomic force microscopy

\*\* SDS : Sodium dodecyl sulfate, PEI: Polyethylenimine, PVI : Polyvinylimidazol, PVP : Polyvinylpyridine, AMA : Diméthylaminoethyl methacrylate, DAB-64 1,4-diaminobutane poly(propylène imine (DAB-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>64</sub>), BSA : bovine serum albumine

Lorsqu'il y a adsorption de particules ou de macromolécules sur une surface, elles induisent localement une variation du relief et de l'indice de réfraction au niveau du substrat. Pour que ces variations de relief et d'indice de réfraction puissent être détectées respectivement par AFM et par les techniques optiques, la rugosité du substrat doit être la plus faible possible (<1nm). Le mica, substrat naturel chargé négativement<sup>59,60</sup>, présente cette très faible rugosité et est donc très couramment utilisé en AFM<sup>43</sup>, le verre peut être utilisé également ("coverslip")<sup>46</sup>. Les techniques optiques nécessitent en revanche l'utilisation de substrats présentant en plus une grande réflectivité. C'est le cas des métaux tels que le silicium (Si/SiO<sub>2</sub>)<sup>61, 62</sup> et l'or. Les substrats métalliques en silicium (wafers) sont oxydés thermiquement dans un flux d'oxygène pur à 1000°C et refroidis sous argon. Cette procédure permet de former en surface une couche de SiO<sub>2</sub> de 90 à 110nm. Les substrats d'or de faible rugosité sont obtenus par dépôt d'or sur wafer de silicium. Les dépôts peuvent être obtenus par évaporation de l'or sous vide<sup>63</sup> mais la technique de pulvérisation cathodique permet d'accroître l'adhérence et la densité de dépôt<sup>64</sup>. Préalablement au dépôt d'or, une couche d'accrochage en titane de 1nm elle-même déposée par pulvérisation permet d'accroître l'adhérence de l'or.

### **Charge des substrats**

Que ce soit par mesures AFM ou mesures de réflectométrie, les résultats obtenus montrent que lorsque le substrat et les particules portent tous deux une charge de même signe il n'y a pratiquement pas d'adsorption de particules sur le substrat. Ceci peut être expliqué par la présence d'une barrière d'énergie électrostatique. Ainsi les particules de latex<sup>39</sup> (d=175nm) chargées négativement (groupements sulfonate en surface) ne s'adsorbent pratiquement pas sur mica chargé lui-même négativement. Il est donc important de pouvoir contrôler la charge du substrat et/ou des particules. On peut en effet changer la charge des particules. Par exemple, une particule chargée négativement peut devenir positive par adsorption à sa surface d'une double couche de surfactant (CTAB<sup>\*\*\*</sup>). Le taux d'adsorption augmente alors avec la quantité de surfactant fixée à la surface des particules. La plupart des autres études sur l'adsorption de particules ont plutôt été menées en utilisant des substrats modifiés par adsorption chimique de composés afin d'obtenir un état de charge convenant aux applications. On peut citer l'utilisation de PVI<sup>37</sup> et APTES<sup>\*\*\*\* 44,51</sup> sur silicium oxydé, DETA sur verre<sup>46</sup>, de poly-L-lysine<sup>65</sup> ou de silane<sup>66</sup> sur mica. La charge de ce dernier peut être inversée par traitement chimique à base de sels d'aluminium qui inversent la charge du mica<sup>67</sup>.

Une autre condition importante est de s'assurer, par ces traitements de surface, que l'adsorption est irréversible pour pouvoir étudier la cinétique de dépôt des particules et pouvoir les imager.

### **Conditions hydrodynamiques- Instrumentation**

Pour accéder aux cinétiques d'adsorption des particules ou des polyélectrolytes, les conditions de dépôt de ces particules sur substrat doivent être parfaitement maîtrisées, notamment, comme dit précédemment, l'irréversibilité de l'adsorption mais aussi les conditions hydrodynamiques. Dans ce but, plusieurs systèmes d'écoulement de solution de géométrie variable ont été mis au point, tels les systèmes à disques rotatifs (Clint et al<sup>68</sup> 1973), les collecteurs sphériques (Prieve et Ruckenstein<sup>69</sup> 1974) et cylindriques (Adamczyk and van de Ven<sup>70</sup> 1981), les canaux formés de plaques parallèles (Adamczyk et van de Ven<sup>71</sup> 1981), et

\*\*\* CTAB: Bromure de cethyltriméthylammonium

\*\*\*\* APTES : 3-aminopropyltriéthoxysilane, DETA: triméthoxysilylpropyl-diéthylène-triamine, silane: N-3-(triméthoxysilyl)-propyléthylène-diamine.

la cellule à jet ("impinging jet cell": Dabros et van de Ven<sup>38</sup> 1983). La géométrie de ces systèmes permet de réunir au niveau du substrat des conditions hydrodynamiques bien définies (écoulement laminaire). En un point sur le substrat appelé le point de stagnation, la vitesse d'écoulement sera nulle ("flow stagnation point"). Les théories de transport de matière vers le substrat ont été mises au point pour chacun de ces systèmes et adaptées aux particules colloïdales en prenant en compte les forces d'interactions à longue portée (interactions de double couche) et à courte portée (van der Waals). Ces systèmes sont en général couplés à la microscopie optique pour observer les dépôts. Plus récemment, l'impinging jet couplé à la réflectométrie a permis d'avoir accès à la fois aux cinétiques de dépôt de nanoparticules<sup>37</sup> et de petites protéines mais aussi de macromolécules<sup>56</sup> et de polyelectrolytes<sup>55</sup>.

Certains de ces systèmes d'écoulement de solution peuvent être couplés à la réflectométrie ou à l'électrochimie mais malheureusement pas aux mesures AFM. En effet, les dépôts de particules observés par AFM, sont réalisés en général par simple mise en contact du substrat et de la solution de dépôt sans circulation de la solution donc sans contrôle des mouvements de convection. L'observation AFM peut se faire en milieu liquide<sup>46</sup> (*in situ*) dans une cellule adaptée, cependant la solution ne peut être mise en circulation car les turbulences induisent une perturbation de la mesure. L'imagerie AFM peut être également réalisée à l'air après séchage des échantillons. Cette deuxième possibilité est la plus couramment employée car la qualité des images réalisées en AFM est meilleure que celle obtenue en liquide. Peu d'études cinétiques de dépôt<sup>43,46</sup> ont été réalisées par AFM, en milieu liquide de par la difficulté d'imager les dépôts de façon satisfaisante et à l'air étant donnée la lourdeur du protocole expérimental consistant à réaliser, rincer et sécher les dépôts pour différents temps d'adsorption avant leur observation. L'AFM est donc utilisée principalement pour évaluer la structure des dépôts, la distribution des particules à la surface du substrat, la distance moyenne entre particules<sup>39</sup> (les fonctions de corrélation de paires  $g(r)$ ).

### **Approche des particules vis-à-vis de substrats chargés**

Pour des raisons de commodité, les cinétiques de dépôt de particules ne sont pas exprimées comme l'évolution du nombre de particules déposées à la surface du substrat avec le temps, mais comme le recouvrement de surface  $\theta$  du substrat par les particules (1.28).

$$\theta = \pi a^2 \langle N_p \rangle \quad (1.28)$$

avec  $\pi a^2$  la surface occupée par les particules sur le substrat ( $a$ : le rayon de la particule), et  $N_p$  le nombre moyen de particules déposées par unité de surface du substrat. Les cinétiques d'adsorption de macromolécules ou de particules colloïdales sont souvent décrites par le modèle de Langmuir selon l'équation (1.29), dans laquelle  $k_a$  et  $k_d$  représentent respectivement les constantes d'adsorption et de désorption,  $\theta_{\max}$  correspond au recouvrement maximal qui puisse être atteint et  $c_b$  représente la concentration des espèces adsorbantes au voisinage du substrat prise égale à la concentration au cœur de la solution.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a c_b \left( 1 - \frac{\theta}{\theta_{\max}} \right) - k_d \theta \quad (1.29)$$

Adamzyck<sup>39,72</sup> a montré que ce modèle ne décrivait pas correctement le dépôt expérimental de particules colloïdales sur des surfaces planes aux temps longs. En effet le modèle de Langmuir conduit à des cinétiques de dépôt plus rapides que celles observées expérimentalement et n'est adapté qu'aux temps d'adsorption courts. De même, le recouvrement prédit à saturation de la surface diffère de celui observé expérimentalement.

D'autres modèles ont donc été mis au point et considèrent deux régimes d'adsorption, un régime d'adsorption linéaire pour les temps courts et non linéaire pour les temps plus longs.

### **a- Régime d'adsorption linéaire: Cinétique de dépôt initiale**

Pour les faibles recouvrements de surface du substrat, la cinétique d'adsorption de particules est linéaire par rapport au temps et sa pente est proportionnelle à la concentration de la suspension colloïdale. Il est possible à partir des variations de  $N_p$  avec le temps d'avoir accès au flux limite de particules  $j_0$ .

Adamczyk<sup>39</sup> a pu noter dans le cas de particules de latex (-) ( $d=870\text{nm}$ ) adsorbées sur mica dérivé chimiquement (+) un effet très marqué de l'influence de la force ionique (concentration de l'électrolyte) de la suspension colloïdale sur le flux de particule vers la surface. En effet la vitesse d'adsorption augmente lorsque la force ionique du milieu diminue. Les interactions électrostatiques de double couche (de types attractives) entre les particules et le substrat sont à l'origine de l'augmentation de la vitesse de diffusion des particules vers la surface, donc de l'augmentation de la vitesse d'adsorption. Le processus de diffusion des particules résulte donc d'un couplage entre les forces spécifiques, les forces électrostatiques et les forces hydrodynamiques. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, les interactions de double couche sont écrantées et la vitesse d'adsorption diminue. Cet effet va à l'encontre de l'effet de sel décrit plus loin, on parle donc d'effet de sel inverse.

L'influence sur taux d'adsorption de l'effet de sel inverse est très marquée dans le cas de grosses particules ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) mais disparaît pour des tailles de particules inférieures à 100nm. Ainsi bien que le rapport taille de la double couche/rayon des particules soit plus important lorsque les particules sont plus petites, l'importance des interactions de double couche dans le processus de diffusion est moindre. Le coefficient de diffusion des particules évolue avec la taille des particules en  $1/r$ , et sera donc 10 fois plus important pour les particules de 100nm que pour des particules de taille micrométrique. L'influence des forces d'interactions électrostatiques attractives par rapport aux forces hydrodynamiques semble devenir négligeable dans le cas de particules nanométriques. Pour les petites particules, les cinétiques de dépôt initiales seront donc indépendantes de la force ionique du milieu.

### **b- Régime d'adsorption non linéaire: temps longs**

Lorsque l'adsorption de particules sur le substrat devient importante, il apparaît une déviation à la linéarité de l'adsorption par rapport au temps (loi de Langmuir). Cette déviation apparaît parce que les particules déjà adsorbées exercent des forces spécifiques et des forces hydrodynamiques sur les particules qui s'approchent du substrat. Cela se traduit par un effet de blocage de la surface, ou effet de volume d'exclusion qui est responsable de la diminution du taux d'adsorption aux recouvrements de surface élevés. Le taux d'adsorption théorique est variable selon que l'on considère des particules assimilables à des sphères dures ou bien des particules chargées entourées de leur double couche. Dans ce dernier cas, le taux d'adsorption dépend de la force ionique du milieu de dépôt.

#### ***Effet de blocage de la surface***

Cet effet de blocage est dépendant du niveau de recouvrement, de la distribution des particules sur le substrat, de la taille et de la forme des particules, des propriétés du substrat notamment sa charge, de la force ionique et du mécanisme de transport (diffusion, convection, force extérieure). Ces éléments cumulés affectent le dépôt des particules de façon non linéaire ce qui rend l'analyse de ce phénomène difficile. Cependant une variété de modèles approximatifs a été proposée pour tenter de rendre compte des variations du taux d'adsorption

en régime non linéaire. Ces modèles plus élaborés que le modèle de Langmuir qui néglige la répartition des particules en surface, sont décrits dans une revue écrite par Adamczyk<sup>32</sup>.

Une des approches les plus utilisées est le modèle **RSA**<sup>73\*\*</sup> (adsorption séquentielle de façon aléatoire) dont nous détaillons les principes ici:

- Les particules sont placées de façon aléatoire sur un plan d'adsorption homogène toutes les positions sur le plan sont accessibles avec la même probabilité.
  - si la particule déposée recouvre une particule déjà adsorbée, l'adsorption n'est pas effective et un autre essai est réalisé.
  - autrement la particule est placée avec une probabilité de 1 dans le cas de sphères dures ou avec une probabilité calculée à partir de la distribution de Boltzmann dans le cas de particules interagissantes.
- Une fois la particule fixée, sa position est définitive (postulat d'adsorption localisée)

Une fonction de blocage est évaluée dans le calcul RSA en réalisant, à un recouvrement de surface donné, un grand nombre de tentatives virtuelles d'adsorption  $N_{tent}$  parmi lesquelles  $N_{suc}$  sont réussies.

$$B(\theta) = \frac{N_{suc}}{N_{tent}} \quad (1.30)$$

Le processus RSA continue jusqu'à ce que plus aucune nouvelle particule ne puisse s'adsorber, c'est-à-dire lorsque le recouvrement maximum est atteint ( $B(\theta) \rightarrow 0$ ). Dans le cas de systèmes dans lesquels les particules peuvent diffuser en surface une fois adsorbées, le recouvrement maximal est atteint lorsque ces particules s'organisent à la surface en un cristal hexagonal compact selon deux dimensions ( $\theta_{max} = \pi/(2\sqrt{3}) \approx 0.91$ ). Dans le cas où l'adsorption est irréversible, une fois déposées, les particules ne peuvent plus bouger, et le recouvrement par des sphères dures dans ce cas atteint seulement  $\theta_{jam} = 0.547$  (**jamming limit**: limite d'encombrement). Dans la pratique ce taux de recouvrement est difficilement atteint. La polydispersité des suspensions colloïdales par exemple est souvent négligée bien qu'elle doive être prise en compte dans le calcul du recouvrement et bien qu'elle influence le processus RSA lui-même. En effet les petites particules vont s'adsorber prioritairement rendant l'accès difficile aux plus grosses<sup>32</sup>, ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur de recouvrement calculée par rapport au cas monodisperse.

### **Effet de sel (force ionique)**

Dans le cas de sphères interagissant entre elles via leur double couche (interactions électrostatiques répulsives) la distance de moindre approche est modulée par l'importance de ces interactions. En effet la portée des répulsions électrostatiques dans le cas de particules chargées correspond à la longueur d'écrantage de Debye  $\kappa^{-1}$  et dépend de la force ionique du milieu. Ainsi en diminuant la force ionique, on observe une décroissance notable du recouvrement à saturation  $\theta_{max}$  par rapport à  $\theta_{jam}$ . Les cinétiques d'adsorption présentent donc différents paliers de saturation dont la valeur augmente avec la force ionique. L'écart entre ces plateaux varie avec la taille des particules considérées. En effet, l'effet de sel est plus important lorsque  $\kappa^{-1}$  dépasse le rayon  $a$  de la particule (paramètre d'écrantage  $\kappa a < 1$ ). Pour des sphères molles, le calcul du recouvrement à partir de la taille réelle des particules est donc surestimé.

---

\*\* RSA : random sequential adsorption

Semmler a proposé un modèle<sup>74, 75</sup> permettant d'estimer le taux de recouvrement à saturation de la surface, en fonction de la force ionique du milieu. Ce modèle considère un rayon effectif  $a_{eff}$  des particules prenant en compte l'épaisseur de la double couche électrique et permet d'avoir accès au recouvrement via l'équation (1.31), avec  $a$  le rayon de la particule et 0.547 le recouvrement maximum obtenu pour des sphères dures.

$$\theta_{max} = 0.547(a/a_{eff})^2 \quad (1.31)$$

Le rayon effectif est défini selon (1.32) avec  $u(r)$  le potentiel Coulombien écranté donné par (1.33).

$$a_{eff}^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty r [1 - \exp(u(r)/k_B T)] dr \quad (1.32)$$

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left[ \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right]^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (1.33)$$

$$Z = (a / L_B)(4\kappa a + 6) \quad (1.34)$$

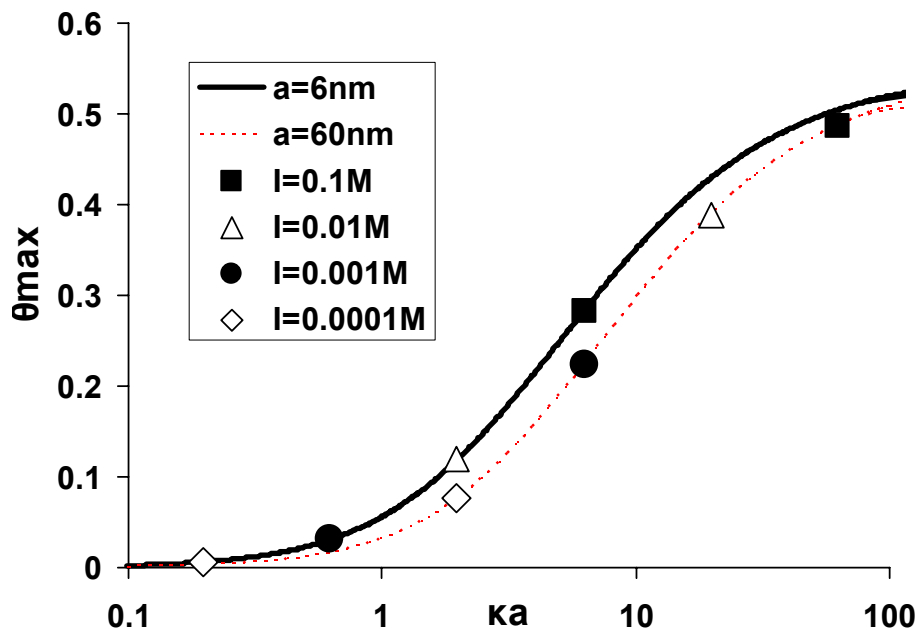
Le paramètre  $Z$  correspond à la charge effective des particules déterminée dans l'approximation de Poisson-Boltzmann selon (1.34).  $L_B$ , la longueur de Bjerrum, est définie selon (1.35) et correspond à la distance entre deux charges lorsque l'énergie coulombienne est égale à l'énergie thermique ( $L_B \approx 0.72$ nm dans l'eau).

$$L_B = e^2 / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T) \quad (1.35)$$

L'équation (1.32) donnant le rayon effectif peut être résolue numériquement. Cependant, une approche alternative utilise la comparaison entre  $u(r)$  et  $k_B T$  et définit  $a_{eff}$  comme la solution de l'équation  $\lambda u(2a_{eff}) = 1$ . La résolution analytique approchée de cette équation conduit à (1.36) avec  $A$  défini selon (1.37) et en prenant  $\lambda = 2.8$ .

$$a_{eff} = (2\kappa)^{-1} \ln(A / \ln A) \quad (1.36)$$

$$A = \lambda Z^2 \kappa L_B \exp(2\kappa a) (1 + \kappa a)^{-2} \quad (1.37)$$



**Figure 11:** Le recouvrement théorique à saturation  $\theta_{max}$  est tracé en fonction du paramètre d'écrantage  $\kappa a$  pour deux tailles de particule  $a=6$ nm et  $a=60$ nm. Les valeurs de recouvrement à quatre forces ioniques différentes sont reportées sur les courbes associées aux deux tailles de particules et mettent en



évidence l'effet important de la taille de la double couche  $\kappa^{-1}$  sur le taux de recouvrement des plus petites particules.

Le calcul du rayon effectif pour une particule de rayon 6nm, donne 8 nm pour une force ionique  $I=0.1\text{mol L}^{-1}$ , 13 nm pour  $I=0.01\text{mol L}^{-1}$ , 25 nm pour  $I=10^{-3}\text{mol L}^{-1}$ , et 56 nm pour  $I=10^{-4}\text{mol L}^{-1}$ . Le recouvrement à saturation  $\theta_{\text{max}}$  est tracé Figure 13 en fonction du paramètre d'écrantage  $\kappa a$  pour deux tailles de particule  $a=6\text{nm}$  (symboles sur la ligne continue) et  $a=60\text{nm}$  (symboles sur la ligne en pointillés). Les valeurs de recouvrement de surface à saturation à une même force ionique varient d'un facteur deux entre les deux tailles de particules. L'effet de sel sur le recouvrement de surface à saturation est d'autant plus marqué que la particule est petite.

Ces modèles seront utilisés pour expliquer les faibles taux de recouvrement des particules dans certaines conditions rencontrées au chapitre 3.2. Pour évaluer ce taux de recouvrement, nous avons utilisé plusieurs techniques détaillées dans ce qui suit.

### **Choix et description des outils pour étudier les dépôts**

#### **a- La microscopie à champ proche: l'AFM**

Parmi les techniques dérivées de la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) est certainement celle qui a connu le développement le plus important, puisqu'elle offre la possibilité d'imager tout type d'échantillons (conducteur ou non) avec une précision de l'ordre de l'échelle moléculaire alors que le STM ne permet que l'étude d'échantillons conducteurs.

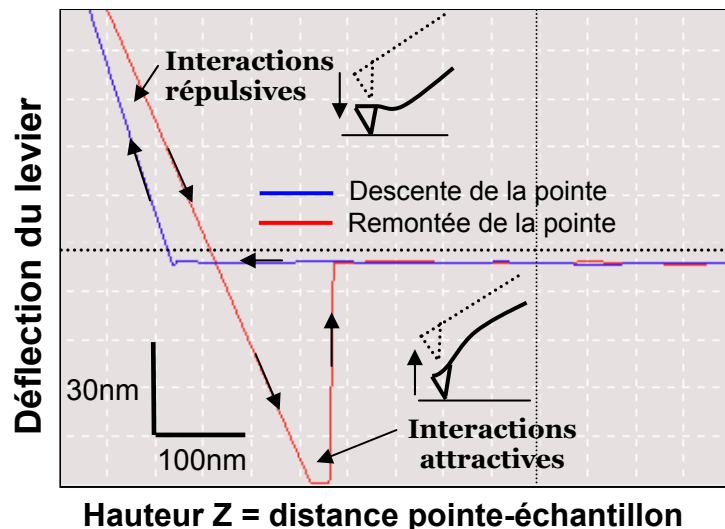
#### ***Principe***

Le principe de l'AFM, consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, théoriquement terminée par un atome, placée à une très faible distance de façon à mesurer les forces d'interactions entre cet atome et ceux de l'échantillon. Cette pointe est attachée à l'extrémité d'un levier de constante de raideur connue (cantilever). La mesure de la déflexion du levier permet d'accéder à la force d'interaction entre la pointe et la surface.

Les forces responsables de la déflexion du levier sont principalement les forces électrostatiques et de Van Der Waals. On peut visualiser l'intensité de ces forces en traçant une courbe de force pointe échantillon représentant l'intensité de la courbure du levier en fonction de la distance pointe échantillon (hauteur Z au dessus de l'échantillon). Lorsque la pointe approche de l'échantillon à très courte distance, les interactions de type répulsives entre nuages électroniques des atomes de la pointe et ceux de la surface apparaissent et écartent le levier de sa position d'équilibre (déflexion). Lorsqu'ensuite la distance pointe échantillon augmente à nouveau, les interactions de van der Waals se manifestent et retiennent la pointe au niveau de la surface, courbant ainsi le levier. Ce phénomène d'hystérésis est mis en évidence sur la Figure 12.

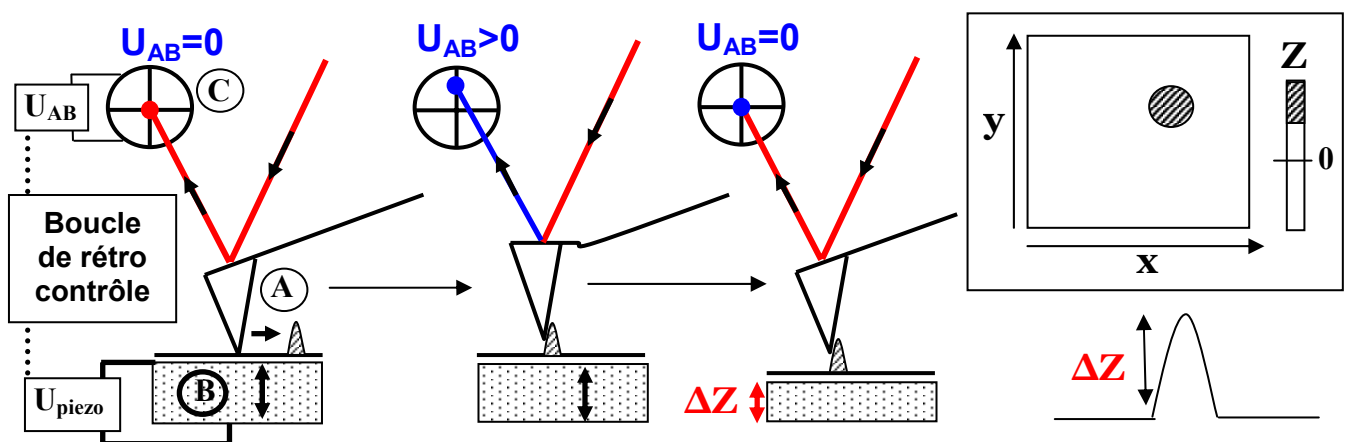
Les mouvements du levier sont mesurés à l'aide d'un système optique simple : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du levier et capté par un cadran constitué de 4 photodiodes dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier qui supporte la pointe aussi faibles que 0.1 nm. Ces photodiodes décomposent les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface. L'échantillon à étudier est placé sur le scanner qui est composé de trois cales piézo-électriques. Deux de ces cales assurent le balayage de l'objet selon les axes x et y et la troisième permet le mouvement suivant l'axe z. Lorsque

l'échantillon se déplace sous la sonde, les interactions entre la pointe et l'objet varient, notamment en fonction de la nature de l'objet et de la distance pointe-échantillon.



**Figure 12:** Courbe de force réalisée par AFM avec une pointe en nitrure de silicium et une surface d'or lors des descentes et montées successives de la pointe par rapport à l'échantillon sondé. Le phénomène d'hystérésis observé est lié à l'intervention des forces électrostatiques répulsives (dues à l'interpénétration des nuages électroniques des atomes de surface et des atomes de la pointe) et des forces attractives (force de van de Waals) se manifestant aux distances de séparation pointe échantillon plus importantes.

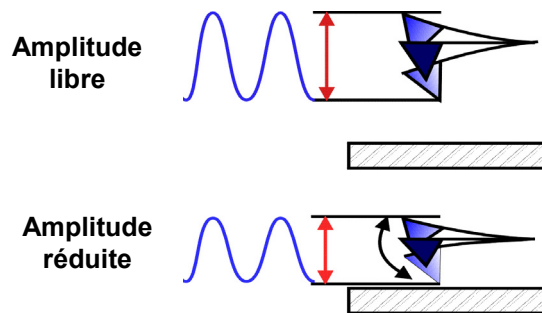
Il existe deux façons de mesurer l'intensité des interactions entre la pointe et la surface: on peut mesurer directement les flexions du levier à l'aide de la photodiode en maintenant la hauteur constante, au risque d'endommager la pointe si les échantillons ne sont pas très plats. On peut également ajuster la hauteur de la cale piézo-électrique de façon à conserver la force constante (**Figure 13**), ce qui est réalisé grâce à une boucle de rétroaction qui relie la photodiode au scanner. Il est ainsi possible de travailler selon différents régimes qui seront détaillés plus loin. Finalement les déplacements du scanner et les flexions du ressort sont enregistrés par un ordinateur afin de construire une image point par point de l'objet balayé.



**Figure 13:** Principe de l'AFM. A une déflexion du levier (A) correspond une tension  $U_{AB}$  sur le photodétecteur (C). Une boucle d'asservissement permet de faire varier la hauteur du transducteur (B) de  $\Delta Z$  et ainsi amener la tension  $U_{AB}$  à 0. Un balayage sur l'échantillon selon les axes X et Y permet, en enregistrant les variations de Z, de reconstituer une image dans les trois dimensions

### Imagerie

L'imagerie AFM de nanoparticules d'oxydes de fer adsorbées sur substrat présente quelques problèmes car ce sont des objets chargés et faiblement adsorbés. Selon la charge des objets sondés, on pourra observer tout d'abord une pollution progressive de la pointe AFM lors de son utilisation, rendant la précision des mesures de moins en moins bonne et réduisant la définition de l'image. En effet la pointe est chargée négativement, elle attirera donc les particules d'oxyde de fer chargées positivement. Pour limiter ces problèmes de pollution, on peut effectuer un traitement de surface de la pointe de façon à ce qu'elle porte une charge différente ou utiliser le **mode oscillant («tapping»)** de mesure qui permet de réduire le temps de contact pointe-échantillon.



**Figure 14:** Le principe du mode oscillant consiste à faire osciller le levier à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude dite « libre » (quelques dizaines de nanomètres) lorsque la pointe est éloignée de la surface. La pointe vibre au-dessus de l'échantillon et lorsqu'elle se rapproche, les différentes forces d'interaction induisent une modification de l'amplitude (amplitude réduite). Lorsque la pointe balaye la surface, les variations de hauteur du scanner pour maintenir l'amplitude réduite constante sont enregistrées afin de donner une image topographique de l'échantillon.

Les modes de mesure en AFM peuvent être divisés en deux groupes : les modes dits de «contact» et les modes dits de «non-contact». Ces deux modes se réfèrent aux forces d'interaction mises en jeu lors de l'acquisition des images. Nous ne détaillerons ici que le mode contact. En mode contact, l'opérateur se place dans la partie répulsive (Figure 12) de la courbe représentant les forces d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance pointe échantillon. Le balayage de la pointe sur la surface peut se faire de deux façons :

- En maintenant la pression exercée par la pointe constante sur toute la surface de l'échantillon. Ce mode correspond au **mode contact à force constante**. Ce mode de mesure permet d'obtenir une cartographie des différences de hauteurs (variation des distances entre la pointe et l'échantillon pour garder une force d'interaction constante).
- En maintenant la hauteur de l'échantillon constante. Ce mode correspond au **mode contact à hauteur constante**. Ce mode de mesure est uniquement utilisé dans le cas de surfaces extrêmement planes, puisque des variations brusques de topographie peuvent endommager la pointe. Il permet d'obtenir une cartographie des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon.

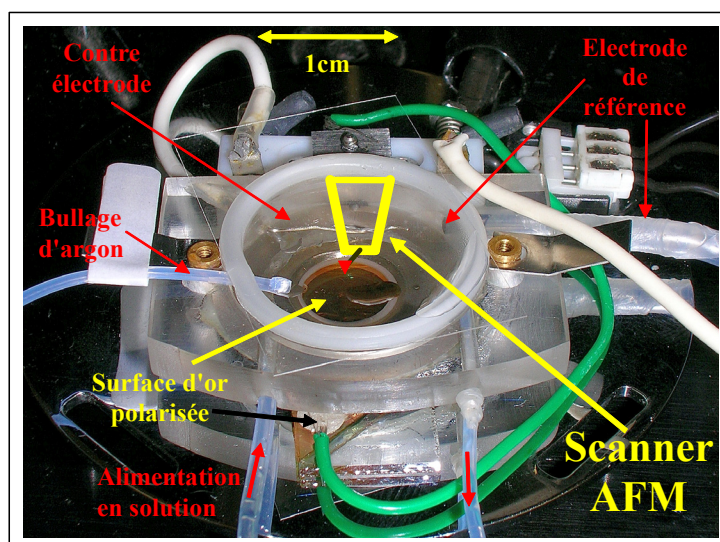
Nous avons utilisé un mode contact particulier, le mode oscillant ("tapping"®), pour observer les nanoparticules d'oxyde de fer déposées sur mica. Ce mode dont le fonctionnement est décrit Figure 14, est particulièrement adapté à l'observation d'échantillons assez faiblement adsorbés sur une surface ; c'est le cas des nanoparticules que nous utilisons. En effet, en mode contact, les forces de friction peuvent provoquer l'entraînement ou le déplacement d'objets

faiblement adsorbés sur la surface. En revanche, en mode oscillant, ces forces de friction sont très diminuées de par le faible temps de contact entre la pointe et les objets à chaque oscillation ; de plus la pression appliquée par la pointe sur l'échantillon est aussi diminuée d'un facteur 10-100.

### *Air ou liquide?*

Nous disposons au laboratoire de deux scanners AFM, modèle "Nanoscope III" (Digital Instrument, USA) et "Multimode" (Molecular Imaging, USA). Ces deux instruments pouvant travailler tout deux dans l'air ou le liquide se complètent. En effet, le scanner nanoscope III est idéal pour les mesures AFM en mode oscillant dans l'air mais ne peut analyser que des échantillons de taille réduite (section  $2\text{cm}^2$ ). Nous ne disposons pas de la cellule commerciale permettant de générer le mode oscillant en milieu liquide. Le scanner "Multimode" lui permet d'imager de plus grands échantillons mais ne permet pas de par sa gamme de fréquence accessible de générer le mode oscillant dans l'air.

Pour pouvoir travailler *in situ* (en milieu liquide) en mode oscillant sur le scanner "Multimode", nous avons utilisé des surfaces d'or de taille importante (jusqu'à  $4\text{cm}^2$ ), permettant d'être adaptées sur une cellule liquide AFM (Figure 15) mise au point au laboratoire. Cette cellule est une cellule électrochimique permettant la mise sous potentiel de la surface à analyser (électrode de travail en or), et permettant également de réaliser des mesures électrochimiques. Une contre électrode en platine associée à une électrode de référence (Ag/AgCl) de faible dimension (section  $2\text{mm}^2$ ). Cette dernière, qui est constituée d'un électrolyte KCl/AgCl contenu dans un corps en téflon, permet un réel contrôle du potentiel imposé; le fritté habituellement utilisé est remplacé ici par un bouchon de carbone vitreux serti dans le téflon à l'extrémité de l'électrode et permettant tout de même les échanges ioniques. Enfin une circulation de la suspension colloïdale ou de l'électrolyte (préalablement désoxygénés) dans la cellule est assurée par une pompe péristaltique (Gilson) et l'ensemble du scanner est placé dans une enceinte fermée sous atmosphère inerte (circulation d'argon). La cellule électrochimique a été mise au point pour pouvoir étudier les variations de recouvrement de la surface d'or par les particules en fonction du potentiel imposé et pour étudier l'effet des transformations électrochimiques sur la taille des particules.



**Figure 15:** Cellule AFM liquide conçue pour être adaptée au scanner "Molecular imaging". Electrochimie in-situ ou polarisation du substrat possible.

Cette cellule nous a permis d'imager en milieu liquide les substrats d'or de faible rugosité mais n'a pas permis d'imager les dépôts de particules de façon satisfaisante. En effet les particules faiblement adsorbées sur le substrat sont déplacées voir décrochées de la surface lors du passage de la pointe même en polarisant le substrat. Nous avons donc été contraints d'observer les dépôts de particules dans l'air. La cellule électrochimique a alors été utilisée pour réaliser les dépôts sous potentiel de particules sur des surfaces d'or plus petites (2cm<sup>2</sup>) adaptées au scanner "Nanoscope III". Les échantillons après rinçage sous potentiel sont ensuite séchés à l'étuve et imagés dans l'air. La cellule électrochimique couplée à l'AFM a trouvé également d'autres applications au laboratoire telles que le dépôt électrochimique de plots nanométriques de platine sur wafer de silicium observés *in situ*.

### *Analyse et comptage*

Une fois les images réalisées, on peut effectuer un comptage des particules déposées sur la surface de mica ou d'or. Le comptage des particules peut être réalisé manuellement pour les temps d'adsorption très courts et les faibles concentrations en particule dans la solution de dépôt, cependant pour les temps plus longs le comptage devient laborieux. Nous nous sommes donc servis d'un programme informatique développé au laboratoire, qui nous a permis d'évaluer facilement le nombre de particules et leur répartition en taille sur un grand nombre d'images et des surfaces plus grandes. L'intérêt de ces comptages est que l'on a accès à la concentration surfacique de particules mais aussi aux distributions en taille des particules. On pourra en outre obtenir des fonctions de distribution des particules à la surface et obtenir ainsi des informations sur leurs interactions.

La préparation des échantillons décrite au dessus et les mesures AFM à l'air en mode oscillant se sont avérées être adaptées à l'observation des dépôts à des taux de recouvrements moyens. Aux temps longs lorsque le recouvrement est élevé ainsi qu'aux temps d'adsorption très courts, des problèmes apparaissent. Pour les temps d'adsorption très courts, la reproductibilité des mesures est faible, le contrôle du temps de dépôt (extraction du substrat de la solution et rinçage) et l'établissement de statistiques à partir du comptage des particules aux faibles taux de recouvrements sont autant d'éléments affectant la reproductibilité. Aux recouvrements élevés, une contamination progressive de la pointe au cours du temps avec les particules chargées positivement apparaît, on observe alors un diamètre apparent des particules important par effet de convolution entre la pointe polluée et les particules déposées, voire des dédoublements d'images des particules. La pointe ne peut dans ces conditions pas distinguer deux particules nanométriques très proches l'une de l'autre et le taux de recouvrement de surface devient difficile à évaluer. L'AFM s'est avérée très utile pour évaluer la taille des particules, la structure des dépôts et analyser l'effet des transformations électrochimiques sur les particules mais n'est pas adaptée pour étudier les cinétiques d'adsorption de nanoparticules d'oxyde de fer. Nous avons pour cela privilégié l'utilisation de la réflectométrie.

### **b- Réflectométrie laser**

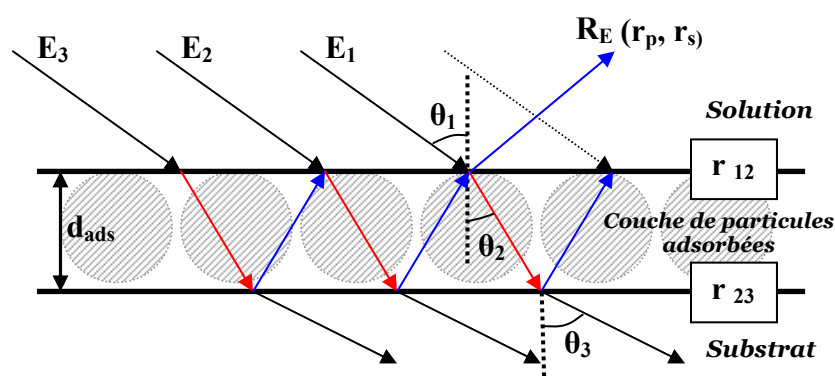
On distingue généralement deux types de mesures d'adsorption par réflexion: les mesures ellipsométrique et réflectométrique. Elles sont toutes deux basées sur le même principe reliant le changement des coefficients complexes de réflexion à une interface à l'apparition d'une couche d'indice de réfraction différent. Ces deux techniques mesurent les changements d'intensité d'un faisceau réfléchi sur un substrat résultant de l'apparition d'une nouvelle couche (perturbation du profil d'indice par l'adsorption de matériel). Dans l'ellipsométrie, l'évaluation des changements d'intensité réfléchie et de polarisation permet de déterminer l'indice et l'épaisseur de la couche adsorbée, assimilée à une couche homogène. En ce qui concerne la

réflectométrie, on distingue deux méthodes de mesure: la réflectométrie à angle fixe ou bien à angle variable. A angle variable, la mesure des variations d'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence (au voisinage de l'angle de Brewster\*) permet d'accéder à l'épaisseur de la couche adsorbée et à la masse adsorbée par unité de surface. A angle fixe, seules sont prises en compte les variations relatives d'intensité réfléchi entre la surface nue et la surface recouverte par une couche de matériel adsorbé. La réflectométrie à angle fixe, très largement utilisée pour étudier l'adsorption de polymère sur des substrats métalliques, s'est avérée parfaitement adaptée à l'étude de particules nanométriques et nous a permis d'avoir accès à la cinétique d'adsorption des particules aux interfaces métal/solution (temps de résolution de l'ordre de la seconde entre deux mesures). Les résultats obtenus sont présentés au chapitre 3.1. Nous détaillons dans la suite le principe de ces mesures.

### Principe

D'un point de vue optique, l'interface solution substrat est considérée comme étant formée par un dioptré plan séparant deux milieux semi-infinis (interface de Fresnel). Lorsque l'on envoie une onde électromagnétique plane monochromatique et polarisée (onde incidente) sur une interface séparant deux milieux diélectriques (solution et substrat), une onde réfléchi se propage dans la solution et une onde transmise se propage dans le substrat. L'amplitude des composantes perpendiculaires (s) et parallèles (p) au plan d'incidence du champ électrique relatif au faisceau réfléchi est modifiée par rapport à celle du faisceau incident. Le rapport des amplitudes des champs électriques incident et réfléchi dans les deux directions est appelé coefficient de réflexion des composantes parallèles et perpendiculaires ( $r_p$  et  $r_s$ ). Ces coefficients sont donnés par les relations de Fresnel. Ils peuvent être reliés à la fraction d'énergie réfléchi par l'interface dans les deux directions: les réflectivités parallèle et perpendiculaire  $R_p$  et  $R_s$ , avec  $R_p = \|r_p\|^2$  et  $R_s = \|r_s\|^2$ .

Dans le cas où les particules viennent s'adsorber sur la surface du substrat, elles constituent une nouvelle couche ayant son propre indice de réfraction (Figure 16). Cette nouvelle interface d'un point de vue optique peut être modélisée par un système de trois milieux d'indices différents séparés par deux dioptrés ( $r_{12}$  et  $r_{23}$ ).



**Figure 16:** Réflexion à la surface du substrat couvert par une couche de particules.

L'amplitude du rayon émergent  $R_E$  est la somme d'une diffraction différente de chacune des amplitudes des rayons  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , après une ou plusieurs réflexions sur les dioptrés 12 et

\* Lorsque l'on envoie un faisceau lumineux sur un dioptré, on observe en général une réflexion partielle. Si le faisceau est incliné d'un angle correspondant à l'angle de Brewster, la réflexion partielle disparaît (à condition que la lumière soit polarisée dans le plan d'incidence).

**23.** Entre les composantes issues de  $\mathbf{E}_n$  et  $\mathbf{E}_{n+1}$ , il existe au niveau de  $\mathbf{R}_E$  une différence de phase  $\beta$  qui peut être calculée à partir de la loi de Snell-Descartes. Les coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  peuvent s'écrire comme une combinaison des différents termes de réflexion ( $r_{12}$ ,  $r_{23}$ ,  $r_{21}$ ), de transmission ( $t_{12}$ ,  $t_{21}$ ) et de déphasage  $\beta$ . Les réflectivités  $\mathbf{R}_s$  et  $\mathbf{R}_p$  calculées à partir de ces coefficients de réflexion sont une fonction périodique de l'épaisseur de la couche adsorbée par l'intermédiaire du terme de phase  $\beta$ .

Les mesures de réflectométrie réalisées à un angle  $\theta_1=70^\circ$  (dans le cas d'un dioptre or/eau) permettent de supprimer la contribution des réflexions (parasites) sur la surface du substrat vierge ou des particules déposées. A cet angle correspondant à l'angle de Brewster, les variations d'intensité de la lumière réfléchie mesurées correspondent bien à la modification de l'interface couche d'or/couche de particules.

### **Mesure du recouvrement $\theta$**

La mesure consiste à comparer l'intensité réfléchie sur la surface nue (sans particule) avec celle recouverte par les particules adsorbées. Les propriétés optiques du substrat vierge sont donc étudiées avant toute adsorption. Ceci est fait en analysant les intensités des composantes parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence de la lumière après réflexion sur la surface. On définit pour cela  $\mathbf{S}_0$ , le rapport des intensités réfléchies des composantes parallèle et perpendiculaire  $S_0 = (I_p/I_s)_0$ . Une fois les particules adsorbées, le rapport des intensités  $S = (I_p/I_s)_\theta$  réfléchies  $\mathbf{S}$  va être différent de  $\mathbf{S}_0$  et sera dépendant du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface. Les intensités réfléchies parallèles et perpendiculaires peuvent s'exprimer selon l'équation (1.38) en fonction des intensités incidentes  $\mathbf{I}_{p0}$  et  $\mathbf{I}_{s0}$ , des réflectivités de surface  $\mathbf{R}_p$  et  $\mathbf{R}_s$  et des facteurs de perte  $f_p$  et  $f_s$ . Ces derniers prennent en compte les pertes d'intensité par rapport au faisceau incident, dues aux réflexions sur le prisme et sur le cube séparateur ainsi que les différences d'efficacité des photodiodes (voir appareillage). La grandeur enregistrée au cours de l'adsorption est en fait  $\Delta S$  définie par  $\Delta S = S - S_0$ . Les indices  $\theta$  et  $0$  apparaissant dans (1.39) font référence à la présence ou l'absence de particules adsorbées.

$$S = f \frac{R_p}{R_s} \text{ avec } f = \frac{f_p I_{p0}}{f_s I_{s0}} \quad (1.38)$$

$$\Delta S = f \left[ \left( \frac{R_p}{R_s} \right)_\theta - \left( \frac{R_p}{R_s} \right)_0 \right] \quad (1.39)$$

Si le rapport des réflectivités varie linéairement en fonction du recouvrement  $\theta$ , la quantité de particules adsorbées est reliée à  $\Delta S/f$  selon (1.40).

$$\frac{S}{f} - \frac{S_0}{f} = \left[ \left( \frac{R_p}{R_s} \right)_\theta - \left( \frac{R_p}{R_s} \right)_0 \right] = \frac{d \left( \frac{R_p}{R_s} \right)}{d\theta} \theta \quad (1.40)$$

En définissant le facteur de sensibilité  $A_s$  par (1.41) on obtient la relation reliant le recouvrement au signal mesuré (1.42).

$$A_s = \frac{1}{S_0} \cdot \frac{dS}{d\theta} = \frac{1}{\left( \frac{R_p}{R_s} \right)_0} \cdot \frac{d \left( \frac{R_p}{R_s} \right)}{d\theta} \quad (1.41)$$

$$\theta = \frac{\Delta S}{S_0} \cdot \frac{1}{A_s} \quad (1.42)$$

Le facteur de sensibilité doit être suffisamment grand<sup>47</sup> pour pouvoir mesurer une variation du signal  $S/S_0$  et ainsi détecter une adsorption. La sensibilité de la méthode peut être optimisée en jouant sur l'épaisseur du substrat. La solution la plus généralement répandue pour augmenter la sensibilité de la technique est de préparer un film mince de l'adsorbant à étudier (adsorbant diélectrique comme la silice ou bien adsorbant métallique d'or de zirconium ou de zinc) sur une plaque (wafer) de silicium (voir §1.3.2). L'interface alors composée de 4 milieux comprenant successivement la solution, la couche de particules adsorbées, la silice ou l'or (substrat) et le silicium, devient difficile à décrire optiquement. L'étude présentée au chapitre 3.2 se contente d'une interprétation qualitative basée sur la variation du signal  $\Delta S/S_0$ . Un travail en collaboration avec le professeur F. Membrey (Université de Besançon) est en cours pour mettre au point un modèle optique permettant de corréler le signal mesuré au taux de recouvrement exact des substrats.

Afin de mener à bien cette étude nous avons du choisir un substrat adapté à la technique de réflectométrie.

### *Choix des substrats*

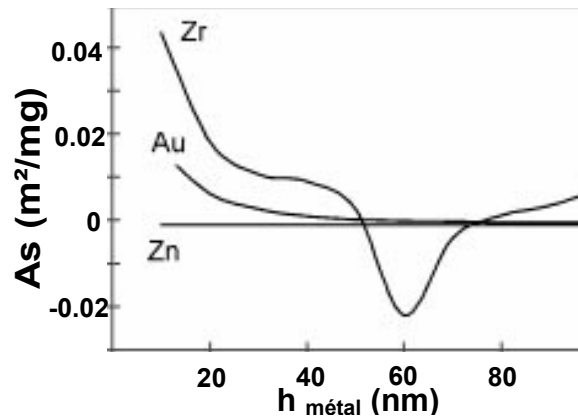
Le silicium présente les caractéristiques de planéité et d'homogénéité optique exigées en réflectométrie et possède en plus un indice de réfraction très élevé par rapport à la silice ou l'or ( $n_{Si}=3.882$ ,  $n_{SiO_2}=1.460$  et  $n_{Au}=1.597$ ) qui constituent la couche adsorbante. Ceci assure une grande réflexion de la lumière à l'interface silice/silicium ou or/silicium. A la différence des milieux diélectriques, les métaux présentent la propriété d'absorber la lumière. La propagation de l'onde lumineuse est très différente de celle dans un milieu diélectrique comme la silice, à cause de l'apparition dans un milieu absorbant d'ondes non uniformes<sup>76</sup>. La théorie électromagnétique de la lumière reste valable dans un milieu absorbant à condition d'y introduire un indice de réfraction complexe  $\hat{n}_{m\acute{e}tal}$  (1.43) avec  $K_{0m\acute{e}tal}$  le coefficient d'extinction. L'absorption de la lumière à l'intérieur de la couche métallique apparaît dans la partie imaginaire de l'indice de réfraction. L'angle d'incidence étant réel, l'angle de réfraction est complexe, les relations de Descartes et Fresnel restent alors applicables aux milieux absorbants.

$$\hat{n}_{m\acute{e}tal} = n_{0m\acute{e}tal} (1 + iK_{0m\acute{e}tal}) \quad (1.43)$$

Dans le cas où la couche adsorbante est de nature métallique, la sensibilité est fortement dépendante de l'épaisseur de couche déposée. En effet lorsque l'épaisseur de la couche est trop importante ( $>100nm$ ), la lumière réfléchi sur l'interface ne résulte que d'une unique réflexion sur la surface du métal, car toute la lumière pénétrant dans la couche métallique est absorbée. Dans ce cas le métal se comporte comme un milieu semi-infini.

Pour une épaisseur donnée la sensibilité dans le cas du zirconium est plus élevée que dans le cas de l'or. Lorsque l'épaisseur de métal déposée augmente, des variations périodiques de la sensibilité apparaissent et expliquent le profil particulier de la courbe de sensibilité apparaissant Figure 17 notamment pour le zirconium. La production d'interférence par la couche métallique serait à l'origine de ces variations périodiques. Elles apparaissent uniquement lorsque le coefficient d'extinction est faible ( $K \sim 0$ ) et sont amorties aux grandes épaisseurs par absorption de l'énergie lumineuse.





**Figure 17:** Variation du facteur de sensibilité  $As$  en fonction de l'épaisseur de métal pour trois métaux, l'or, le zirconium et le zinc (*Thèse T. Roques-Carmes Université de Franche-Comté 2002*).

Par comparaison, le facteur de sensibilité du zinc ne varie pas avec l'épaisseur de métal, le métal se comporte comme un milieu semi-infini. Toute la lumière incidente se trouve fortement absorbée, les mesures d'adsorption par réflectométrie sont donc impossibles. Dans le cas de l'or, la sensibilité décroît de façon continue avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 80nm. Une épaisseur d'or sur silicium entre 13 et 17 nm correspond à une sensibilité acceptable. Il a été constaté expérimentalement qu'une épaisseur de 30nm ne permet plus de détecter les variations de signal liées à l'adsorption des particules d'oxydes de fer. Nous avons utilisé dans cette étude des wafers de silicium sur lesquels des dépôts d'or ont été réalisés par la société ACM (France) grâce à la technique de pulvérisation sous champ magnétique ("magnetron sputtering"<sup>63,64</sup>). L'épaisseur a été évaluée par éllipsométrie à 20nm (laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces, Université de Franche-Comté). La rugosité moyenne de surface a été déterminée à partir d'images AFM réalisées sur les substrats en mode tapping et correspond à 0.3nm.

### *Appareillage*

Le montage de réflectométrie à angle fixe développé au laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces de l'université de Franche-Comté d'après un montage décrit par Dabros et van de Ven<sup>38</sup> est constitué d'un laser Helium/Néon ( $\lambda=632$  nm, puissance 5 mW), d'une cellule à jet, d'un cube séparateur de polarisation et de deux photodiodes. La cellule à jet avec son point de stagnation est constituée d'un prisme et d'un porte-échantillon et est alimentée en solution grâce à une pompe péristaltique (Gilson). Dans la zone de stagnation (§1.3.3) qui nous intéresse le jet de solution est dévié de sa direction normale au substrat en un flux radial. A cet endroit, la vitesse du fluide reste constante dans une zone de surface ne représentant que 40% de la section du jet. Il existe un point de stagnation à l'intersection de l'axe de symétrie du jet avec la surface du substrat d'or. Au point de stagnation (surface égale à 20% de la section du jet) les conditions hydrodynamiques sont parfaitement contrôlées. A proximité de ce point, les particules qui étaient transportées par convection ne peuvent atteindre ce point que par diffusion, Dabros et van de Ven ont établi l'équation décrivant ce transport diffusivo-convectif<sup>38</sup> pour cette géométrie de cellule. Le contrôle strict des conditions hydrodynamiques permettra dans un futur proche d'exploiter les résultats quantitativement les cinétiques de dépôt tirées de la réflectométrie le dépôt des particules.

Une fois les mécanismes d'approche et dépôt des particules sur l'électrode bien compris, nous avons pu envisagé au chapitre 3.2 d'étudier les transformations électrochimiques des particules. Nous présentons dans ce qui suit la démarche suivie et les outils utilisés pour mener cette étude.

### 1.3.3. Transfert de charge particule / électrode

Pour que le transfert électronique ait lieu, les particules doivent approcher au plus près de l'électrode. Ces objets de taille finie à l'approche d'autres objets sont soumis à des forces attractives de type van der Waals (non spécifique). Les particules suffisamment proches de la surface de l'électrode seront donc susceptibles de s'adsorber. On peut cependant se demander quel sera l'effet de l'interpénétration des doubles couches de la particule et de l'électrode sur le processus d'approche et d'adsorption. Nous allons nous intéresser au chapitre 3.3 à l'origine des courants électrochimiques mesurés et montrerons qu'ils ne correspondent pas seulement à une réorganisation de la double couche au niveau de l'électrode suite à l'approche ou l'adsorption de la particule sur la surface mais bien à la transformation électrochimique de la particule. Dans la mesure où la particule est modifiée électrochimiquement on peut s'interroger sur la nature des transformations. Etant donné le caractère semi conducteur voire isolant de la maghémite, le processus électrochimique pourrait ne concerner que la surface des particules, cependant nous montrerons qu'il peut sous certaines conditions atteindre le cœur de la particule. Enfin une fois éventuellement transformée électrochimiquement, nous chercherons à savoir quel est le devenir de la particule: reste-t-elle à l'électrode ou diffuse-t-elle à nouveau vers la solution ?

#### Travaux relatifs à l'électrochimie en milieu colloïdal

Les quelques travaux relatifs à l'électrochimie et aux suspensions colloïdales n'abordent pas à la fois l'approche des particules de l'électrode et le transfert électronique. Certains font référence à l'approche sur l'électrode sans transfert électronique<sup>12,77,78</sup>, ou bien uniquement au transfert électronique à l'électrode<sup>11,79,80,81</sup>, d'autres étudient les transformations en solution par ajout d'agents réducteurs des particules tels que les radicaux viologène<sup>\*\*82,83,84</sup>. Nous présentons ici les résultats de ces études.

#### *Sans transfert électronique*

Les quelques auteurs qui se sont intéressés au comportement de particules aux électrodes en l'absence de transfert électronique ont mis en évidence que des interactions entre les particules et la surface existent et qu'elles dépendent du potentiel de l'électrode<sup>12,77,78</sup>. Ces interactions vont modifier l'approche des particules et éventuellement leur adsorption.

Dans le but de comprendre le phénomène d'hétérocoagulation qui est l'adsorption de particules colloïdales sur une surface plane, le comportement de particules d'or (13-22nm), à une électrode de mercure a par exemple été étudié sur une gamme de potentiel large<sup>12</sup>. Aucune réaction et donc aucun échange d'électron n'est apparu, mais les nanoparticules d'or ont été incorporées dans le mercure, formant un amalgame et permettant donc la détermination du taux d'adsorption à l'électrode par mesure de déplétion. Ce taux d'adsorption s'est avéré aux faibles forces ioniques dépendant des interactions entre la surface de mercure et les particules d'or. Ces dernières sont chargées négativement alors que la charge de surface du mercure dépend du potentiel appliqué. Aux faibles forces ioniques, si les deux métaux portent la même charge, il n'y a pas d'adsorption des particules.

L'adsorption de particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>77,78</sup> sur des surfaces métalliques d'argent et de mercure a aussi été étudiée, avec cette fois des particules plus grosses (1 $\mu\text{m}$ ) que les précédentes. Ces études ont montré que la quantité de particules adsorbées dépend du pH de la solution et du potentiel de l'électrode. L'origine de l'adsorption n'est pas purement électrostatique (interaction à longue portée) et résulte d'une compétition avec des forces

---

\*\* dérivé du 4-4'-bypyridinium

attractives à plus courte portée (van der Waals), expliquant qu'il puisse y avoir adsorption dans des conditions particulières même lorsque les particules et l'électrode portent à priori des charges de mêmes signes.

### *Avec transfert électronique*

Lorsque l'on parle de réaction aux électrodes, il s'agit de transfert électronique entre l'électrode et les particules. Les premiers travaux concernaient la réduction électrochimique d'oxydes ou bien de sulfures<sup>10</sup> sur mercure. Les polarogrammes obtenus présentent habituellement un ou deux pics, identifiés comme étant liés au transfert électronique entre l'électrode de mercure et les particules et non à un phénomène de dépolarisation de l'électrode. La taille des particules semble être un paramètre important de la réactivité, tout comme les interactions entre les particules et l'électrode. Toutefois, cette étude présente des limites liées au fait que la taille des particules et la stabilité colloïdale ne sont pas bien maîtrisées.

Heyrovsky<sup>11,79,80,81</sup> a tenté de clarifier les paramètres déterminants influençant la réactivité dans une série de quatre publications. Le comportement de nanoparticules de matériaux semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a été étudié sur électrode de mercure afin d'obtenir des informations sur leurs propriétés et sur le processus de réduction:

- Les courants polarographiques mesurés sont bien des courants de diffusion dans la plupart des cas. Le nombre d'électrons échangés  $n$  entre l'électrode et la particule dépend des réactions mises en jeu: ces réactions peuvent en effet avoir lieu seulement en surface de la particule ou bien jusqu'au cœur. Ce nombre d'électrons échangés peut également dépendre du potentiel appliqué. Etant donné la polydispersité en taille des particules, les paramètres tels que  $n$  et  $D$  (coefficient de diffusion) sont également polydisperses et donnent lieu à un élargissement des pics de courant mesurés.
- En ce qui concerne les particules  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  étudiées, la réduction électrochimique des ions  $\text{H}^+$  de surface est d'abord observée. Aux potentiels plus négatifs, la réduction directe des ions métalliques de surface semble apparaître. Dans le cas de colloïdes mixtes  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , les polarogrammes obtenus semblent être identiques aux polarogrammes obtenus avec  $\text{TiO}_2$  pur sur lequel est superposée la réduction de  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{Fe(II)}$ . Ceci atteste du transfert électronique entre la particule et l'électrode.

L'injection d'électrons dans des particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) non pas par le biais d'une électrode, mais par des radicaux réducteurs a aussi été étudiée<sup>82,83,84</sup>. Les expériences ont montré que le stade de réduction en fer métallique n'est jamais atteint, car le pouvoir réducteur du radical viologène utilisé n'est pas assez grand. Cependant les auteurs ont pu obtenir trois produits de dégradation des particules, la quantité de chaque espèce formée étant dépendante du pH:

- des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dissous en phase aqueuse
- des hydroxydes de  $\text{Fe(II)}$  adsorbés à la surface de la particule
- du  $\text{Fe(II)}$  piégé au sein de la particule

Ces résultats ont servi de base à l'étude des transformations des particules de maghémite.

### *Cas des particules de maghémite sur mercure*

Dans le cas de particules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sur mercure, Dubois et Coll. ont pu constater que l'approche ou non de particules chargées négativement<sup>9,14</sup> de l'électrode est dépendante du potentiel appliqué aux faibles forces ioniques. Lorsque la force ionique devient

importante, les forces à longue portée sont écartées et l'effet des forces à courte portée se manifeste. Dans ce cas l'adsorption de particules a lieu quel que soit le potentiel appliqué à la surface de l'électrode.

Dans les conditions favorables à l'approche des particules de la surface de l'électrode, l'adsorption des particules à la surface du mercure a été constatée. Les particules restent adsorbées même lorsque l'électrode est retirée de la suspension colloïdale, l'adsorption semble donc être irréversible.

Lorsque les particules parviennent à approcher de la surface et s'y adsorbent, il est possible de les transformer électrochimiquement. Les résultats obtenus par Dubois et Coll. sont proches de ceux obtenus avec les particules micrométriques d'hématite. A savoir que plusieurs stades intermédiaires de réduction de la particule apparaissent lors du balayage en potentiel vers les potentiels négatifs et que des espèces ioniques (Fe(II)) résultant de la dégradation électrochimique des particules sont libérées en solution. A la différence de l'étude sur les hématites, le stade de réduction en fer métallique semble être atteint pour des valeurs de potentiel appliquées à l'électrode de mercure très négatives (-1.6V / E.C.S<sup>\*</sup>). A ce stade de réduction, Dubois et Coll. ont pu obtenir la dispersion des particules au sein du mercure.

Le mercure constitue une surface modèle en électrochimie, mais son état liquide limite le nombre des techniques expérimentales utilisables pour étudier la nature des transformations électrochimiques des particules à l'électrode. Nous avons donc également utilisé dans cette étude des électrodes solides.

### **Cas des particules de maghémite sur substrats solides**

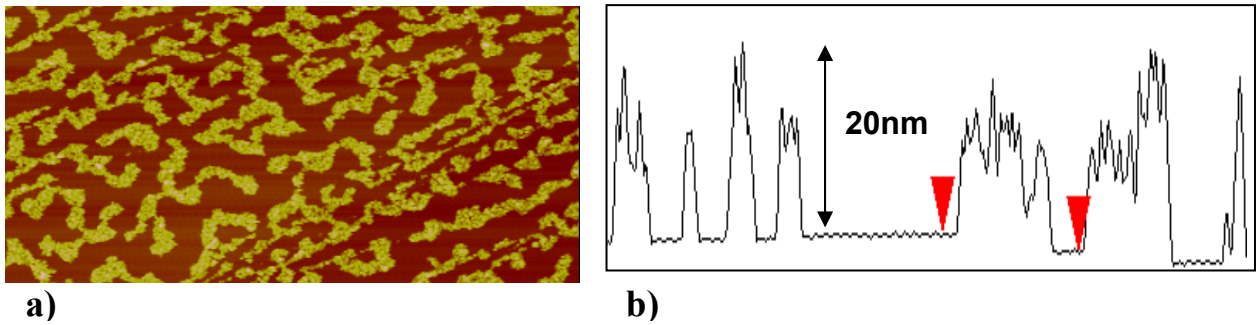
Plusieurs types de substrats (nature, propriété, forme) ont été testés dans cette étude, tels que l'or, le carbone vitreux et l'HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite). L'or s'est avéré être le plus adapté aux expériences réalisées et aux moyens de mesure dont on dispose. Ainsi pour l'étude des dépôts de particules et de leur transformation électrochimique décrite un peu plus loin, nous avons utilisé une électrode polycristalline (fil d'or noyé dans un corps en Teflon de diamètre  $d=1\text{mm}$ ), des surfaces d'or obtenues par pulvérisation (substrats obtenus par réplique du mica + substrats commerciaux). Ces derniers dont l'épaisseur d'or est supérieure à 30nm présentent une bonne résistance mécanique. Pour les raisons décrites ci-dessus, des substrats commerciaux d'épaisseur inférieure à 25 nm ont également été utilisés pour étudier le dépôt et la transformation des particules cette fois par réflectométrie. Nous détaillerons dans le paragraphe relatif à la spectroscopie Raman un quatrième type de substrat en or dont la rugosité plus importante permet d'exalter le signal mesuré.

#### ***Carbone vitreux et HOPG***

Bien que présentant des propriétés électrochimiques intéressantes, le carbone vitreux n'a pas été retenu puisque sa trop grande rugosité ne permet pas de coupler les mesures électrochimiques à l'AFM. L'HOPG, bien que présentant une très faible rugosité adaptée aux mesures AFM, est hydrophobe et ne permet pas l'obtention de dépôts homogènes de particules à la surface. Une image AFM réalisée après dépôts de particules (Figure 18) montre la présence d'agrégats en deux et trois dimensions.

---

\* ECS: électrode au calomel saturée (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé). Son nom vient du grec *kalos* signifiant « beau », *melas* signifiant « noir ». Cette étymologie peut paraître étonnante pour un composé de couleur blanche, mais elle s'explique probablement par une référence à sa réaction caractéristique de dismutation avec l'ammoniac, qui, du fait de la formation de mercure sous forme métallique, donne une coloration noire :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$



**Figure 18:** **a)** Image AFM ( $6\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ) réalisée en mode oscillant sur un échantillon d'HOPG préalablement clivé sur lequel des nanoparticules d'oxyde de fer ont été déposées. La structure particulière des dépôts constitués d'amas de particules, en 2 voire 3 dimensions révèle la propriété d'hydrophobicité de l'HOPG. **b)** Section transversale de l'image AFM mettant en évidence la structuration en marches de l'HOPG, et l'organisation des particules déposées selon trois dimensions (deux couches de particules).

### *Substrats d'or obtenus par réplique sur mica*

La méthode permettant d'obtenir des substrats en or parfaitement plans dérive de celle publiée par Wagner et Coll.<sup>85</sup> et a été mise en œuvre au laboratoire. Un dépôt d'or de quinze minutes est réalisé sur mica (préalablement clivé) par pulvérisation sous vide ( $P < 0.2$  Torr) grâce à un appareil Fine Coat Ion Sputter JFC-1100 (JEOL). Cet appareil est constitué de deux surfaces circulaires concentriques, l'un étant une cathode et l'autre une anode disposées sous une cloche à vide. La cathode appelée "cible" peut être recouverte d'un disque d'or ou d'un autre métal en fonction de la nature du métal pulvérisé souhaité. Lorsque le vide est établi sous la cloche, une différence de potentiel de 1200V est appliquée entre la cathode et l'anode et un gaz inerte, l'argon, est envoyé sous la cloche. Sous l'effet du champ électrique local les atomes d'argon se ionisent et forment un plasma froid (gaz ionique) de couleur violette. Ces atomes chargés positivement, ayant acquis une énergie cinétique fonction du champ appliqué, viennent percuter la surface d'or polarisée négativement. On mesure alors un courant dépendant de la quantité d'argon injectée (12mA). Sous l'effet du choc, des grains d'or sont arrachés de la surface d'or et sont volatilisés. Les grains d'or volatilisés viennent percuter à leur tour des échantillons qui sont disposés autour de la cible au niveau de l'anode, et forment progressivement une couche à leur surface. La rugosité de la surface d'or obtenue, correspond à la taille des grains arrachés et pulvérisés sur la surface pour former des galettes de 30nm de diamètre et de 2nm d'épaisseur.

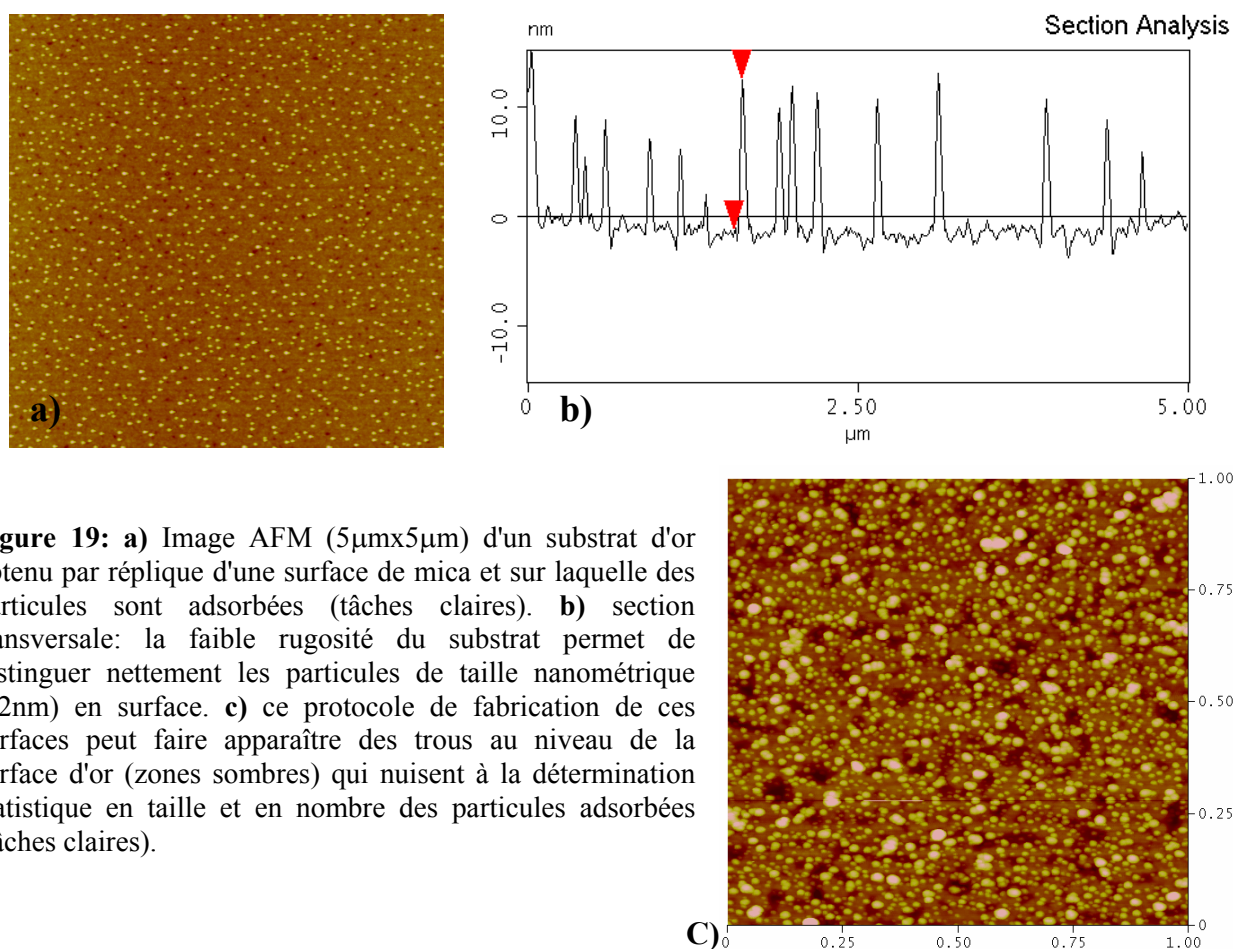
Une fois le dépôt d'or réalisé, le mica recouvert d'or est collé avec une colle époxy (Epotek 77) côté or sur un substrat plan (lamelles de verre taillées en fonction de la forme souhaitée, elles-mêmes collées sur une platine métallique avec une colle "Araldite"). L'ensemble est alors chauffé 24 heures à  $130^\circ\text{C}$  pour que la colle polymérise. L'étape suivante, la plus délicate, consiste à détacher la surface d'or du mica pour en obtenir la réplique, et ainsi obtenir une rugosité de la surface d'or proche de celle du mica. Cette étape réalisée par action mécanique sera facilitée par un trempage au préalable de 5 minutes du sandwich substrat/époxy/or/mica dans le tétrahydrofurane (THF distillé avant utilisation). Le succès du décollage est fortement dépendant de la qualité du clivage du mica réalisé avant le dépôt d'or, de la taille de l'échantillon et de la quantité de colle époxy déposée sur le substrat ( $< 1\text{mg mm}^{-2}$ ).

Plusieurs types d'échantillons d'or ont été réalisés en fonction des utilisations. Une configuration particulière a été mise au point pour pouvoir réaliser les dépôts de particules dans des conditions hydrodynamiques contrôlées et ensuite pouvoir les observer à l'AFM. Les électrodes d'or ont été conçues pour être reçues à l'extrémité d'une électrode tournante, la

configuration adoptée devait assurer à la fois le contact électrique de l'électrode (laque d'argent), l'isolation du substrat du contact de la solution (vernis isolant), la conservation des propriétés hydrodynamiques propres à l'électrode tournante (surface d'or emboîtée à l'intérieur d'un manchon adapté sur l'électrode tournante) et devait en plus être adaptée aux dimensions imposées par le scanner AFM. Cette solution a été abandonnée par la suite devant la difficulté liée aux mesures AFM au profit des mesures par réflectométrie. Une autre configuration a été mise au point pour pouvoir polariser une même surface d'or à plusieurs valeurs de potentiel appliquées en des endroits bien distincts. Il a fallu pour cela isoler électriquement les différentes portions de l'électrode polarisées différemment et les connecter électriquement. Des entailles profondes et régulières de la surface d'or au scalpel ont permis l'isolation électrique, et la laque d'argent a été utilisée pour réaliser les contacts électriques. Une cellule électrochimique vient s'adapter sur la surface d'or et la polarisation est effectuée via un potentiostat et un pont diviseur de tension relié à une alimentation stabilisée.

La technique de fabrication des surfaces d'or par réplique sur mica est peu onéreuse, mais est assez lourde, aléatoire (phase de décollage du mica) et surtout peut donner lieu à des trous à la surface de l'or pourtant plane par ailleurs (Figure 19). En effet ces trous, mentionnés par Wagner et coll. et inhérents à la méthode de préparation, peuvent s'avérer gênants pour réaliser des statistiques de dépôt de particules sur surface d'or. Nous avons donc par la suite utilisé des substrats commerciaux également de très faible rugosité fournis par la société ACM (France). La technique d'élaboration de ces surfaces est décrite au chapitre 3.3.

L'utilisation de surfaces d'or nous permet donc à la fois de coupler les mesures de réflectométrie, d'AFM et la mise sous potentiel de ces surfaces nous permet en plus d'étudier les transformations électrochimiques.



**Figure 19:** **a)** Image AFM ( $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ) d'un substrat d'or obtenu par réplique d'une surface de mica et sur laquelle des particules sont adsorbées (tâches claires). **b)** section transversale: la faible rugosité du substrat permet de distinguer nettement les particules de taille nanométrique (12nm) en surface. **c)** ce protocole de fabrication de ces surfaces peut faire apparaître des trous au niveau de la surface d'or (zones sombres) qui nuisent à la détermination statistique en taille et en nombre des particules adsorbées (tâches claires).

## **Etude des transformations électrochimiques**

Lorsque l'or et le mercure sont utilisés comme substrats, les particules colloïdales s'adsorbent à la surface et peuvent ensuite être transformées électrochimiquement lorsqu'un balayage en potentiel est réalisé. Nous montrerons par la suite (§3.2), par couplage entre la réflectométrie, l'AFM et les techniques électroanalytiques que les courants mesurés dépendent de la quantité de particules adsorbées à la surface de l'électrode. En fonction du pH, de la force ionique du milieu de dispersion et de la nature de l'électrode, les voltammogrammes présenteront des profils différents. L'origine des pics de courant sera étudiée par spectroscopie Raman in-situ.

### **a- Méthodes électroanalytiques**

La transformation électrochimique des nanoparticules peut permettre, via l'étude des courants d'oxydo-réduction, d'évaluer la densité de particules adsorbées à la surface de l'électrode. Cette propriété de dépendance du courant avec la quantité de particules est exploitée dans cette étude et permet de confirmer les résultats obtenus en réflectométrie sur l'étude des recouvrements de surface.

La méthode analytique employée ici est la voltamétrie cyclique. Elle a été adaptée à l'étude des suspensions colloïdales. Les propriétés d'adsorption des particules colloïdales sur des surfaces chargées étudiées au chapitre 3.2 ont été mises à profit ici afin d'éviter de réaliser les mesures électrochimiques au sein même de la suspension colloïdale. Cela permet notamment de s'affranchir de la contrainte liée à la conservation de la stabilité colloïdale durant les mesures électrochimiques<sup>14</sup>. La technique utilisée se décompose en trois étapes:

- Elle consiste tout d'abord à déposer les particules sur l'électrode polarisée ou non (**p.c.o.**<sup>\*</sup>) via une source de potentiel extérieure. Cela se fait par simple trempage dans la suspension colloïdale dans des conditions de force ionique et pH bien précises décrites au chapitre 3.2, et cela durant un temps déterminé (temps de dépôt).
- Il s'agit ensuite de rincer l'électrode, pour éviter une adsorption postérieure à l'étape de dépôt, par des particules présentes dans la fine couche de solution restant accrochée à l'électrode. Il a fallu s'assurer, pour valider le protocole utilisé dans cette étude, que l'étape de rinçage ne modifie pas la structure des dépôts et que l'adsorption des particules sur l'électrode est donc bien irréversible. Le rinçage de l'électrode s'effectue dans de l'eau milliQ ou bien dans une solution identique à l'électrolyte support utilisé en voltamétrie.
- L'électrode une fois rincée est plongée dans un électrolyte support préalablement désoxygéné par bullage d'argon ou d'azote, et constitué d'espèces identiques à celles présentes dans le milieu colloïdal.

La séparation des étapes de dépôt et de transformation électrochimique des particules permettra de jouer sur les conditions de pH, de force ionique et de potentiel imposé à l'électrode lors du dépôt. Elle permettra ensuite de pouvoir comparer l'influence respective de ces différents paramètres sur le dépôt de particules, en mesurant dans le même électrolyte support les variations de courants d'oxydo-réduction en fonction du nombre de particules déposées.

---

\* Le potentiel de circuit ouvert (**p.c.o.**) est le potentiel de l'électrode lorsqu'elle n'est reliée à aucune source de potentiel extérieure. Le potentiel apparaissant à l'électrode est un potentiel libre dépendant uniquement des couples d'oxydo-réduction présents en solution, même en concentration très faible.

Les mesures de voltamétrie ont été réalisées en utilisant un potentiostat "Power lab station" (ADInstrument Co), une électrode de travail en or associée avec une électrode de référence au calomel ou Ag/AgCl et une contre électrode en platine (fil de platine).

### **b- Spectroscopie Raman**

De nombreuses techniques spectroscopiques sont habituellement utilisées pour étudier la structure et la composition chimique d'électrodes ou bien de matériau électrodéposé sur une électrode. Quand ceci est possible, les techniques in situ sont préférables puisque la structure cristalline des échantillons peut être altérée pendant l'étape de séchage avant l'étude ex situ.

Parmi ces techniques, la spectroscopie Mössbauer, l'absorption de rayons X (EXAFS), la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman ont été largement utilisées, notamment pour étudier la structure et la composition de films de fer passivés. La spectroscopie de diffusion Raman a suscité d'avantage d'attention de la part de la communauté des électrochimistes car elle permet à la fois de sonder la structure des échantillons mais également la nature chimique et la géométrie des liaisons mises en jeu dans l'échantillon.

#### *Principe*

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman. Son principe est le suivant: lorsque l'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, la radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman et génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences appelées Stokes soit des radiations décalées vers les hautes fréquences appelées anti-Stokes.

Lorsqu'un cristal est excité par un champ électrique, un moment dipolaire induit apparaît par déformation du nuage électronique autour du noyau d'un atome composant le cristal: c'est la polarisation. Cette polarisation peut s'écrire comme un développement en série de puissance de l'amplitude du champ électrique. Au premier terme est associée une radiation émise de fréquence  $\nu_i$  correspondant à la diffusion Rayleigh. Le terme de deuxième ordre traduit l'émission de deux rayonnements de fréquences égales à  $\nu_i - \Omega$  (Stokes) et  $\nu_i + \Omega$  (anti-Stokes). La diffusion Raman apparaît comme la modulation interne des propriétés électroniques par les vibrations du réseau cristallin. Ces vibrations dans une approche quantique sont décrites par des quanta de vibration, appelés phonons. Ces phonons sont de deux natures, acoustique (diffusion Brillouin) et optique (diffusion Raman).

La diffusion Raman n'est pas uniquement un processus phononique. Selon les conditions expérimentales, elle permet d'étudier l'ensemble des particules et quasi-particules (électrons, plasmons, phonons, magnons, polarons, polaritons,...) et leurs interactions.

#### *Dispositif expérimental*

La source de lumière incidente générant l'excitation résonante est un laser pouvant couvrir de manière discrète ou accordable l'UV, le visible et l'IR. Elle permet ainsi en fonction de l'énergie de l'onde incidente ( $\alpha 1/\lambda$ ) de faire varier la profondeur de sonde Raman uniquement limitée par l'absorption du matériau sondé. Un prémonochromateur ou un filtre interférentiel situé juste après le laser permet d'éliminer des raies parasites (plasmas) se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice sélectionnée. Le faisceau passe ensuite par un polariseur



placé à l'entrée du microscope (la polarisation de la lumière incidente définit en partie les règles de sélection des transitions permises décrivant les extinctions apparaissant dans le spectre).

Généralement le système est utilisé suivant deux configurations: micro et macro. La configuration micro fonctionne avec l'optique d'un microscope pour focaliser le laser. La configuration macro utilise une simple lentille de focalisation à la place du microscope et permet de varier aisément l'angle d'attaque du faisceau incident sur l'échantillon. Le passage par l'optique du microscope focalise le spot laser sur une surface d'environ  $1 \mu\text{m}^2$  avec un objectif x 100 et 0.5 d'ouverture numérique.

Le volume d'analyse peut être contrôlé en utilisant un système confocal, permettant l'analyse de différents plans optiques dans l'épaisseur de l'objet. La résolution selon cet axe de profondeur  $z$  peut être améliorée en sélectionnant une longueur d'onde permettant de diminuer la profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon. C'est l'effet d'indice, la résolution  $r_z$  dépend de l'indice du milieu  $n$ , de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'ouverture numérique **ON** de l'objectif: ( $r_z=1.4 n\lambda/ \text{ON}^2$ ). Par exemple  $r_z=600\text{nm}$  pour  $\text{ON}=1.8$  et  $\lambda=488\text{nm}$ .

Après son interaction avec l'échantillon, le faisceau passe par un analyseur qui fixe la polarisation de l'onde diffusée. Il est par la suite analysé par le spectromètre. Ce dernier peut contenir 1 à 5 monochromateurs, le nombre conditionnant la résolution spectrale (en énergie) et le taux de rejection (capacité à éliminer la raie Rayleigh). Le système de détection final est une caméra CCD ou un photo multiplicateur (PM).

Nous avons réalisé notre étude spectroscopique au laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques (UPMC) qui dispose d'un spectromètre Raman "Labram" (Jobin-Yvon Horiba). Pour éviter les effets thermiques, la puissance du faisceau laser incident (HeNe  $\lambda=632.8\text{nm}$ ) a été limitée à 0.1mW en utilisant des filtres de densité neutre. L'objectif (x80 ULWD, Olympus) présente une distance focale de 4mm et une ouverture confocale réglée à 200 $\mu\text{m}$  pour minimiser l'intensité de la lumière réfléchie par le substrat.

### ***Exaltation de la diffusion Raman: effet SERS***

Le processus Raman possède un rendement quantique très faible en comparaison de la diffusion Rayleigh. Ainsi dans le cas de fines couches de matériaux ou de particules isolées il faut pour obtenir un signal détectable avoir recours à des techniques d'exaltation du processus Raman:

- La première technique consiste à exciter les états électroniques ou vibrationnels de l'objet d'étude: le facteur d'amplification du signal est de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3$ .
- La deuxième technique utilise les phénomènes d'exaltation de surface: **SERS\***. Différents substrats actifs à base d'or ou d'argent sont utilisés tels que les surfaces rugueuses ou auto-organisées, les nanoparticules ou encore les agrégats de nanoparticules.

La lumière incidente donne lieu à une résonance plasmon (mode collectif d'excitation des électrons) de surface du substrat. Deux contributions induisent l'exaltation du signal Raman: le transfert de charge (exaltation du signal de l'ordre de  $10^5$ ) et le champ électromagnétique induit par le plasmon qui s'ajoute au champ électromagnétique de l'onde incidente (exaltation du signal de l'ordre de  $10^{12}$ ). Ces deux processus sont des phénomènes de proximité (l'objet diffusant devant se trouver à quelques nanomètres du substrat actif).

---

\* **SERS**: surface-enhanced Raman scattering

La plupart des études Raman in situ de l'interface électrochimique utilisent des électrodes d'argent, d'or et de cuivre qui permettent l'obtention de l'effet SERS (rugosité de surface contrôlable aisément). L'exaltation du champ électrique est la plus efficace dans le cas de couches de particules métalliques de 5 à 100nm pour lesquelles la résonance entre le champ électrique incident et les plasmons de surface des particules<sup>86</sup> est importante. Cependant les films formés avec ces îlots de particules isolés sont souvent isolants et ne peuvent donc pas être utilisés comme électrode.

Joiret et coll.<sup>87</sup> ont montré que des films d'or évaporés sur du mica peuvent être conducteurs et également présenter l'effet SERS. Les dépôts sont réalisés par évaporation sur du mica fraîchement clivé et chauffé à 300°. Dans ces conditions, une croissance épitaxiale d'or (111) est obtenue. L'épaisseur du film déposé varie entre 25 et 60nm (mesuré par **RBS**<sup>\*\*</sup>). Avant leur utilisation, les films d'or déposés sont recuits à la flamme et un spectre d'absorption des films d'or est enregistré avec un spectrophotomètre Hitachi UV-visible.

Après le recuit à la flamme, le film d'or consiste en un labyrinthe composé de grains aplatis interconnectés mais séparés par de profondes cannelures qui doivent atteindre la surface du mica. Avec la technique d'évaporation utilisée, la percolation des grains apparaît lorsque l'épaisseur du film déposé (donc des grains) est supérieure à 25nm, en dessous de cette limite le film demeure isolant et ne peut être utilisé pour les mesures électrochimiques. La coalescence des grains est observée à partir de 37 nm déposés<sup>87</sup>.

La longueur d'onde d'excitation donnant lieu à une résonance plasmon varie avec l'épaisseur d'or de  $\lambda = 560$  à 680nm pour 25 à 52 nm d'or. Le facteur d'amplification du signal ayant été trouvé maximal à 37.5nm d'or déposé.

### *Etude des transformations électrochimiques*

L'utilisation de la spectroscopie Raman utilisant des substrats actifs SERS s'est révélée très efficace pour étudier les transformations électrochimiques de films de fer métallique électrodéposés sur or. Nous l'avons donc adaptée à l'étude des transformations des nanoparticules colloïdales d'oxyde de fer. Nous avons pour cela réalisé des dépôts denses (cf § 3.3) de nanoparticules d'oxyde de fer sur les substrats d'or décrits au dessus. Une fois le dépôt réalisé, le substrat est connecté électriquement puis placé dans une cellule électrochimique (CE: grille de platine, électrode de référence: **MSE**<sup>\*\*</sup>) sous l'objectif du microscope confocal du spectromètre, et une solution d'électrolyte préalablement dégazée par un jet d'azote est enfin ajoutée recouvrant l'électrode de quelques millimètres seulement.

## **1.4. Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons tout d'abord exposé la problématique liée à la transformation électrochimique de nanoparticules colloïdales chargées. Le questionnement relatif à l'intervention des interactions électrostatiques dans le processus d'approche d'une particule chargée à l'électrode et de son devenir une fois transformée électrochimiquement justifie le découpage de ce travail selon trois points principaux: l'étude des propriétés de charge des particules, puis l'étude de la réactivité comprenant l'approche et la nature des transformations.

Nous avons tout d'abord défini les notions de charge structurale, de charge effective, de potentiel de double couche et de potentiel zêta dont nous nous servons pour décrire les interactions entre les particules et l'électrode. Nous avons présenté les outils expérimentaux et

---

<sup>\*\*</sup> **RBS**: Rutherford backscattering spectroscopy

<sup>\*\*</sup> **MSE**: électrode de sulfate mercurique Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Chapitre 1

avons décrit les modèles théoriques qu'il est nécessaire d'associer à ces méthodes expérimentales pour pouvoir en déduire les paramètres qui nous intéressent:

- modèle thermodynamique pour décrire la charge structurale des particules à partir des titrations acido-basiques.
- théories associées aux méthodes électrocinétiques et leurs différences: théorie MSA-transport pour déterminer  $Z_{\text{eff}}$  à partir des mesures de conductivité et théories dérivées de la description de Debye-Hückel pour le potentiel zêta.

La modification des conditions de force ionique, de pH, de nature des ions, de fraction volumique des suspensions colloïdales pourra nous permettre de faire varier la charge des particules et la portée des interactions électrostatiques entre colloïdes mais aussi entre les particules et les substrats chargés. Nous avons justifié l'utilisation de l'or comme substrat chargé par le fait qu'il permet de coupler différentes techniques expérimentales adaptées à notre système (électrochimie, AFM, réflectométrie, spectroscopie Raman) et ainsi d'étudier à la fois l'approche des particules et leurs transformations électrochimiques. Si l'AFM permet une observation directe des particules, elle n'est pas adaptée à notre système pour tracer des cinétiques d'adsorption contrairement à la réflectométrie. Cependant, cette dernière ne renseigne pas sur la structure des dépôts et nécessite le développement d'un modèle pour relier exactement le signal mesuré au recouvrement de surface. Nous utilisons donc ici une méthode basée sur la mesure des courants de réduction des particules pour estimer le nombre de particules adsorbées en fonction des conditions expérimentales; nous validerons cette méthode grâce aux mesures comparées d'AFM et de réflectométrie. Enfin la spectroscopie Raman, utilisée pour la première fois sur des couches de particules colloïdales couplée à l'électrochimie et à l'AFM, nous permettra d'évaluer la nature et la taille des produits de transformations des particules.

## Références bibliographiques

- (1) R. Rosensweig, *Foundations of colloid Science*, Oxford Science Publications, **1989**
- (2) *Magnetic fluids and Applications Handbook*, Berkovski ed., Begell House Inc. Publ., N. Y. **1996**
- (3) R. Massart, C.R. Acad. Sci., Ser. C **291**, 1 (1980) ; *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media* IEEE Trans. Magn., 17, **1981**, 1247.
- (4) G.A. Glatzmaier, P.H. Roberts, *A three-dimensional self-consistent computer simulation of a geomagnetic field reversal*, Nature, 377, **1995**, 203.
- (5) F.E. Luborsky, *The Formation of Elongated Iron and Iron-Cobalt Particles by Electrodeposition into Mercury* J. Electrochem. Soc., 108, **1961** 1138
- (6) F.E. Luborsky, *Adsorption of Tin on Iron and Cobalt Particles in Mercury* J. Appl. Phys., 33 (6), **1962**, 2385.
- (7) P.L. Windle, L. Popplewell, S.W. Charles, *The long term stability of mercury based ferromagnetic liquids* IEEE Trans. Magn. Vol MAG-11, 5, **1975**, 1367.
- (8) V.A Alekseev, I. Yu. Veprik, S.G. Minukov, A.I. Fedonenko, *Influence of microstructure on physico-mechanical properties of liquid metal-based magnetic colloids* J. Magn. Magn. Mat. 85, **1990**, 133.
- (9) E. Dubois, J. Chevalet, R. Massart, Magnetic conductive liquids: preparation and properties of iron nanoparticles in mercury, J. Mol. Liq., 83(1-3), 1999, 243-254.
- (10) K. Micka, *Depolarisation of the dropping mercury electrode by suspensions of insoluble substances. In Advances in polarography. 1960* Second International Polarographic Congress, Cambridge **1959**: Pergamon Press.
- (11) M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, *Polarography and Voltammetry of Ultrasmall Colloids: Introduction to a New Field*, Langmuir, 11(11), **1995**, 4288-4292.
- (12) M. Caselli, G. Lippolis, L. Gierst, *The heterocoagulation between colloidal particles and charged surfaces: the behaviour of a gold sol I presence of a polarized mercury electrode*, J. Electroanal. Chem., 38, **1972**, 451.
- (13) V. Svetlicic, N. Ivosevic, S. Kovac, V. Zutic, *Charge Displacement by Adhesion and Spreading of a Cell: Amperometric Signals of Living Cells* Langmuir, 16(21), **2000**, 8217.
- (14) E. Dubois, J. Chevalet *Electrochemical Reduction of Iron Oxide Nanoparticles on Mercury*, Langmuir;; 19(26); **2003**; 10892-10900.
- (15) A. J. Bard, L. R. Faulkner *Electrochemical methods: Fundamental and Applications* (2nd ed), John Wiley and sons, INC., New York, **2001**.
- (16) J. Duval, J. Lyklema, J.M. Kleijn, H.P. van Leeuwen. *Amphifunctionally Electrified Interfaces: Coupling of Electronic and Ionic Surface-Charging Processes*, Langmuir; 17(24); **2001**, 7573-7581.
- (17) B. Tremillon *Electrochimie analytique et reactions en solution (tome2)*, Masson ed, Paris, **1993**.
- (18) J.H. Masliyah, S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*, John Wiley and sons. INC, Hoboken, New Jersey, **2006**.
- (19) R.J Hunter, *Foundations of Colloid Science (2nd ed)*, Oxford university press, New York, **2001**.
- (20) D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and surface chemistry*, 3rd ed., Butterworths, London, **1980**.
- (21) D.C. Henry, *The cataphoresis of suspended particles. Part 1- The equation of cataphoresis*, Proceedings of the Royal Society of London A, 133, **1931**, 106-129.
- (22) M. von Schmoluschovski, *Contribution à la théorie de l'endoosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*, Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie, 8, **1903**, p 182-199.
- (23) E. Hückel, *Die Kataphorese der Kugel, Physik Zeitschr*, 25, **1924**, 204-210.
- (24) R.W. O'Brien, L.R. White, *Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74 (2), **1978**, 1607.

- 
- (25) H. Ohshima, *A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles* J. Colloid Interface Sci., 168, **1994**, 269-271.
- (26) A.F.C. Campos; F.A. Tourinho; G.J. da Silva; M.C.F.L. Lara; J. Depeyrot, *Nanoparticles superficial density of charge I electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach*, *Eur. Phys. J., E6*, **2001**, 29.
- (27) J. Israelachvili *Intermolecular & Surface Forces* sd edition, Academic Press London, **1992**.
- (28) S. Durand-Vidal; P. Turq; O. Bernard, *Model for the Conductivity of Ionic Mixtures within the Mean Spherical Approximation. 1. Three Simple Ionic Species*, J. Phys. Chem., 100 (43), **1996**, 17345 – 17350.
- (29) Debye, P., *A Method for the Determination of the Mass of Electrolytic Ions* J. Chem. Phys., 1, **1933**, 13.
- (30) R. Zana, E. Yeager, *Quantitative studies of ultrasonic vibration potential I polyelectrolyte solution*, J. Phys. Chem., 71(11), **1967**, 3502-3516.
- (31) A.S Dukhin, P.J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids*, series editors D. Mobius and R. Miller, Elsevier, **2002**.
- (32) Z. Adamczyk, *Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions*, Adv. Coll. Int. Sci., 100-102, **2003**, 267-347.
- (33) M. Semmler, E.K. Mann, J. Ricka, M. Borkovec, *Diffusional Deposition of Charged Latex Particles on Water-Solid Interfaces at Low Ionic Strength*, Langmuir 14 (18), **1998**, 5127-5132.
- (34) N. Ryde, N. Kallay, E. Matijevic, *Particle adhesion in model systems. Experimental evaluation of multilayer deposition* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, **1991**, 1377.
- (35) S. Harlay, D. W. Thompson, B. Vincent, *The adsorption of small particles onto larger particles of opposite charge Direct electron microscope studies* Colloids Surf., 62, **1992**, 153.
- (36) R.A Hayes, M.R. Bohmer, L.G.J. Fokkink, *A Study of Silica Nanoparticle Adsorption Using Optical Reflectometry and Streaming Potential Techniques* Langmuir; 15(8), **1999**, 2865-2870.
- (37) M.R. Böhmer, E.A. van der Zeeuw, G.J. M. Koper, *Kinetics of Particle Adsorption in Stagnation Point Flow Studied by Optical Reflectometric*, J. Colloid Interface Sci., 197(2), **1998**, 242-250
- (38) T. Dabros, T.G.M. van de ven *A direct method for studying particule deposition onto solid surfaces*, Colloid and Polymer Sci. 261, **1983**, 694-707.
- (39) Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala, *Kinetics of localized adsorption of particles on homogeneous surfaces* J. Colloid Interface Sci. 151, **1992**, 351.
- (40) S. Varennes, T.G.M. van de Ven, *Effects of polyelectrolyte on the deposition and detachment of colloidal particles subjected to flow* Colloids Surfaces 33, **1988**, 63.
- (41) B. Vincent, C.A. Young, T.F. Tadros, *Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part I.—Adsorption isotherms* J. Chem. Soc. Faraday I 76, **1980**, 665.
- (42) M. Zembala, Z. Adamczyk, *Measurements of streaming potential for Mica covered by colloid particles*, Langmuir, 16, **2000**, 1593-1601.
- (43) C.A. Johnson, A.M. Lenhoff, *Adsorption of Charged Latex Particles on Mica Studied by Atomic Force Microscopy*, J. Colloid and Interface Sci., 179(2), **1996**, 587-599.
- (44) E.S. Kooij, E.A.M. Brouwer, H. Wormeester, B. Poelsema, *Ionic Strength Mediated Self-Organization of Gold Nanocrystals: An AFM Study*, Langmuir; 18(20); **2002**, 7677-7682.
- (45) E.S Kooij, E.A.M Brouwera, H Wormeestera, B Poelsemaa *Formation and optical characterisation of colloidal gold monolayer* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 222(1-3) , **2003**, 103-111.
- (46) C.A. Johnson, Y. Yuan, A. M. Lenhoff *Adsorbed Layers of Ferritin at Solid and Fluid Interfaces Studied by Atomic Force Microscopy* J. Colloid Interface Sci., 223(2), 2000, 261-272.
- (47) J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, G.J. FLeer, *Reflectometry as a tool for adsorption studies* Adv Colloid Interface Sci. 50, **1994**, 79.

- 
- (48) J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, J.E. Hofman, G.J. Fleer, *Kinetics of polymer adsorption in stagnation point flow* Colloid surf., 51, **1990**, 141.
- (49) E.S. Kooij, H. Wormeester, E.A.M. Brouwer, E. van Vroonhoven, A. van Silfhout, B. Poelsema, *Optical Characterization of Thin Colloidal Gold Films by Spectroscopic Ellipsometry*, Langmuir; 18(11), **2002**, 4401-4413.
- (50) E.A.M. Brouwer, E.S. Kooij, M. Hakbijn, H. Wormeester, B. Poelsema, *Deposition kinetics of nanocolloidal gold particles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 267(1-3), **2005**, 133-138.
- (51) E.A.M. Brouwer, E.S. Kooij, H. Wormeester, B. Poelsema, *Ionic Strength Dependent Kinetics of Nanocolloidal Gold Deposition*, Langmuir; 19(19), **2003**, 8102-8108.
- (52) D. Beaglehole, B. Webster, S. Werner *Ellipsometry Study of the Adsorption of Molecules at Electrolyte Interfaces with Gold and Stainless Steel* J. Colloid Interface Sci., 202(2), **1998**, 541-550.
- (53) T. Roques-Carmes, F. Membrey, C. Filiâtre, A. Foissy *Potentiality of Reflectometric for the Study of the Adsorption on Dielectric and Metal Substrates: Application to the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold*, J. Colloid Interface Sci., 245( 2), **2002**, 257-266.
- (54) T. Roques-Carmes; F. Membrey; M. Kaisheva, C. Filiatre, A. Foissy *Reflectometric study of the adsorption of poly(vinyl imidazole) on a gold electrode, effects of pH, and applied potential* J. Colloid Interface Sci, 299(2), **2006**, 504-12.
- (55) N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Polyelectrolyte Adsorption on Oxides: I. Kinetics and Adsorbed Amounts* journal of colloids and interface science 182, 133-145 **1996**
- (56) R.C. van Duijvenbode, G.J.M. Koper, M.R. Böhrer, *Adsorption of Poly(propylene imine) dendrimers on glass. An Interplay between surface and particle properties*, Langmuir, 16, **2000**, 7713-7719.
- (57) J.M. Kleijn, D. Barten, M.A. Cohen Stuart, *Adsorption of Charged Macromolecules at a Gold Electrode*, Langmuir; ; 20(22); **2004**, 9703-9713.
- (58) D. Barten, Thesis, *Adsorption of charged macromolecules on a gold electrode*. University of Wageningen, Netherland, **2003**.
- (59) I.G. Higginbotham, R.H. Williams, A.J. Mc Evoy, *Metal/non-metal interfaces: adhesion of gold on mica*, J. Phys. D: Appl. Phys., 8, **1975**, 1033-1043.
- (60) S. Nishimura, S. Biggs, P.J. Scales, T.W. Healy, K. Tsunematsu, T. Tateyama, *Molecular-scale Structure of the cation Modified Muscovite Mica Basal Plane*, Langmuir, 10, **1994**, 4554-4559.
- (61) T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer , A. Foissy, *Study of the Effect of Small Ions as a Key Parameter in the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold* J. Colloid Interface Sci., 256(2), **2002**, 273-283.
- (62) Roques-Carmes, S. Aouadj, C. Filiâtre, F. Membrey, A. Foissy *Interaction between poly(vinylimidazole) and sodium dodecyl sulfate: Binding and adsorption properties at the silica/water interface*, J. Colloid. Interface. Sci. , 274(2), **2004**, 421-432.
- (63) A. Richardt, A.M Durand, *La pratique du vide et des dépôts couches minces*, Edition In fine, paris **1995**.
- (64) *Deuxièmes journées d'études sur le nouvelles tendances de procédés magnétron et arc pour les dépôts de couches minces*, Paris-sud Orsay **2001**.
- (65) P.F. Luckham, J. Klein, *Forces between Mica surfaces bearing adsorbed polyelectrolyte, poly-L-lysine, in aqueous media*, J. Chem. Soc. Trans. I, 80, **1984**, 865-878.
- (66) Z. Adamczyk, B. Siwek, L Szyk, *Flow-Induced Surface Blocking Effects in Adsorption of Colloid Particles* J. Colloid Interface Sci., 174, **1995**, 130-141.
- (67) Z. Adamczyk, B. Siwek, P. Warszynski, E. Musial, *Kinetics of Particle Deposition in the Radial Impinging-Jet Cell*, J. Colloid Interface Sci., 242, **2001** ,14.
- (68) G.E. Clint, J.G. Clint, J.M. Corkill, T. Walker, *Deposition of latex particles onto a planar surface*, J. Colloid Interface Sci., 44, **1973**, 121-132.

- 
- (69) D.C Prieve, E. Ruckenstein *Effect of London forces upon the rate of deposition of Brownian particles*, *AIChE*, 20, **1974**, 1178-1187.
- (70) Z. Adamczyk, T.G.M van de Ven, *Deposition of Brownian particles onto cylindrical collectors*, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, **1981**, 497-518.
- (71) Z. Adamczyk, T.G.M van de Ven, *Deposition of particles under external forces in laminar flow through parallel plate and cylindrical channels*, *J. Colloid Interface Sci.*, 80, **1981**, 340-357.
- (72) Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala, P. Weronki, *Kinetics of localized adsorption of colloid particles* *Langmuir*, 8, **1992**, 2605.
- (73) P. Schaaf, J. Talbot, *Surface exclusion effects in adsorption processes*, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(7), 4401-4409
- (74) M. Semmler, E.K. Mann, J. Ricka, M. Borkovec, *Diffusional Deposition of Charged Latex Particles on Water-Solid Interfaces at Low Ionic Strength*, *Langmuir*, 14(18), **1998**, 5127-5132.
- (75) M. Semmler, J. Ricka, M. Borkovec, *Diffusional deposition of colloidal particles: electrostatic interaction and size polydispersity effects* *Colloids and Surfaces A*, 165 (1-3), **2000**, 79-93.
- (76) A.L. Mahan, *J. Optical Society of America*, 46, **1956**, 913-926.
- (77) E. M. Andrade, F. V. Molina, D. Posadas, *Adhesion of Colloidal Hematite onto Metallic Surfaces: I. Capacitive and Counting Measurements on Silver and Mercury*, *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (2), **1994**, 450-458.
- (78) E. M. Andrade, F. V. Molina, G.I.J. Gordillo, D. Posadas, *Adhesion of Colloidal Hematite onto Metallic Surfaces: II. Influence of Electrode Potential, pH, Ionic Strength, Colloid Concentration, and Nature of the Electrolyte on the Adhesion on Mercury*, *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (2), **1994**, 259-538.
- (79) M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, B. R. Mueller, *Polarography and Voltammetry of Aqueous Colloidal SnO<sub>2</sub> Solutions*, *Langmuir*, 11(11), **1995**, 4293-4299.
- (80) M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplova-Bartackova, *Polarography and Voltammetry of Aqueous Colloidal TiO<sub>2</sub> Solutions*, *Langmuir*, 11(11), **1995**, 4300-4308.
- (81) M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplova-Bartackova, *Polarography and Voltammetry of Mixed Titanium(IV) Oxide/Iron(III) Oxide Colloids*, *Langmuir*, 11(11), **1995**, 4309-4312.
- (82) P. Mulvaney, R. Cooper, F. Grieser, D. Meisel, *Charge trapping in the reductive dissolution of colloidal suspensions of iron(III) oxides*, *Langmuir*, 4(5), **1988**, 1206-1211.
- (83) P. Mulvaney, V. Swayambunathan, F. Grieser, D. Meisel, *Effect of zeta potential on electron transfer to colloidal iron oxides*, *Langmuir*, 6(3), **1990**, 555-559.
- (84) P. Mulvaney, V. Swayambunathan, F. Grieser, Dan Meisel, *Dynamics of interfacial charge transfer in iron(III) oxide colloids*, *J. Phys. Chem.*, 92(23), **1988**, 6732-6740.
- (85) P. Wagner, M. Hegner, H.-J. Guentherodt, G. Semenza, *Formation and in Situ Modification of Monolayers Chemisorbed on Ultraflat Template-Stripped Gold Surfaces*, *Langmuir*, 11(10), **1995**, 3867-3875.
- (86) R.L. McCreery, *in situ Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, vol. 157 of the Chemical Analysis Series, edited by J.D. Winefordner Wiley-Interscience, New-York, **2000**.
- (87) P. Allongue and S. Joiret, *Structure sensitive in situ Raman study of iron passive films using SERS-active Fe/Au(111) substrates*, *Phys. Rev. B*, 71, **2005**, 115407.

**Chapitre 2**  
**Description**  
**De l'interface chargée**  
**Particule colloïdale / Electrolyte**

<b>CHAPITRE 2 DESCRIPTION DE L'INTERFACE CHARGEE PARTICULE COLLOÏDALE / ELECTROLYTE .....</b>	<b>65</b>
2.1. INTRODUCTION .....	65
2.2. DENSITE SURFACIQUE DE CHARGE DE NANOPARTICULES DE MAGHEMITE: ROLE DE L'ELECTROSTATIQUE DANS L'ECHANGE DE PROTONS .....	67
2.3. LIEN ENTRE LA CHARGE EFFECTIVE, LA CHARGE STRUCTURALE ET LE POTENTIEL ZETA DE PARTICULES DE MAGHEMITE: APPROCHE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE .....	91
2.4. CONCLUSION .....	105





# Chapitre 2 Description de l'interface chargée particule colloïdale / électrolyte

## 2.1. Introduction

L'étude de la réactivité des nanoparticules chargées aux électrodes passe par la compréhension des propriétés de charge des particules et l'influence des paramètres tels que le pH, la force ionique, la fraction volumique en particules et la nature des ions en solution. C'est la charge effective  $Z_{\text{eff}}$  des particules qui est importante, car c'est la charge qui intervient dans la description des interactions électrostatiques entre les particules. La connaissance de ces interactions en fonction des conditions de force ionique, de pH, de fraction volumique nous permet de prévoir la stabilité colloïdale, mais elle nous sera également utile pour comprendre l'approche des particules vis-à-vis de substrats chargés en fonction des conditions expérimentales.

La charge effective peut être déterminée à partir de la charge structurale des particules  $Z_b$  (ou densité de charge structurale  $\sigma$ :  $\text{C m}^{-2}$ ) à l'aide de modélisations appropriées. La détermination du profil de variation de la charge structurale en fonction des conditions expérimentales est l'objet du premier article présenté dans ce chapitre. Elle est réalisée en comparant les résultats de plusieurs titrations acido-basiques suivies par potentiométrie, conductimétrie et zétamétrie. Ces titrations sont réalisées sur différents systèmes en changeant la nature des contre ions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TMA}^+$ ), la nature du réactif acido-basique ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{TMAOH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), le pH initial de la solution colloïdale (pH=2, 7,12). La comparaison des résultats de titration obtenus est possible en travaillant avec un même échantillon de ferrofluide (à la même fraction volumique  $\Phi_{\text{vol}}(\%)=1.5$ ). En effet, la polydispersité non prise en compte ici bien que nous parvenions à l'évaluer, varie d'un échantillon à l'autre et peut fortement influencer la détermination de  $Z_b$ ; le fait de travailler avec un même échantillon de ferrofluide permet de s'affranchir de cet effet. Un soin particulier a donc été apporté à la préparation des échantillons, pour en ajuster la force ionique, le pH, la nature des ions et la fraction volumique. Nous avons pour cela utilisé et perfectionné les techniques de lavage par précipitation, de compression osmotique, de dialyse déjà disponibles au laboratoire et utilisé la spectroscopie de flamme pour doser le fer dans les échantillons et ainsi en déduire leur fraction volumique. L'inter comparaison des différentes titrations nous permet de déterminer avec précision la densité de charge de surface des particules ( $\sigma$ :  $\text{C m}^{-2}$ ) et son évolution en fonction du pH de la suspension colloïdale. A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons pu mettre au point un modèle thermodynamique de l'échange des protons entre la surface des particules et la solution décrivant de façon plus précise l'évolution de la charge structurale des particules en fonction du pH que ne le permet le modèle 2 pKa décrit au chapitre 1. Ce modèle est utilisé au paragraphe 2.3 pour calculer le potentiel d'interaction des particules sur toute la gamme de pH ou bien de force ionique.

La détermination de la charge effective des particules est l'objet du deuxième article présenté dans ce chapitre. Elle est déterminée directement à partir de mesures de conductivité haute précision associées à un traitement théorique couplant la théorie du transport à l'approximation sphérique moyenne (théorie MSA-transport). Cette théorie a déjà été utilisée auparavant pour décrire la charge effective de systèmes micellaires (voir annexes). La détermination de la charge effective par cette méthode est possible uniquement lorsque les suspensions colloïdales sont stables (pas d'agrégation de particules) et qu'il n'y a pas de sel ajouté à la suspension colloïdale (la théorie MSA a été pour l'instant développée pour 3 espèces seulement, le colloïde, ses contre ions et les co ions  $\text{H}^+$ ). La charge effective et le

## Chapitre 2

potentiel d'interaction entre particules sont alors déterminés à partir de  $Z_b$ , en utilisant le formalisme de Poisson-Boltzmann pour décrire le profil de variation de la charge et du potentiel dans la double couche (résolution analytique approchée et numérique de l'équation de P.B). Cette approche a été validée par des simulations de type Monte-Carlo.

On peut alors comparer la charge effective déduite des mesures de conductivité, le potentiel zêta obtenu par méthode électroacoustique et la charge effective et le potentiel de surface calculés dans le cadre de P.B. résolu numériquement.

## 2.2. Densité surfacique de charge de nanoparticules de maghémite: Rôle de l'électrostatique dans l'échange de protons.

### Plan

I- INTRODUCTION.....	68
II- MATERIALS AND METHODS.....	69
2.1. COLLOIDAL SUSPENSIONS .....	69
- <i>Synthesis and characterisation</i>	69
- <i>Influence of the nature of the counter-ions</i>	70
2.2. DETERMINATION OF THE SURFACE CHARGE DENSITY OF THE NANOPARTICLES .....	71
- <i>Titration procedure</i>	71
- <i>Potentiometric-conductimetric titration</i>	72
- <i>Zetametry</i>	72
2.3 PREPARATION OF THE SAMPLES.....	72
- <i>Sample at pH=12: transfer from acidic medium HNO<sub>3</sub> toward alkaline medium TMAOH</i>	73
- <i>Sample at pH=2: transfer from alkaline medium TMAOH toward acidic medium HClO<sub>4</sub></i>	73
- <i>Sample at the neutral pH</i>	73
2.4 DETERMINATION OF THE SURFACE CHARGE DENSITY OF THE PARTICLES.....	74
- <i>Titration of superficial acidities</i>	74
- <i>Surface charge density calculation</i>	75
III- DETERMINATION OF THE SURFACE CHARGE DENSITY: RESULTS AND DISCUSSION.....	75
3.1. MIXTURE OF STRONG AND WEAK ACIDS: CLASSIC ANALYSIS .....	75
- <i>Potential-conductimetric titrations from pH=2</i>	75
- <i>Influence of the nature of the counter ions</i>	77
- <i>Determination of <math>\sigma_0(C m^{-2})</math> vs pH. Comparison with zeta potential</i>	78
3.2. VALIDITY OF THE PREVIOUS ANALYSIS.....	79
- <i>Potential-conductimetric titrations from pH=12</i>	79
- <i>Equivalent system with independent acidities and two distinct pKa.</i>	80
- <i>Interpretation of the potentiometric curves</i>	81
3.3. INFLUENCE OF THE ELECTROSTATICS IN THE PROTON EXCHANGE PROCESS. ....	82
- <i>Experimental determination of <math>\sigma_0(C m^{-2})</math> vs pH: titrations from the PZC</i>	82
- <i>Theoretical determination of <math>\sigma_0(C m^{-2})</math> vs pH</i>	83
CONCLUSION AND PERSPECTIVES.....	86
IV-ADDITIONNAL RESULTS.....	88
- <i>Comparison between <math>\psi_d</math> and the zeta potential</i>	88
- <i>Effect of the ionic strength</i>	89

# Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange

*I. Thomas Lucas\*<sup>1</sup>, S. Durand-Vidal<sup>1</sup>, E. Dubois<sup>1</sup>, J. Chevalet<sup>1</sup> and P. Turq<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup> Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR UPMC/CNRS/ESPCI 7612, case courrier 51, 4 place Jussieu, F-75005 PARIS – France

\*ivlucas@ccr.jussieu.fr

*(Received 00 Month 200x ; In final form 00 month 200x)*

Keywords: nanocolloid, amphoteric oxides, polyacid, variable pKa, zeta potential.

## Abstract

In the present work, we focus on the surface charge properties of well-defined maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles dispersed in water. Due to the acidic properties of surface groups, the nanoparticles surface can be positively or negatively charged depending on the pH. Consequently there are electrostatic repulsion forces between particles that allow stabilizing the suspensions in water. Acid-base titrations of the surface groups starting from acidic, alkaline and neutral pH are performed to access the dependence of the surface charge density with the pH. Titrations are followed by potentiometric and conductimetric measurements. Simultaneous zetametry measurements by acoustophoresis are implemented. The experimental curves are analyzed using several hypotheses, in particular we assume that the sites on the surface of the particles behave as weak diacids. The interpretation of the experimental determinations of the charge implies to take into account an electrostatic term due to the potential developed at the surface of the particles. Thanks to the complementarity of the potention-conductimetric titrations and of the zetametry measurements, it is possible to better understand the phenomena of protonation and deprotonation of the colloidal particles as a function of the medium of dispersion (acidic, alkaline, neutral pH and nature of the counterions) and of the nature of the reagent.

## I- Introduction

In aqueous medium, colloidal particles are usually stabilized by electrostatic interactions, which strongly depend on the surface charge of the particles. The stability of the suspension is often described in terms of a zeta potential that depends both on the magnitude of the surface charge of the particles and on the ionic strength (the latter determines the range of the electrostatic interactions). The knowledge of the charge properties is therefore important to prepare stabilized dispersions of particles. In this article, magnetic nanocolloidal suspensions are studied in an intermediate concentration range (1.5 volume percent) close to the conditions used for preparing mixed magnetic systems<sup>1</sup>. These nanocolloids have a typical radius of 6nm and are electrostatically stabilized in aqueous solutions. Their surface charge arises from the inherent properties of the oxides on their surface: charges are positive at acidic pH and negative at alkaline pH (at intermediate pH, the charge of the particles decreases, then aggregation process appears). Acid-base titrations can give an access to the surface charge

density  $\sigma_0$  of the particles and thus information on the acidic properties (pKa) of surface oxide groups. We are interested here in the influence on the magnitude of  $\sigma_0$  of several parameters, as the pH, the nature of the counter ions of the particles and the reagent used for the titration. For that, acid-base titrations are followed by simultaneous potentiometric, conductimetric and zetametry measurements.

The determination of the surface charge density is not straightforward and depends on experimental and theoretical approaches that will be discussed in details. A classical model describing the colloidal suspension as a melt of strong acid (the medium of dispersion) and weak diacids (the surface oxides) characterized by two pKa values is used in a first step to analyze the titration curves. However this leads to some differences between the values extracted from the different curves. We explain this in a second step considering an electrostatic contribution in the proton exchange that depends on the surface charge density and therefore on the pH. Complementary zetametry measurements allow us to decide whether the description of the charge of the particles is accurate. This article is divided in two major parts. The first one gives details on the sample preparation (synthesis and dispersion of the particles), on the characterization techniques implemented and on the theoretical tools used. The second one is dedicated to results and discussions on their interpretation.

## II- Materials and methods

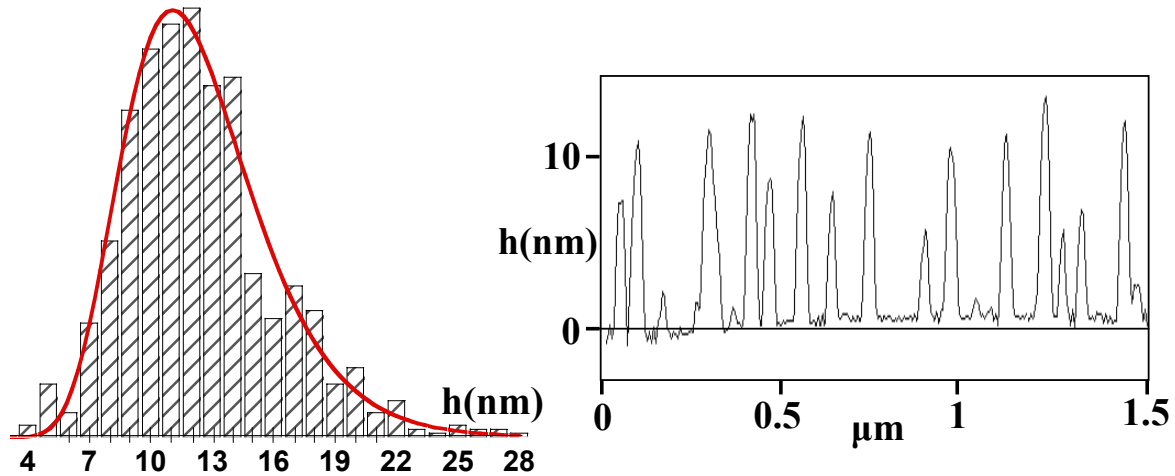
### 2.1. Colloidal suspensions

#### Synthesis and characterisation

The colloidal suspensions used in this study are composed of nanoparticles of maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetic iron oxide. These nanoparticles are chemically synthesized according to the process described by Massart and al<sup>2</sup> (1987). Briefly, an aqueous mixture of iron(II) chloride and iron(III) chloride is alkalized with concentrated ammonium hydroxide. The precipitate obtained, composed by magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particles, is separated from the solvent and acidified with nitric acid in order to neutralize the excess of base. Eventually, the particles are oxidized in maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in a solution of ferric nitrate at 100 °C. At this step, the size distribution of the particles dispersed in acidic solution lies between diameters  $d$  of 5nm and 20nm. To reduce the polydispersity of the colloidal suspension, the precipitation of the largest particles is achieved by addition of  $\text{HNO}_3$ , which screens the electrostatic repulsion. The supernatant composed of particles of smaller sizes is removed by suction. The fraction with the largest particles is carefully washed with water and acetone (see §2.2) in order to decrease the ionic strength by removing the excess of ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). The resulting colloids have an average radius of 6nm. The size distribution of such particles, which can be approximated by a lognormal law, is usually determined from the magnetic properties of the solutions by fitting magnetization curves<sup>3,4</sup> and here also determined from the AFM measurements. The size distribution of particles obtained from the AFM pictures ( $\approx 2000$  particles) exhibits a sharp peak between  $d = 11.5$  and  $12.5$  nm (Figure 20). A log normal fit yields an average particle diameter  $d_0 = 12$  nm (with  $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ,  $d_0$  being also the median diameter) and a polydispersity  $\sigma_0 = 0.280$ . The volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}$  of the particles is evaluated from a chemical titration of iron<sup>5</sup> (eq. 1) and from flame emission spectroscopy after dissolution of the particles in  $\text{HCl}$  ( $12 \text{ mol L}^{-1}$ ).  $\Phi_{\text{vol}}$  is given by:

$$\Phi_{\text{vol}} (\%) = \frac{(2M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{O}}) \cdot [\text{Fe}]}{2\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 1.577 \cdot [\text{Fe}] (\text{mol.L}^{-1}) \quad (1)$$



with  $M$  the molar weight and  $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  the density of maghemite ( $4.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Due to the acidic properties of surface groups, the surface of the nanoparticles can be positively or negatively charged depending on the pH (Table 1). Consequently, there are electrostatic repulsion forces between particles that allow stabilizing the suspensions in water at extreme pH. However, the suspensions are not stable for  $3.5 < \text{pH} < 10.5$  because the surface charge density is too low.



**Figure 20: Left:** Histogram representing the size distribution of maghemite nanoparticles determined from AFM images. The solid line represents a lognormal law fitted to the histogram with a median diameter  $d_0 = 12 \text{ nm}$  and a polydispersity  $\sigma_0 = 0.280$ . **Right:** Example of cross section of an AFM image, which shows the height of the particles, and allows us to build the histogram presented.

### Influence of the nature of the counter-ions

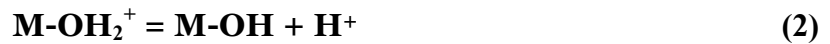
For the experiment presented here, we use the following types of suspensions: the particles associated with their counter ions dispersed in both acidic and alkaline medium. The concentration of the ions in the suspensions (ionic strength) and their nature are parameters that also control the stability of the colloidal suspensions (see Table 1). For instance divalent cations like sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) screen the electrostatic interactions (by adsorption) leading to the aggregation of the nanoparticles whereas univalent and larger ions like nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) or perchlorate ions ( $\text{ClO}_4^-$ ) are suitable for electrostatically stabilized suspensions. Moreover, chloride ion ( $\text{Cl}^-$ ) (very small) is a complexing agent of iron and leads to a fast dissolution of the particles in acidic medium. Therefore we dispersed the nanoparticles in perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) between pH 1 and 3.5. (Below  $\text{pH} = 1.5$ , iron oxides are not thermodynamically stable and start to dissolve but the kinetics of dissolution is very slow). In order to obtain stabilized colloidal suspension of negatively charged particles, tetramethylammonium hydroxide ( $\text{TMA}^+ \text{OH}^-$ ; Sigma Aldrich) is used within the 10-13 pH range. In fact,  $\text{NaOH}$  cannot be used to prepare stabilized suspensions because sodium ( $\text{Na}^+$ ) counter-ions (very small) are flocculating agents of our system in alkaline medium<sup>2</sup>. Thus the number of counter ions that can be used is limited because of the constraints related to the colloidal stability.

Particles	pH range of stability	Stabilizing Counterions	Non-Stabilizing Counterions	Reagent
	1.0-3.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (dissolution) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NaOH TMAOH
	10.0-13.0	TMA <sup>+</sup> (alkyl) <sub>n</sub> N <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub>

**Table 1:** Characteristics of the colloidal dispersion in acidic medium (positively charged particles) and in alkaline medium (negatively charged particles): pH range of stability, stabilizing counterions, non-stabilizing counterions. Fourth column: reagents used for the titrations.

## 2.2. Determination of the surface charge density of the nanoparticles

When dispersed in aqueous media, iron oxide nanoparticles acquire a surface charge as a result of the Brönsted acid-base behaviour of the surface oxides (surface sites). The simplest hypothesis to describe the sites on the surface is to assume identical sites which behave as weak diacids. Their pH-dependent protonation/deprotonation process can then be described by the following equilibria (2) and (3) where M is the metal of the spinel type nanoparticles



In order to determine the structural charge and the zeta potential of our nanoparticles we have performed simultaneously potentiometric-conductimetric acid-base titrations as proposed in reference<sup>6</sup> and zetametry measurements on each colloidal sample (80 mL) at a volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  under CO<sub>2</sub>-free atmosphere. The simultaneous measurements (zetaprobe, conductivity and pH electrode, temperature probe, burettes) impose the volume of 80ml. The volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  is a compromise : it is high enough in order to distinguish the titrations of strong and weak acids in the conductivity curves; it is low enough to keep an efficient homogenization whatever the pH. Indeed, at higher volume fraction and at intermediate pH, the particles precipitate and form a thixotropic phase which hinders homogenization.

### Titration procedure

In this study we perform several titrations through distinct experiments (not successive) from acidic medium (pH = 2) to alkaline medium (forward titration), from alkaline (pH = 12) to acidic medium (backward titration) and from the neutral pH (assimilated to the point of zero charge (PZC) of the particles) to acidic or alkaline media. The initial pH is adjusted to pH = 2 in the forward titration, to pH = 12 in the backward titration and to pH ~ 7 in the case of the titration starting from the PZC of the particles. In the forward titrations we use tetramethylammonium hydroxide ([TMAOH] = 1 ± 0.05 mol L<sup>-1</sup>) as strong alkaline reagent (pK<sub>a</sub> > 13), whereas in the backward ones, we use nitric and perchloric acid at the same concentration. All reagents used in these investigations are of analytical grade (VWR International France). After each experiment, the concentrations of the reagents (TMAOH, HClO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>) are checked by acid base titration with HCl and NaOH (1.0 mol L<sup>-1</sup>,



Normadose VWR). Before titrations, alkaline reagents are stirred and degassed by purified argon for 10 min to prevent the carbonation phenomena.

### Potentiometric-conductimetric method

Both the potention-conductimetric techniques and reagent additions in the suspension are carried out by using a DT 1200 analyzer (Dispersion technology, USA) which includes electrochemical probes, thermometer and electronic burettes. The immersion-type conductimetric cell is calibrated by using KCl solutions of known conductivities while the pH electrode is used after calibration by three buffer solutions (pH 4, 7 and 10). As particles coagulate in the intermediate range of pH, the diffusion of the potential determining ions in the medium, and therefore the electrochemical readings, can be affected. Therefore, we apply an efficient magnetic stirring for all experiments in order to minimize these sources of inaccuracy.

### Zetametry

Maghemite based “ferrofluids” absorb in the visible spectrum (solutions are black reddish) and appear opaque at high volume fractions. Thus we cannot apply standard techniques based on Doppler effect to measure the zeta potential of our particles like in laser zetametry. We use the acoustophoresis, a technique based on the signal produced between two electrodes when the charged suspension is exposed to an ultrasonic wave. The instrument, DT 1200, measures the induced current (amplitude and phase) named CVI (Colloidal Vibration Intensity) between the electrodes. The software deduces the electrophoretic mobility and therefore the zeta potential (classical theory: Helmholtz-Smoluchowski equation<sup>7</sup>) from CVI. It has to be notified that the zeta potential values used in this study are the ones given directly by the apparatus. The determination of the electrophoretic mobility of the particles from the CVI requires a calibration of the apparatus by a colloid of well known electrokinetic properties. The calibration is performed using a colloidal suspension of ludox<sup>®</sup> (TM-50 Sigma Aldrich) at  $\Phi_{\text{weight}}(\%)=10$  (silica particles: 30nm, KCl (0.01 mol L<sup>-1</sup>), pH = 9,  $\zeta(\text{mV}) = -38$ ). Several parameters, measured or taken from tables, are necessary<sup>8</sup>: the volume fraction of the particles, the dielectric constant, the sound speed, the density of both the particles and the solvent, as well as the compressibility and the viscosity of the solvent. Concerning our systems, the relationship between CVI and zeta potential is independent of the size as far as the size is lower than 100nm<sup>8</sup>.

Eventually, the signal of the supported salt is an additional factor which could influence the value of the calculated zeta potential. A procedure exists to correct the zeta potential by measuring the signal which comes from the salt. In our system, such measurements show that the effect of salt (here the ionic strength is less than 0.08 mol L<sup>-1</sup>) on the zeta potential value is negligible.

### 2.3 Preparation of the samples

Throughout all experiments carried out in this study, the same sample of ferrofluid is used and no additional salt is dissolved in the suspension (the ionic strength depends only on the concentration of the acidic or alkaline species in the suspension, the charged particles plus the counter-ions in their vicinity). Maghemite particles once synthesized are stabilized in nitric acid within the pH range 1.5-1.8. Consequently, in order to disperse the particles in the appropriate medium (acidic: HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, alkaline: TMAOH or neutral) and finally to adjust the pH and therefore the ionic strength values by eliminating undesirable ions, the suspensions undergo chemical and physical treatments. The protocols used are described under.

**- Sample at pH=12: transfer from acidic medium HNO<sub>3</sub> toward alkaline medium TMAOH**

TMAOH is added to a suspension of particles in a nitric acid solution until a concentration of 0.5 mol L<sup>-1</sup> is reached in order to reverse the surface charge of the particles. The suspension is vigorously stirred and heated at 100°C during 15 minutes. The particles are then dispersed in alkaline medium, their counterions are TMA<sup>+</sup>, and TMA<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pairs remain in the solution. To remove these ions, acetone (Normapure grade) is added in order to destabilise the suspension. In fact the change in the dielectric constant of the medium weakens the repulsion forces between particles and leads to the destabilisation of the suspensions. Under the action of the gravitational and magnetic forces, the aggregated particles sediment at the bottom of the container. The supernatant containing water, ions and acetone is removed by suction. The precipitate is carefully washed by successive additions of acetone followed by suction in order to eliminate ions TMA<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> in excess. Diethyl ether is poured on the precipitate to remove acetone by precipitation/suction. Then water is added: the precipitate disperses immediately in water, and the diethyl ether, non miscible with water, separates. This organic phase is removed by suction and the remaining solvent dissolved in water is eliminated by slight heating. Finally, a solution of TMAOH (10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) is poured in the concentrated suspension in order to adjust the pH and the volume fraction of the sample.

**- Sample at pH=2: transfer from alkaline medium TMAOH toward acidic medium HClO<sub>4</sub>**

We do not perform the transfer of the particles from the nitric acid medium to the perchloric acid medium directly. In a first step, the suspension in HNO<sub>3</sub> is transferred into alkaline medium as described above. In a second step, a perchloric acid solution is added to the suspension until a concentration of 0.5 mol L<sup>-1</sup> is reached. The particles are then dispersed in acidic medium, their positive charges are compensated by ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> counter ions, and TMA<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> pairs remain in the solution. Contrary to suspensions of negatively charged particles in TMAOH (pH = 13) and of positively charged particles in HNO<sub>3</sub> at pH = 1, which can be easily destabilized by addition of acetone, it is very difficult to precipitate particles dispersed in HClO<sub>4</sub> at pH = 1. Therefore, suspensions in HClO<sub>4</sub> are destabilized by addition of concentrated perchloric acid (12 mol L<sup>-1</sup>) until precipitation. Indeed, the ionic strength becomes so large, that the electrostatic interactions between particles are highly screened, leading to the precipitation of particles. However it is difficult to reduce this high ionic strength by successive washing of the precipitate with acetone. In this system, it is thus easier, although longer, to control the pH and the ionic strength I of the suspension with the technique of dialysis (note that this technique can also be used for the other systems). The suspension is packed into a dialysis tube (Spectra/Por-12000-14000) plunged in a solution adjusted to the selected pH. The wall of the dialysis tube is a membrane which is permeable to the small molecules and the ions, whereas the particles and the macromolecules cannot pass through this membrane. The osmotic pressure outside the tube has to be adjusted to prevent the outside solution to pass inside the tube and make it inflate and burst. A polymer Dextran: 500000 g mol<sup>-1</sup> (Amersham Biosciences) is dissolved ( $\Phi_{\text{weight}} = 5\%$ ) in the outer solution. After several days, the inner pH in the dialysis tube stabilizes at a value which depends on the pH of the outside solution.

**- Sample at the neutral pH**

Starting from alkaline or acidic medium, the colloidal suspensions are neutralized respectively with HNO<sub>3</sub> or NaOH till pH ~ 7 is reached. At pH ~7 (near the PZC) the magnitude of the structural charge of the particles tends toward zero, thus particles flocculate. The precipitate is

carefully washed with water till the conductivity of the supernatant (removed by suction) is close to that of de-ionized water.

## 2.4 Determination of the surface charge density of the particles

The total concentration of protons bound to the oxides at the surface of the particles can be experimentally determined from potentiometric-conductimetric titrations. The colloidal suspensions are a mixture of weak acidities (the surface sites of the nanoparticles) and of strong acidities in the medium of dispersion (or strong base in alkaline medium). In a common acid-base titration of a mixture of a strong acid with weak polyacids, measurements of conductivity make it possible to determine with precision the equivalence points corresponding to the neutralization of all the acidic and basic functions if the pKa values are distinct ( $\Delta pK_a = pK_{a1} - pK_{a2} > 2$ ). A similar interpretation can be applied in colloidal suspensions<sup>7</sup> if we assume that: **(I)** all surface sites are amphoteric oxides, so that they exchange protons according to equations (2) and (3) **(II)** all the surface sites are identical **(III)** the sites are weak acids **(IV)** the two acidities of each site are weak enough ( $pK_{a1} \gg 2$ ,  $pK_{a2} \ll 12$ ) and they are distinct ( $\Delta pK_a > 2$ ) **(V)** the sites are independent, which means that there is no influence of one site on the other sites **(VI)** at pH = 2 and pH = 12, the charge is at saturation (all sites are charged) thus the number of charges per particle is the same at pH = 2 and pH = 12. We shall discuss the validity of these hypotheses later on.

### Titration of surface acidities

Considering these assumptions, there are therefore at least two equivalence points (EP) in the forward and the backward titration. First an EP that corresponds to the neutralization of the strong acid or base and then a second EP that corresponds to the neutralization of all weak diacid groups. These EP are usually determined from first derivative of the pH curve, or from the abrupt changes of slope of the conductivity curves. The total concentration of adsorbed protons  $[H^+]_{ads}$  is determined from the amount of reagent ( $C_{reagent} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) which is added to the suspension between the first and the second equivalence point.

In the case of titrations starting from acidic, alkaline and neutral pH, it is also possible to evaluate the number of protons bound to the surface of the particle by comparing the pH measured after the addition of the reagent to the solution and the pH expected if no particles are present. For an alkaline reagent (TMAOH), this difference  $\Delta nOH^-$  is calculated according to the equation (4):

$$nOH^-_{dropped} + nOH^-_{initial} = (nOH^-_{free}) + (nH^+_{initial} - nH^+_{free}) + \Delta nOH^- \quad (4)$$

$nOH^-_{initial}$  and  $nH^+_{initial}$  are respectively the amount of hydroxide ions and of protons (mol) that are initially present in solution,  $nOH^-_{free}$  and  $nH^+_{free}$  are the hydroxide ions and the protons that remain free after the addition of reagent ( $nOH^-_{dropped}$ ). Symmetrical expressions can be obtained for an acidic reagent.

For the titrations performed between acidic and alkaline pH (pH = 2  $\rightarrow$  12), the amount of protons removed at the surface of the particles ( $nH^+_{ads}$ ) corresponds to  $\Delta nOH^-$ . The total concentration  $C_T$  of the charges at the surface of the particle is therefore the half of the total number of bound protons determined from the titration ( $C_T = [H^+]_{ads} / 2$ ) if we assume the hypotheses formulated above.

For the titrations performed from the neutral pH,  $C_T$  is directly accessible ( $C_T = [H^+]_{ads}$ ) without considering the assumptions **(III)**, **(V)** and **(VI)** described above. We thus consider that the neutral pH corresponds to a point of zero charge at which no charge subsists (PZC) on the surface of the particles and that the protons or hydroxides can reach the whole surface of the particles.

### Surface charge density calculation

In the framework of the previous hypotheses, the surface charge density  $\sigma_0$  is a function of pH and depends on the relative amount of sites positively ( $MOH_2^+$ ) and negatively charged ( $MO^-$ ) at the surface of the particles according to the equation (5) with  $F$  the faraday constant,  $V_{\text{solution}}$  the volume of the solution,  $S_{\text{particles}}$  the total surface of the particles.

$$\sigma_0 = \frac{F \times V_{\text{solution}}}{S_{\text{particles}}} \times \left( [MOH_2^+] - [MO^-] \right) \quad (5)$$

The maximum surface charge density of particles ( $\sigma_0^{\text{sat}}$ :  $C \text{ m}^{-2}$ ) obtained at pH = 2 or 12 is determined from the  $C_T$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) value:

$$\sigma_0^{\text{sat}} = \frac{Q_{\text{total}}}{S_{\text{particles}}} = \frac{(C_T \times V_{\text{solution}} \times F)}{(4\pi a^2 \times \Phi_{\text{vol}}(\%) \times V_{\text{solution}}) / (4/3\pi a^3 \times 100)} = \frac{100F \times C_T \times a}{3\Phi_{\text{vol}}(\%)} \quad (6)$$

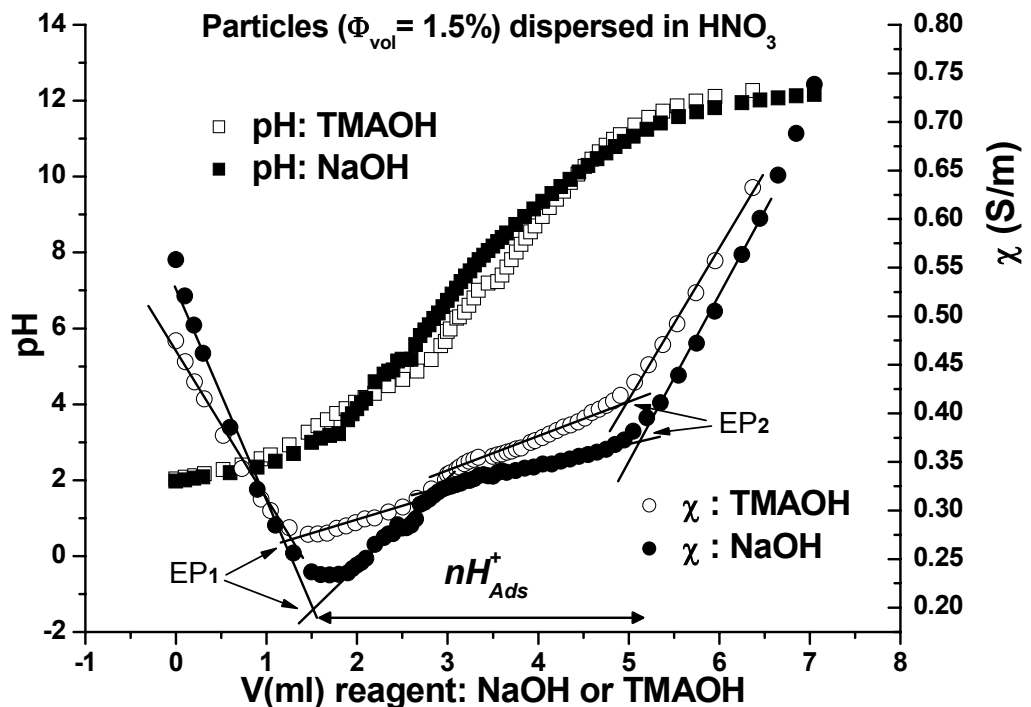
with  $\Phi_{\text{vol}}(\%)$  the volume fraction of particles and  $a(\text{m})$  the radius of particles. As the sizes of the particles are polydisperse,  $a$  is a mean size, therefore  $\sigma_0^{\text{sat}}$  is a mean charge density. This is a first approach which will be improved later on, however other studies are necessary before to be able to really take into account the size polydispersity in the determination of the surface charge density because we do not know yet the evolution of the surface charge density with the size. Nevertheless, to avoid an impact of this polydispersity on the comparison of the different experiments performed, the same particles have been used here for all the experiments, and it has been checked regularly that no evolution of their size distribution occurred.

### III- Determination of the surface charge density: Results and Discussion

#### 3.1. Mixture of strong and weak acids: classic analysis

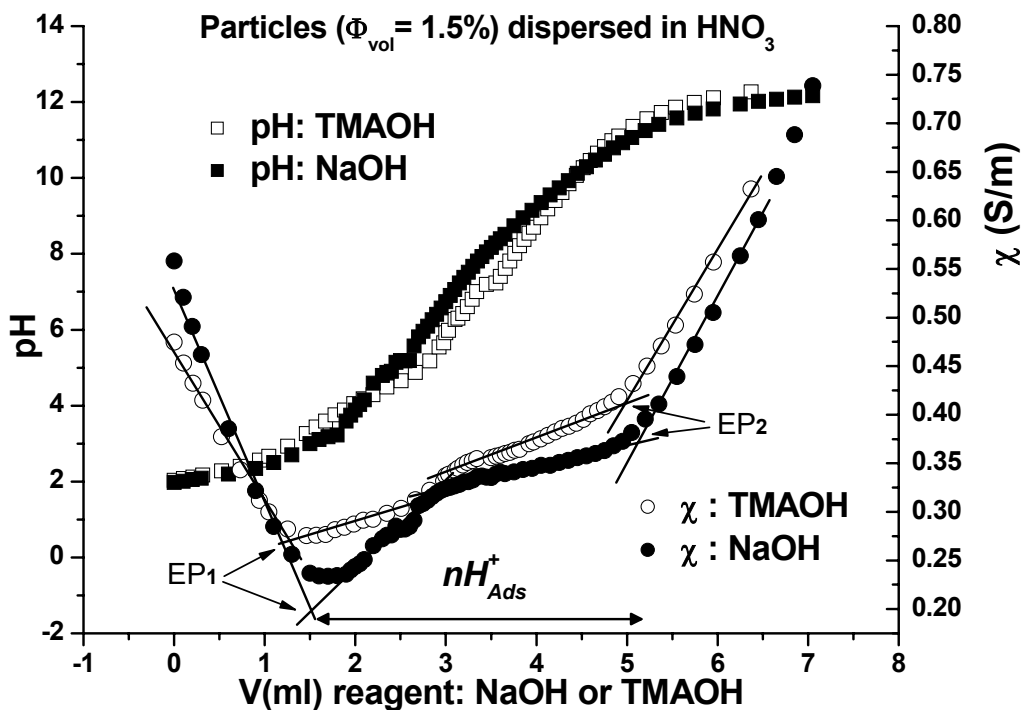
In a first approach, we use the assumptions (I) to (VI) to interpret the titration experiments and deduce the surface charge density.

#### Potentiometric titrations from pH=2



Titration in

Figure 21 are performed in colloidal suspensions initially dispersed in acidic media  $\text{HNO}_3$  without any added salt from  $\text{pH} = 2.0$  to  $\text{pH} = 12.0$ , by addition of alkaline reagents, either TMAOH or NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). The concentration of protons bound to the particles,  $[\text{H}^+]_{\text{ads}}$ , deduced from the determination of the equivalence points, is  $47 \text{ mmol L}^{-1}$  at  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  if the initial  $\text{pH}$  is 2.0. If we consider that  $C_T = [\text{H}^+]_{\text{ads}} / 2$ , this corresponds to a charge density at saturation  $\sigma_0^{\text{sat}} = 0.30 \text{ C m}^{-2}$  at  $\text{pH} = 2.0$ . This latter assumption is in good agreement with the change in the slope of the conductivity curves at the half-equivalence point that may be related to the beginning of the titration of the second surface acidity of the particles. The charge density of maghemite nanoparticles determined in  $\text{HNO}_3$  is in good agreement with the charge density at saturation  $\sigma_0^{\text{sat}} = 0.326 \text{ C m}^{-2}$  of cobalt ferrite determined by Campos and al<sup>7</sup> using the same procedure ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ,  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} = 2$ , reagent NaOH). However, from titrations of hematite<sup>9</sup> ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , spheres of diameter 120 nm,  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} = 4$ , reagent NaOH), a lower value of the charge density is determined at the ionic strength  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  and  $\text{pH} = 4$ , but of the same order of magnitude,  $\sigma_0^{\text{sat}} = 0.19 \text{ C m}^{-2}$ .



**Figure 21:** Potentio-conductimetric titration of colloidal suspensions  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$ , with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (open symbols) and in  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} = 1.9$  with NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (full symbols). Determination of the equivalence points, EP1 and EP2, and therefore of the number of protons ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ ) bound to the particles, from the conductimetric curves ( $\chi(\text{S/m})$ ): circles).

Concerning the values of the conductivity, the quantitative analysis is rather complicated and beyond the scopes of the present work, which is mainly concerned with the variations of the conductivity. Using the hypotheses (I) to (VI) (see § 2.4.) as Campos et al<sup>7</sup>, we can make a first analysis of the results obtained with two different counterions,  $\text{Na}^+$  and  $\text{TMA}^+$  and explain the variation of the conductivity with the volume of reagent dropped into the suspension. In this framework, the strong variations before EP1 are exclusively attributed to a consumption of free protons, and the strong variations after EP2 are due to the addition of alkaline reagent which is assumed to remain free in the solution. The slight variations between EP1 and EP2 are related to the exchange of charged species with the surface of the particles. Between EP1 and the PZC (neutral  $\text{pH}$ ), condensed nitrate counterions are released in the solution while decreasing the charge of the particle by addition of alkaline reagent, and

new free charged species ( $\text{TMA}^+$  or  $\text{Na}^+$ ) are added to the solution. Thus the conductivity is expected to increase. Between the PZC and EP2, the amount of negative charges on the surface should progressively increase when alkaline reagent is added, new free charged species ( $\text{TMA}^+$  or  $\text{Na}^+$ ) are added to the solution but one part should condense on the surface of the particle. The increase of the conductivity between PZC and EP2 is thus smaller than between EP1 and PZC. However, several differences between the two systems NaOH or TMAOH appear on the curves of conductivity.

(i) The different initial conductivities for the two titrations ( $\chi \sim 0.55$  S/m for the titration with NaOH and  $\chi \sim 0.475$  S/m for the titration with TMAOH), thus the different positions of the points EP1, are explained by the difference of initial pH ( $\Delta\text{pH} = 0.1$ ).

(ii) The shape of the conductivity curves between the two equivalence points EP1 and EP2 changes depending on whether TMAOH or NaOH is used as the reactant. Firstly, the increase of conductivity between EP1 and PZC is higher with NaOH than with TMAOH, because the individual molar conductivity of  $\text{Na}^+$  is greater than that of  $\text{TMA}^+$  ( $\lambda^\circ\text{Na}^+ = 5.01$  mS mol<sup>-1</sup> m<sup>2</sup>,  $\lambda^\circ\text{TMA}^+ = 4.49$  mS mol<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> at 25°C). Secondly, increasing the pH above pH > 7, the particles remain aggregated whatever the pH if one uses NaOH, whereas the particles can be individually redispersed for high pH if one uses TMAOH. This may be due to the higher condensation of the small  $\text{Na}^+$  ions compared with the big  $\text{TMA}^+$  ions. As the condensed  $\text{Na}^+$  no longer contribute to the conductivity  $\chi$ , the slope of  $\chi$  between PZC and EP2 is smaller with  $\text{Na}^+$  than with  $\text{TMA}^+$ . Despite this difference of aggregation between the two systems (NaOH and TMAOH), the same surface charge density is obtained from both titrations, which means that aggregation does not impede charge determination.

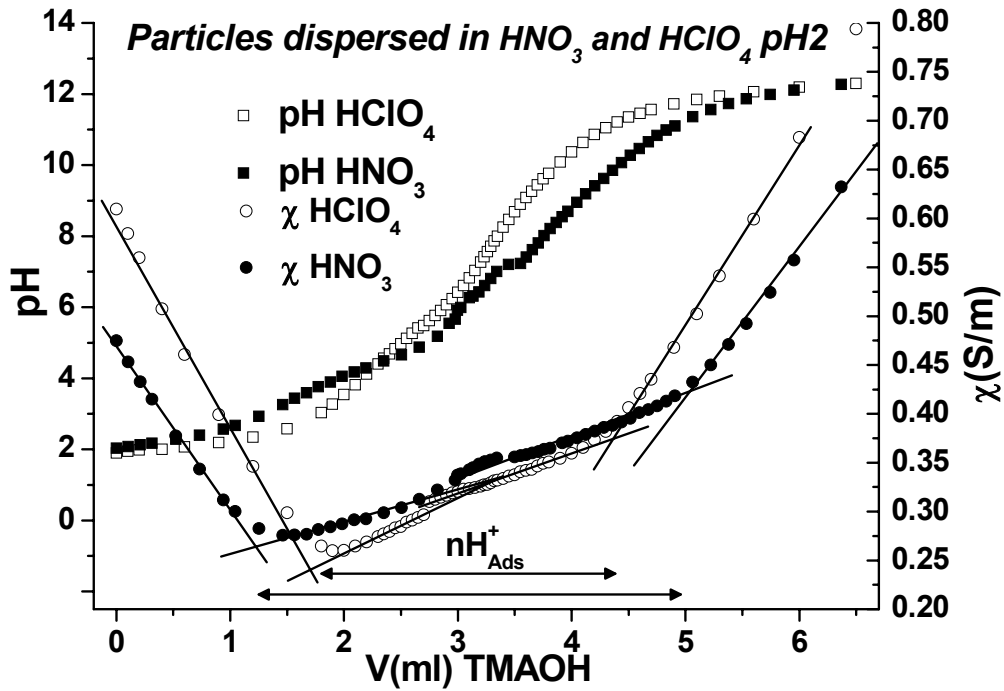
The change in the slope of the conductivity around the neutral pH is assumed to be related to the end of the titration of the first surface acidity of the particles as described in the experimental part. By considering independent acidic groups on the surface of the particles, the pKa value for the first and the second acidity correspond to the pH at the half-equivalence. For particles dispersed in  $\text{HNO}_3$  at pH = 2.0, the pKa determined from the potentiometric curve are pKa<sub>1</sub> = 4.4 and pKa<sub>2</sub> = 9.3. For free acidic or alkaline species, such a difference in the pKa values should lead to high variations of pH with the volume of reactant dropped into the solution. It is not the case with the acidic groups located on the surface of the particles.

### Influence of the nature of the counter ions

We probe here the influence of the nature of the counter ions on the magnitude of the structural charge of the particles. For that we compare the different systems consisting in particles dispersed in  $\text{HClO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  titrated by TMAOH or NaOH, and particles dispersed in TMAOH and titrated by  $\text{HClO}_4$  or  $\text{HNO}_3$ . In the literature, a difference in the magnitude of the structural charge of the particles while changing  $\text{NO}_3^-$  for  $\text{ClO}_4^-$  has already been observed on Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )<sup>10</sup>, and on rutile nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ , rod-like: length 200nm, width 45nm,  $\sigma_0^{\text{sat}}(\text{NO}_3^-) = 0.075$  C m<sup>-2</sup>,  $\sigma_0^{\text{sat}}(\text{ClO}_4^-) = 0.05$  C m<sup>-2</sup>)<sup>11</sup>. In these studies, the influence of several anions on the surface charge density is investigated on systems positively charged below the point of zero charge (PZC). Titrations performed on these systems emphasize that proton adsorption decreases in the order  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . This order corresponds to the Hofmeister series describing the difference in the charge density of colloidal particles according to the nature of the counter ion.

In the present study, the results seem similar: from the conductivity curves (see Figure 22) performed in colloidal suspensions (dispersed in acidic media before the addition of TMAOH 1 mol L<sup>-1</sup>) without any salt added, different values of  $[\text{H}^+]_{\text{ads}}$  are evaluated in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$ , respectively 47 mmol L<sup>-1</sup> and 32 mmol L<sup>-1</sup>. Note that the titrations were performed twice for each acid and gave reproducible results. This value 32mmol L<sup>-1</sup> corresponds to a

charge density at saturation  $\sigma_0^{\text{sat}} = 0.20 \text{ C m}^{-2}$  in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 1.9$  ( $\sigma_0^{\text{sat}} = 0.30 \text{ C m}^{-2}$  in  $\text{HNO}_3$ ).



**Figure 22:** Potentio-conductimetric titration of colloidal suspensions ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ) dispersed in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 1.9$  (open symbols) and  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$  (full symbols), with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). The conductimetric measurements (circles) performed in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  emphasize the non negligible difference in the amount of protons bound to the surface of the particles ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ ).

However, the amount of TMAOH added to neutralize the free protons in the suspension dispersed in  $\text{HClO}_4$  is higher than in  $\text{HNO}_3$  (see Figure 22). Using  $V_{\text{TMAOH}}$  at EP1, we expect  $\Delta\text{pH} = 0.2$  and  $\Delta\chi = 0.24 \text{ Sm}^{-1}$  between the two colloidal suspensions before titrations, values higher than the experimental ones ( $\Delta\text{pH} = 0.1$  and  $\Delta\chi = 0.13 \text{ Sm}^{-1}$ ). Moreover the amount of reagent dropped from EP2 ( $V = 4.35 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 9.8$ ) to the end of the titration at  $\text{pH} = 12.4$  does not correspond to the variation of pH measured in the suspension. For both systems, the incoherences between the variations of pH and conductivity with the amount of reactant dropped question the fact that all the sites on the surface of the particles are titrated between EP1 and EP2.

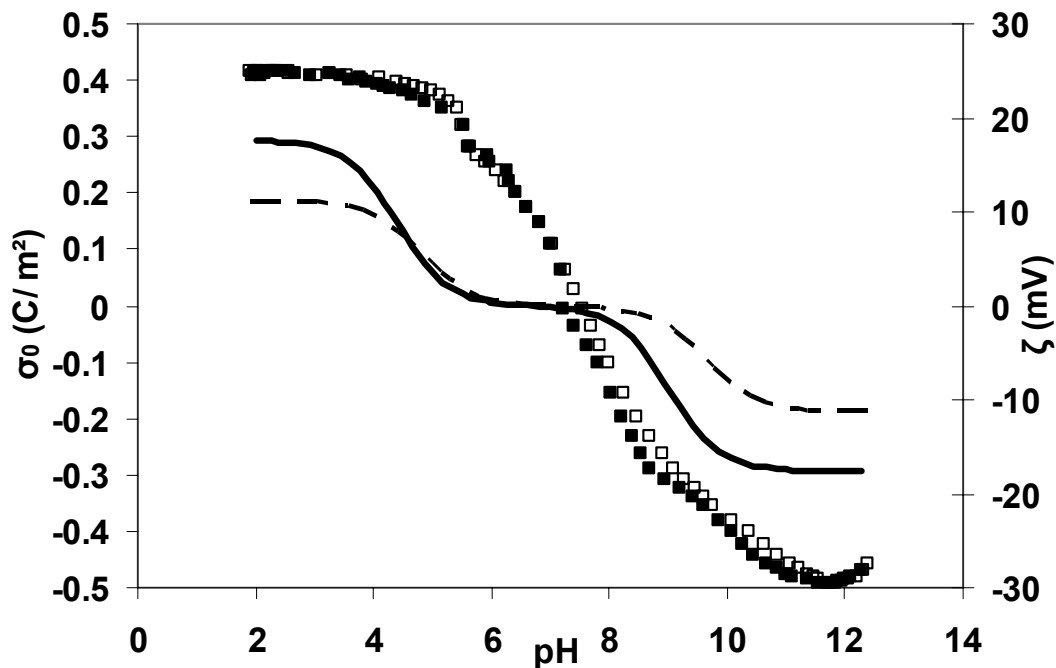
### Determination of $\sigma_0(\text{C m}^{-2})$ versus pH. Comparison with zeta potential

Knowing the surface charge density at saturation  $\sigma_0^{\text{sat}}$  in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$ , it is possible to deduce the variation of  $\sigma_0$  with the pH of the medium according to (7) using the assumptions (I) to (VI) described in §2.4<sup>6</sup>:

$$\sigma_o = V_{\text{solution}} \cdot \frac{F}{S_{\text{particles}}} \left( \frac{10^{-2\text{pH}} - K_{a_1}K_{a_2}}{10^{-2\text{pH}} + K_a \cdot 10^{-\text{pH}} + K_{a_1}K_{a_2}} \right) \cdot C_T \quad (7)$$

with  $V_{\text{solution}}$  the volume of the solution ( $\text{m}^3$ ),  $S_{\text{particles}}$  the surface of the particles ( $\text{m}^2$ ),  $K_{a_1}$  and  $K_{a_2}$  the acidity constants related to the equilibria (2) and (3) and  $C_T$  the total concentration of sites ( $\text{mol m}^{-3}$ ). The pKa values used for the calculation are determined from the potentiometric curves: we find  $\text{pKa}_1 = 4.6$ ,  $\text{pKa}_2 = 9.3$  for  $\text{HNO}_3$  and  $\text{pKa}_1 = 4.8$ ,  $\text{pKa}_2 = 9.6$

for  $\text{HClO}_4$ . The Figure 23 shows the variation with the pH of the surface charge density calculated in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  and its comparison with the zeta potential determined by acoustophoresis. Whereas the profile of the surface charge density differs in the two media  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$ , the profile of the zeta potential appears to be similar. Moreover, considering that the ionic strengths in colloidal suspensions dispersed at  $\text{pH} = 2$  in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  are similar, if the zeta potential values are the same in both systems, one can expect that the surface charge density at saturation at  $\text{pH} = 2$  is identical in both media. Similar conclusions can be drawn at  $\text{pH} = 12$ . At  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ , zeta potential measurements of particles dispersed in acidic medium at  $\text{pH} = 2.0$  without added salt were found to be  $+25\text{mV}$  with a high reproducibility. This value in magnitude is slightly lower than the zeta potential of  $-30\text{mV}$  for negatively charged particles at  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  at  $\text{pH} = 12.0$  without added salt, which is not consistent with the assumption of similar charge at  $\text{pH} = 2$  and at  $\text{pH} = 12$ . That result questions the hypothesis of an influence of the nature of the counter-ion on the magnitude of the surface charge density, and raises the question of the validity of the interpretation of the titrations based on the assumptions (I) to (VI).



**Figure 23:** Surface charge density of the particles  $\sigma_0(\text{C m}^{-2})$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  (**full line**) and  $\text{HClO}_4$  (**dashed line**) calculated with Eq. 7 ( $\text{HNO}_3$ :  $\text{pK}_{a1} = 4.6$ ,  $\text{pK}_{a2} = 9.3$ ;  $\text{HClO}_4$ :  $\text{pK}_{a1} = 4.78$ ,  $\text{pK}_{a2} = 9.6$ ) and hypotheses (I) to (VI) (see text). **Squares:** Zeta potential determined from acoustophoresis during titrations with TMAOH beginning from  $\text{pH} = 2.0$  for both systems ( $\text{HNO}_3$ : **open symbols**,  $\text{HClO}_4$ : **full symbols**).

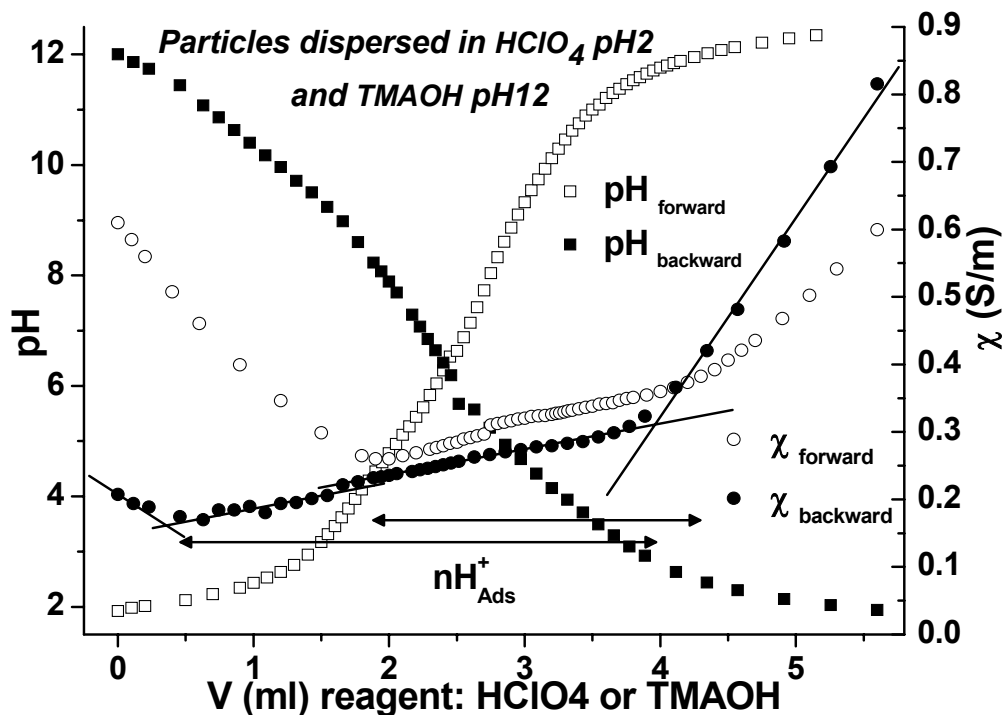
### 3.2. Validity of the previous analysis

#### Potential-conductometric titrations from $\text{pH}=12$

To elucidate the existence of an influence of the nature of the counterion on the charge of the particles, we performed titrations of a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ) in TMAOH  $\text{pH} = 12.0$  by  $\text{HClO}_4$  (see Figure 24) and  $\text{HNO}_3$  ( $1\text{ mol L}^{-1}$ ). The influence of the ions  $\text{ClO}_4^-$  or  $\text{NO}_3^-$  on the potential-conductometric curves should appear when the particles are positive ( $\text{pH} < 7$ ). For both titrations with  $\text{HClO}_4$  and  $\text{HNO}_3$ , although the first equivalence point is not



accurately determined given that the initial conductivity is low at pH = 12.0 (data not shown), the amount of protons, determined by the titration, that adsorb on negatively charged particles leads to the same surface charge density. Moreover, the magnitude of the surface charge density determined is  $0.3 \text{ C.m}^{-2}$ , as previously found for the particles dispersed in  $\text{HNO}_3$  at pH = 2.0. These results confirm that there is no influence of the nature of these counter-ions on the magnitude of the surface charge density.

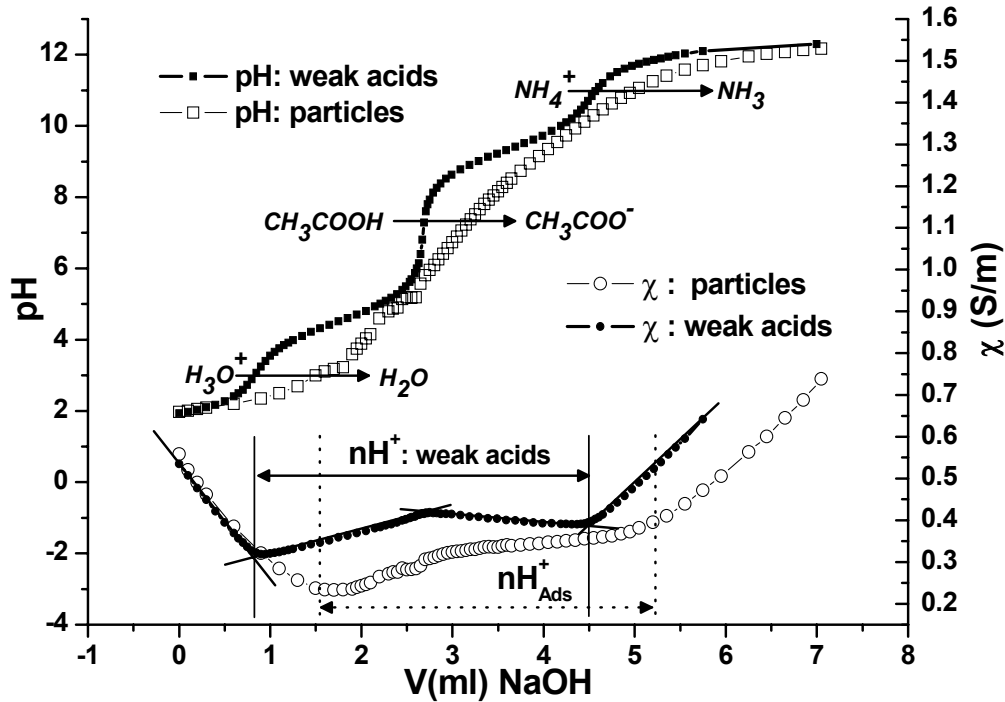


**Figure 24:** Potentio-conductimetric titrations of colloidal suspensions  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HClO}_4$  at pH2 (forward: **open symbols**) and TMAOH at pH12 (backward: **close symbols**), with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) and  $\text{HClO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) as respective reagents.  $[H_{\text{ads}}^+]$  determined from conductivity (**circles**) measurements is different in the forward ( $[H_{\text{ads}}^+] = 32 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and backward ( $[H_{\text{ads}}^+] = 47 \text{ mmol L}^{-1}$ ) titration although the species brought into play are the same in the two systems. The surface charge density  $\sigma_0^{\text{sat}}$  of particles dispersed in TMAOH is equivalent to  $\sigma_0^{\text{sat}}$  determined in  $\text{HNO}_3$ .

### Equivalent system with independent acidities and two distinct pKa.

As a comparison, we performed a titration of a solution of  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  and  $\text{HNO}_3$  at pH = 2.0 by NaOH. The salt  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  is chosen because the pKa values of the pairs  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  (pKa = 4.75) and  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (pKa = 9) are very close to those of the particles. At pH = 2, the weak acidic groups  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $\text{NH}_4^+$  are not dissociated. The concentration of  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $23 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dissolved in  $\text{HNO}_3$  is equivalent to the concentration of the protons ( $46 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bound to the particles ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ) dispersed in  $\text{HNO}_3$  at pH = 2. In Figure 25, three high variations of pH appear on the potentiometric curve and three marked changes in the slope of the conductivity curve. The EP associated to these variations is in good agreement with the amount of alkaline reagent required to neutralize first  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  of strong acid ( $\text{HNO}_3$ ), then  $23 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , and finally  $23 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $\text{NH}_4^+$ .

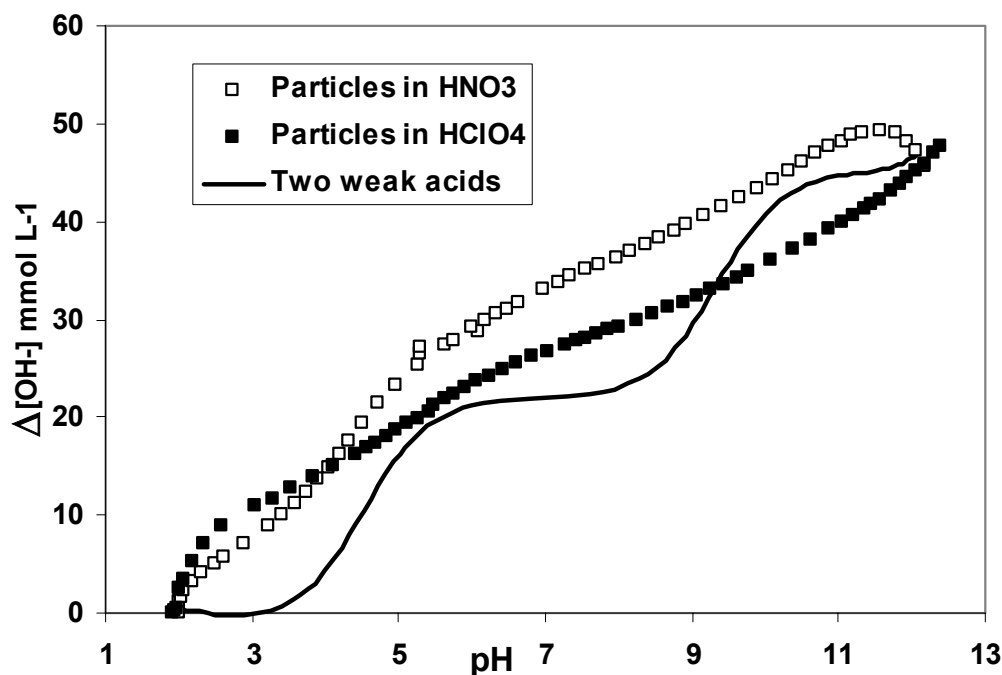
On the contrary, in the case of particles titrated with NaOH, the potentiometric curve does not exhibit any marked variation and the changes in the slope of the conductivity curve are not well marked either. This is the reason why it becomes difficult to determine accurately the position of the EP even from conductivity. Moreover, for the particles, the volume of reagent dropped at EP1 corresponds to an amount of alkaline reagent much greater than the initial amount of free protons determined by the pH measurement before the titration. This means that, before EP1 one probably titrates not only the strong acid in solution but also some sites on the particles.



**Figure 25:** Potentio-conductimetric titrations with NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ): Comparison between a colloidal suspension (open symbols)  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH}=2.0$  and a solution of  $\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_4$  ( $23 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH}= 2.0$  (full symbols):  $\text{pKa } \text{NH}_4^+/\text{NH}_3= 9$ ,  $\text{pKa } \text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = 4.75$ . The amount of weak acidities ( $n\text{H}^+$ ) is compared with the amount of protons bound to the surface of the particles ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ ).

### Interpretation of the potentiometric curves

As the equivalence points determined from conductimetry are not accurate, we analyze the potentiometric curves with Eq (4) (see § 2.4.) in order to determine  $\Delta n\text{OH}^-$ , which gives the number of protons linked to the particles. Figure 6 plots  $\Delta[\text{OH}^-]$  ( $\Delta n\text{OH}^-$  per volume) versus pH for particles dispersed in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 2$ . For  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  in  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2$ ,  $\Delta[\text{OH}^-]$  plotted for comparison, corresponds to the amount of alkaline reagent that reacts with the weak acidities. As  $\Delta[\text{OH}^-]$  at  $\text{pH} = 12$  is the same for the curves in Figure 26, it means that the number of protons bound on the particles surface is identical in both colloidal suspensions. However, the profiles are very different from the equivalent system with independent weak acidities ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), which invalidates the hypothesis (IV) and (V) where independent acidic sites with two distinct acidities are considered. Moreover, before the point called EP1, a large part of the amount of alkaline reagent dropped reacts with the protons on the surface of the particles, which questions the previous description, in particular whether the saturation of the charge at  $\text{pH} = 2$  is achieved or not.



**Figure 26:** Amount of alkaline reagent that has reacted with the particles in the suspension or with the independent weak acids (system  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  in  $\text{HNO}_3$ ) in solution as a function of pH. **Open symbols:** particles dispersed in  $\text{HNO}_3$  pH = 2.0, **full symbols:** particles dispersed in  $\text{HClO}_4$  pH = 1.9, **line:**  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $23 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and  $\text{HNO}_3$  at pH = 2.0.

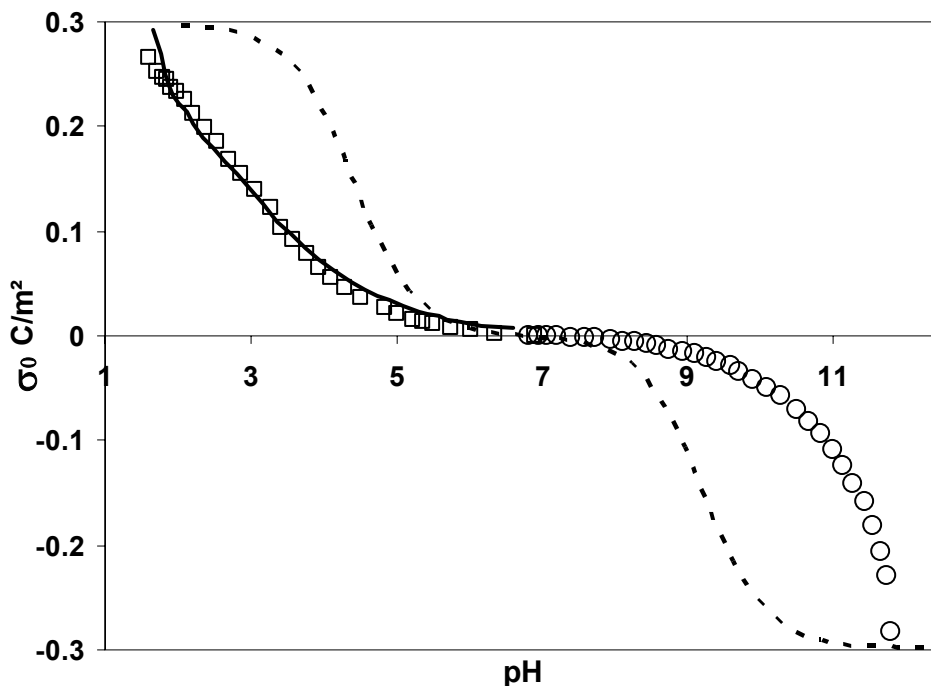
### 3.3. Influence of the electrostatics in the proton exchange process.

In order to explain the discrepancy between the titration curves performed from extreme pH values and the interpretations of the conductivity curves, and also to describe more accurately the variation of  $\sigma_0$  with pH, another titration protocol is used and an additional term taking into account the electric field developed by the particles is introduced.

#### Experimental determination of $\sigma_0(\text{C m}^{-2})$ versus pH: titrations from the PZC

The titration between pH = 2 and pH = 12 does not allow us to access the experimental variation of  $\sigma_0$  with the pH, even from the potentiometric curves. Only a calculated  $\sigma_0$  can be obtained assuming several hypotheses among which the symmetrical charge between pH = 2 and 12. To bypass this assumption, we perform titrations from an initial pH close to the neutral pH to acidic and alkaline pH, as detailed in the experimental part. The surface charge density at each pH is calculated assuming that no charge subsists at the initial pH, therefore no counter ions subsist in the solution either. This assumption is reasonable since the conductivity of the precipitated suspension is close to the conductivity of water at the initial pH. On Figure 27, surface charge densities determined from titrations from the PZC using  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  and TMAOH as reagent are presented and compared to  $\sigma_0$  ( $\text{Cm}^{-2}$ ) calculated using Eq. (7) and a symmetrical charge density  $\sigma_0 = 0.3 \text{ C m}^{-2}$  at pH = 2 and 12. The profile of  $\sigma_0$  ( $\text{C m}^{-2}$ ) between the PZC and the acidic pH (protonation curve) appears to be the same whatever the reagent used ( $\text{HNO}_3$  or  $\text{HClO}_4$ ) as already observed with the forward and the backward titrations analyzed as in Figure 6 (backward titrations not shown). However the evolution of the experimental  $\sigma_0$  with the pH is not well predicted by the profile of  $\sigma_0$  calculated with Eq (7).

In the alkaline part, the evolution of the experimental  $\sigma_0$  versus the pH is different, and the surface charge density at extreme pH close to pH=12 seems to be larger than that near pH=2, meaning that the charge is not symmetrical with respect to the PZC. Moreover, the charge densities  $\sigma_0 = 0.22 \text{ C m}^{-2}$  and  $\sigma_0 = 0.35 \text{ C m}^{-2}$  obtained respectively at pH = 2.0 and pH = 12.0 are not exactly similar to the surface charge densities determined from the potentiometric curves in the forward and the backward titrations ( $\sigma_0 = 0.30 \text{ C m}^{-2}$ ). Note that the error on the pH measurements performed near the extreme values and in colloidal suspensions may lead to an important error on the determination of the amount of protons that are bound to or removed from the particles. Therefore, we limit our analysis to the range  $2 < \text{pH} < 12$ . Despite these possible errors, the total amount of protons linked to the particles deduced from Figure 7 corresponds to an equivalent concentration  $[\text{H}^+]_{\text{ads}} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ , is in good agreement with the value of  $47 \text{ mmol L}^{-1}$  obtained in § 3.1.



**Figure 27:** Surface charge density of particles as a function of the pH:  
- determined from potentiometric titration of colloidal suspension  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ , from the PZC to pH = 1.5 (**open squares and full line**) and from the PZC to pH = 12.5 (**open circles**).  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  and  $\text{TMAOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  were used as reagent.  
- calculated (**dashed line**) with Eq (7) with:  $\text{pKa}_1 = 5.4$ ,  $\text{pKa}_2 = 9.3$ , a surface charge density at pH = 2.0 and 12.0,  $\sigma_0 = 0.3 \text{ C m}^{-2}$ .

### Theoretical determination of $\sigma_0(\text{C m}^{-2})$ versus pH

Let us consider a model based on a site dissociation model taking into account the potential developed at the surface of the particles. It implies that the sites on the particles are equivalent, however no longer independent. Several authors interested in the dissociation properties of acid groups at the surface of colloidal silica<sup>12</sup>, latex particles<sup>13</sup> and acrylamide-acrylic acid copolymers<sup>14</sup>, emphasize the existence of such an additional contribution of electrostatic nature  $\Delta G_{\text{el}}$  in the dissociation process of poly(-base, -acid). We note  $\text{Ka}_1^\circ$  and  $\text{Ka}_2^\circ$  the thermodynamic constants (8) associated to the acid base equilibria (2) and (3), constants which correspond to the acidity of the surface when the global charge tends toward

zero, thus here near the PZC. Note that we consider here concentrations and not activities.  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are the dissociation coefficients.

$$K_1^0 = \frac{[-MOH][H^+]}{[-MOH_2^+]} = \frac{\alpha_1 [H^+]}{1 - \alpha_1} \quad \text{and} \quad K_2^0 = \frac{[-MO^-][H^+]}{[-MOH]} = \frac{\alpha_2 [H^+]}{1 - \alpha_2} \quad (8)$$

The changes in the free energy of the dissociation process  $\Delta G_{el}$  in the case of poly-acids induce a change in the apparent dissociation constants  $Ka_1$  and  $Ka_2$  according to the equation (9) with R the molar gas constant:

$$pKa = pK_a^0 + 0.4343 \frac{\Delta G_{el}}{R \cdot T} \quad (9)$$

$\Delta G_{el}$  can be expressed in terms of the electrostatic potential<sup>15,16</sup>,  $\psi_d$ , at the surface of the particle, with e the elementary charge and  $N_A$  the Avogadro number:

$$\Delta G_{el} = -eN_A \psi_d \quad (10)$$

Although  $\psi_d$  is called here the surface potential, it is actually localized on the outer Helmholtz plane (oHp) in a description of the ionic atmosphere of the particles with surface amphoteric oxide groups<sup>17</sup> according to a double layer model (Gouy-Chapman-Stern model). The plane oHp is the plane defined by the counter ions condensed on the surface of the particles.

Considering a spherical particle of radius a in a symmetrical 1-1 type electrolyte solution, Ohshima et al<sup>18</sup> proposed a method to determine the electric potential  $\psi(r)$  at a distance r ( $r \geq a$ ) from the centre of the particle.

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{2e \cdot c}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \sinh\left(\frac{e \cdot \psi}{k_B \cdot T}\right) \quad (11)$$

The equation (11) satisfies the spherical Poisson Boltzmann (P.B.) equation, with c electrolyte concentration,  $\epsilon_r$ : relative permittivity of the solution (78.5: relative permittivity of water),  $\epsilon_0$ : the permittivity of a vacuum and  $k_B$ : Boltzmann constant. A simple approximate analytical solution to the spherical P.B. equation allows linking the surface charge density of the particle  $\sigma_0$  to the surface potential  $\psi_d$ :

$$\sigma_0 \cdot \frac{F_A}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot \kappa} = 2 \cdot \sinh\left(\frac{Y_d}{2}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{\kappa \cdot a \cdot \cosh^2(Y_d/4)} + \frac{8 \ln(\cosh(Y_d/4))}{(\kappa \cdot a)^2 \cdot \cosh^2(Y_d/2)}\right)^{1/2} \quad (12)$$

with  $Y_d$  the reduced potential  $Y_d = F_A \cdot \psi_d / R \cdot T$ ,  $F_A$  the Faraday constant, R the molar gas constant and  $\kappa$  the Debye parameter for a 1-1 electrolyte given by (13):

$$\kappa = \left(\frac{2 \cdot c \cdot 10^{-3} \cdot F_A^2}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}\right)^{1/2} \quad (13)$$

Thus it is possible to calculate  $\sigma_0$  ( $C \cdot m^{-2}$ ) as a function of  $\psi_d$  for each acid base equilibrium, and then to deduce the dissociation coefficients  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  according to (14):

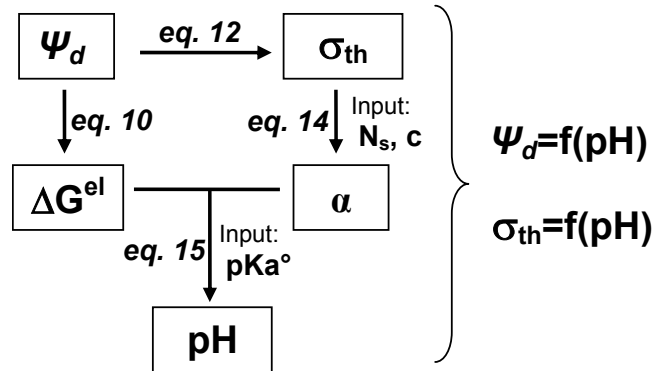
$$\sigma_0 = (1 - \alpha_1) \cdot e \cdot N_s \quad \text{and} \quad \sigma_0 = -\alpha_2 \cdot e \cdot N_s \quad (14)$$

$N_s$  (number. $m^{-2}$ ) corresponds to the total amount of sites binding protons at the surface of the particle.  $\alpha_1=0$  signifies that all sites are ( $-M-OH_2^+$ ) and  $\sigma_0$  is positive, conversely  $\alpha_2=1$  signifies that all sites are ( $-M-O^-$ ) and  $\sigma_0$  is negative.

Knowing the dependence between  $\sigma_0$  and ( $\alpha_1, \alpha_2$ ), it is possible to establish the dependence of  $\sigma_0$  with the pH according to the equation (15), with the adjustable parameters  $pKa_1^0$  et  $pKa_2^0$ :

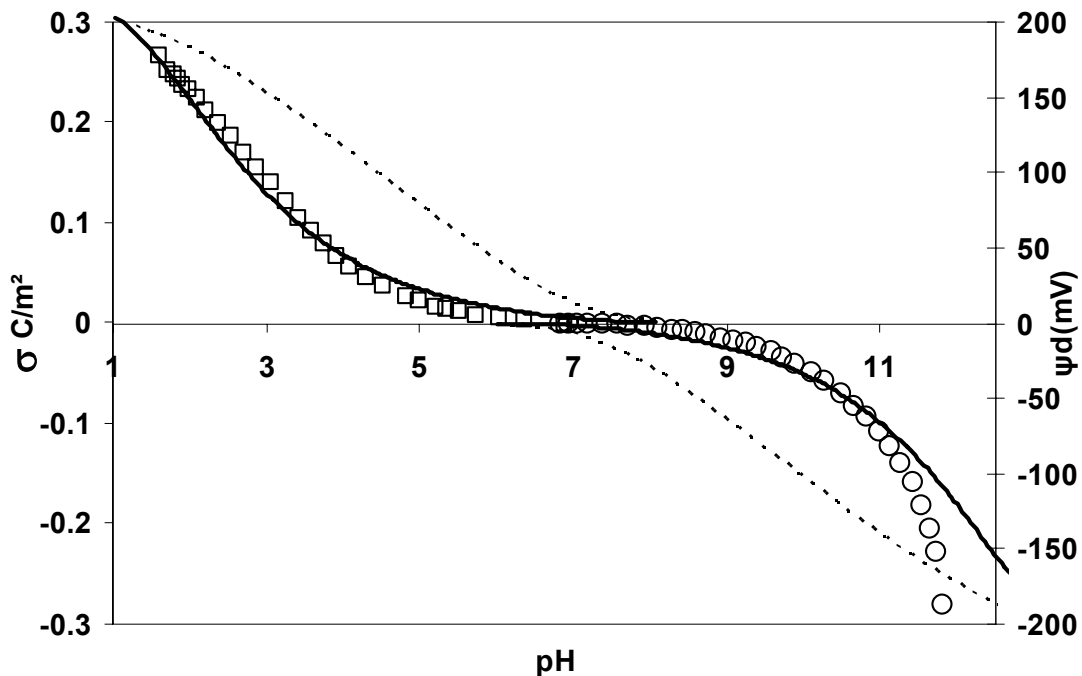
$$pH = pK_a^0 - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} + 0.4343 \frac{\Delta G_{el}}{RT} \quad (15)$$

$pK_{a1}^0$  and  $pK_{a2}^0$  relative to the equilibrium (2) and (3) can be extrapolated from  $pK_a=f(\alpha)$  ( $\alpha$  is obtained from  $\sigma_{exp}$  with (14),  $pK_a$  from (15), suffix 1 is for the acidic part, suffix 2 for the alkaline part). This gives  $pK_1^0 = 4.5$  and  $pK_2^0 = 9$  for particles initially dispersed in  $HNO_3$ . However, the extrapolation is not accurate because of the strong variations of  $pK_a$  close to  $pK_a^0$ . Therefore we prefer to determine  $pK_a^0$  from the fit of  $\sigma_0 = f(pH)$ . This gives  $pK_{a1}^0 = 5.4$  and  $pK_{a2}^0 = 9$ , values not so far from those determined in the potentiometric titrations considering independent acidic groups. The procedure used to determine the variation of  $\sigma$  and  $\psi_d$  with the pH is summarized in Figure 28.



**Figure 28:** Procedure followed to calculate the dependence of the diffuse layer potential  $\psi_d$  and of the bare charge  $Z_b$  with the pH.  $pK_{a1}^0$ ,  $N_s$  (charges  $m^{-2}$ ) and  $c$  ( $mol L^{-1}$ ) are the input parameter.

The good agreement of the simulation and the experimental results on Figure 29 emphasizes the necessity to take into account the electrostatic contribution in order to accurately determine the surface charge density of the particles.



**Figure 29:** Dependence of the structural charge  $\sigma_0$  ( $C m^{-2}$ ) with the pH: **open symbols:**  $\sigma_0$  determined experimentally from the potentiometric titration. **Full line:** Simulation of  $\sigma_0$  during the titration:  $c = 0.01 mol L^{-1}$ ,  $pK_1^0 = 5.4$  and  $pK_2^0 = 9$ ,  $N_s = 2.1$  charges  $nm^{-2}$ . **Dashed line:**  $\psi_d$  (mV) the surface potential determined from the Poisson-Boltzmann equation for a spherical particle.

## Conclusion and perspectives

In this study, we determined the surface charge density of well defined nanocolloids by implementing simultaneous potentiometric titration technique and zetametry. The physico-chemical conditions of synthesis and dispersion of the colloidal particles are very well defined and allow preparing suspensions in acidic, alkaline or neutral pH under controlled conditions of ionic strength, volume fraction and of the nature of the counterions. Titrations starting from acidic, alkaline and neutral pH and simultaneous zetametry measurements, allowed us to accurately determine the surface charge density of the particles. For the titrations starting from acidic and alkaline media, potentiometric measurements as well as zetametry measurements showed that the surface charge density of the nanoparticles is neither influenced by the nature of the counter ions ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), nor by the nature of the reagent ( $\text{TMA}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Additional titrations starting from the neutral pH give us a direct access to the variation of the surface charge density with the pH. It confirms that the colloidal particles are not fully charged at pH = 2 and pH = 12 and that the surface charge density at pH = 12 is more important than at pH = 2 as raised by zetametry measurements.

The properties of the surface oxide groups are studied as a function of the pH of the medium of dispersion (acidic, alkaline, neutral), of the nature of the counterions, and of the nature of the reagent. Different thermodynamical models are applied to describe the proton exchanges between the surface of the particles and the solution. In a first step, we show that a model with independent acidities does not adequately describe the experimental titrations curves and the experimentally determined charge of the particles. In a second step, we take into account the electrostatic field generated by the particle itself during the protonation. This model well explains the gradual variation of the charge with the pH experimentally determined: it is indeed more difficult to add charges on an already charged particle than on an uncharged or weakly charged particle.

The complementarity of the techniques used (simultaneous potentiometric titrations and zetametry) allowed us to understand the protonation and the deprotonation of the surface of the colloidal particles and therefore to define their stability range. The next step will be to understand the link between the structural charge, the effective charge, which is the overall charge after condensation of the counter ions, and the zeta potential.

## Aknowledgements

We thank D. Talbot for help with chemical titrations of iron.

## References

- 
- (1) Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Cote G., *Water research* **2006**, 40(9), 1848-56.
  - (2) Massart R.; Cabuil, V. *J. Chim. Phys.* **1987**, 84, 967.
  - (3) *MAGNETIC Fluids and applications handbook*, edited by Berkovski (Begell House, New York, **1996**)
  - (4) Chantrell, R. W.; Popplewell, J.; and Charles, S. W. *Physica B & C* **1977**, 86-88B, 1421.
  - (5) Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Hasmonay, E., *J. Mag. Mag. Mat.* **1995**, 149 (1-2), 1-5.
  - (6) Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; and Depeyrot J. *Eur. Phys. J.* **2001**, E 6, 29.
  - (7) Delgado, A. V.; Gonzalez-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L.K.; Lyklema, J. J. *Colloid Interface Sci.*, **2007**, 309, 194-224.
  - (8) Dukhin, A. S.; and Goetz, P.; *Ultrasound for Characterizing*, Colloids Elsevier **2002**.
  - (9) Hesleitner, P., Babic, D., Kallay, N., Matijevic, E., *Langmuir* **1987**, 3, 815-820.

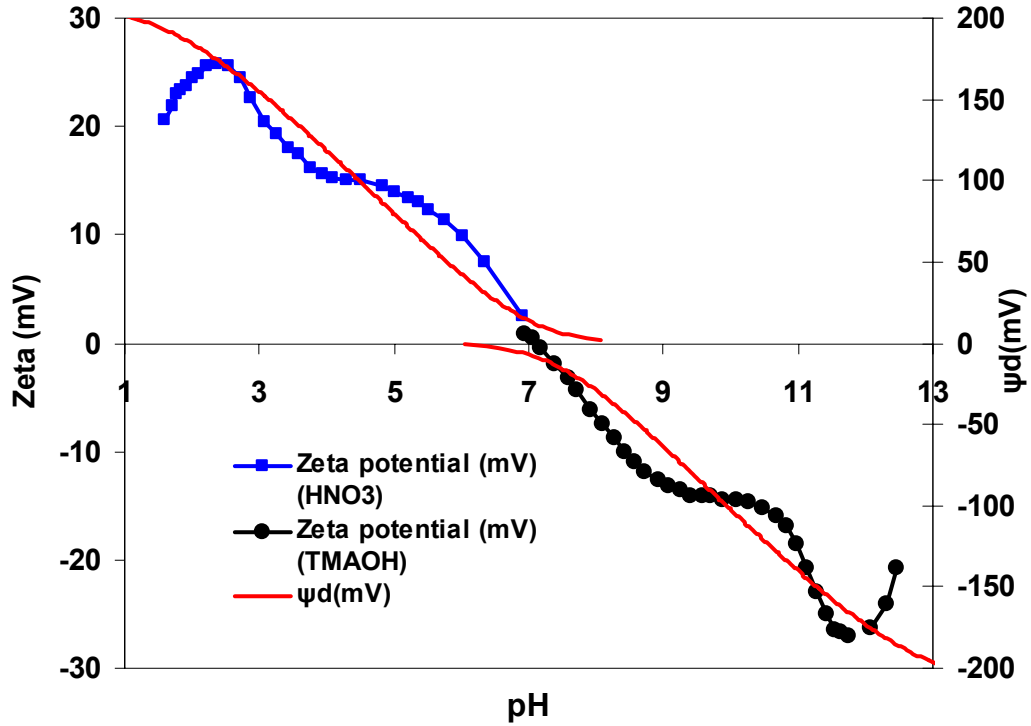
- (10) Rietra, R. P. J. J.; Hiemstra, T.; and van Riemsdijk, W. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 199-206.
- (11) Kallay, N., Collic, M., Fuerstenau, D. W., Jang, H. M., Matijevic, E., *Colloid Polym Sci.* **1994**, 272, 554-561.
- (12) Sonnefeld, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 155, 191-199.
- (13) Kawaguchi, S.; Yekta, A.; Winnik, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 176, 362-369.
- (14) El Brahmī, K. M.; Raviso, J.-F., *Eur. Polym. J.* **1993**, 29, 1531-1537.
- (15) Overbeek, J. Th. G.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1948**, 57, 252.
- (16) Katchalsky, A.; Gillis, J. *Rec. Trav. Chim.* **1949**, 68, 879.
- (17) Duval, J.; Lyklema, J.; Kleijn, J. M.; and van Leeuwen, H. P. *Langmuir* **2001**, 17, 7573-7581.
- (18) Ohshima, H.; Healy, T. W.; White, L. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 90, 17.



#### IV-Additionnal results

##### *Comparison between $\psi_d$ and the zeta potential*

Let us consider on Figure 30 the evolution of zeta potential with the pH according to titrations starting from the PZC, and its comparison with  $\psi_d$ .



**Figure 30:** Comparison between Zeta potential of the particles ( $\Phi_{vol}(\%) = 1.5$ ) determined by acoustophoresis (squares) during a titration starting from the PZC with  $\text{HNO}_3$  (blue square) and TMAOH (black circle) as reagent ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) and the potential of diffuse layer calculated from the bare charge of the particles (red full line).

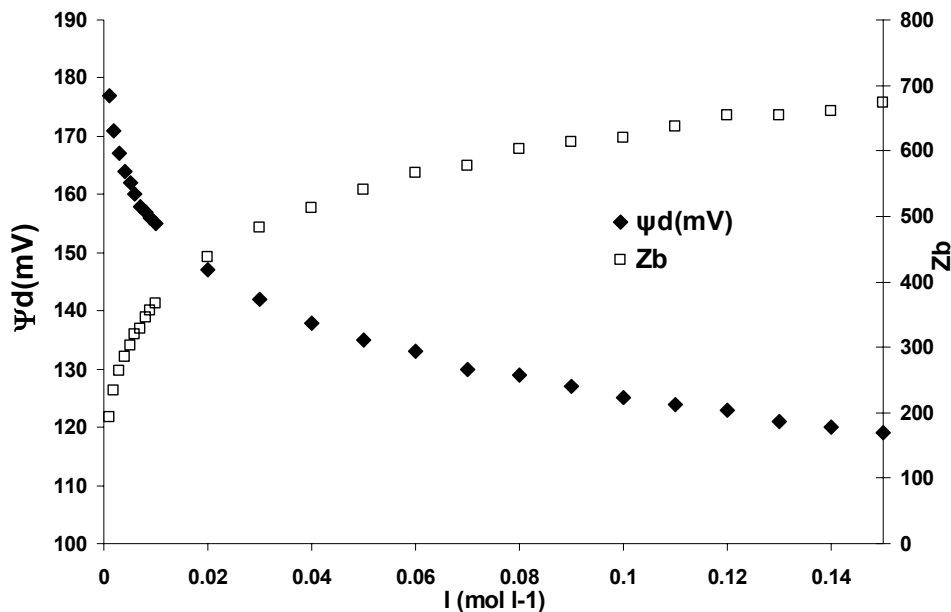
The unexpected profile of zeta potential with the pH compared of the suspension is related to the strong influence of the aggregation state of the colloidal suspensions on the determination of the zeta potential. This aggregation phenomenon is related to the balance between short range attractive interactions and long range repulsive interactions. At extreme pH, where the particles are highly charged, there exists a repulsive electrostatic barrier that prevents their aggregation. Near the PZC, the surface charge of the particles tend to zero, thus the magnitude of the repulsive barrier also decreases and the particles agglomerate forming large structures which tend to sediment. The suspensions initially black reddish turn progressively brown due to the scattering of the light by the aggregates. Aggregated particles progressively acquire charges when acidic reagent is added to the suspension, thus zeta potential increases. At  $\text{pH}=4$ , the particles still remain agglomerated due to short range forces (van der Waals attractive forces) and the zeta potential reach a plateau around  $\text{pH}=4$ . At lower pH values, the surface charge of the particles increases and aggregates disappear leading to well dispersed particles. Titration starting from acidic medium (not presented here) does not lead at all to the same profile of zeta potential with the pH, only the zeta potential values at extreme pH values are identical (+25mV) when the particles are well dispersed. Thus the successive aggregation states appear to depend on the way to perform titration. The model used to determine the zeta potential from the electrophoretic mobility do not into account the formation of aggregates in the suspension, thus under such conditions the zeta potential can not be used to estimate the

interactions between the particles on the whole range of pH and therefore can not be used as a real index of the colloidal stability.

### Effect of the ionic strength

By using the simplified approach of Debye-Hückel (Ohshima model), we probe here the influence of the ionic strength on the value of  $Z_b$  and  $\psi_d$  at constant pH (the previous calculation of  $\psi_d$  was performed at constant ionic strength although no salt was added to the suspension) and we propose an explanation for the evolution of the effective charge (see chapter 2.4) and of the diffuse layer potential with the volume fraction. For that we performed calculation of  $Z_b$  (from  $\sigma$ ) and  $\psi_d$  with the thermodynamic model described above at a constant pH value: pH=3 ( $pK_1^\circ=5.4$  and  $pK_2^\circ=9$ ,  $N_s=2.1$  charge  $\text{nm}^{-2}$ ). The results obtained are given on Figure 31.

As unexpected, the bare charge and of the diffuse layer potential do exhibit similar trend when the ionic strength of the medium vary. Whereas the bare charge decreases when the ionic strength decreases, the diffuse layer potential increases. The screening effect of the ionic strength on the bare charge appears to be very pronounced. More protons can adsorb at the surface of the particle when the repulsive electrostatic interactions with the protons already adsorbed are screened leading to more important bare charge. However the number of counter ions condensed at the surface also increases considerably and leads to a low effective charge and therefore a low diffuse layer potential. Experimentally, we observe a decrease of the zeta potential when salt is added to a stable colloidal suspension, and we also notice an increase of the pH of the suspension initially at pH=3 before the addition of salt. The variation of the pH of the medium may be related to the adsorption of proton at the surface according to the thermodynamical model described above.



**Figure 31:** Theoretical determination of the variation of the bare charge  $Z_b$  and of the diffuse layer potential  $\psi_d$  of the particles, as a function of the ionic strength of the medium at **pH=3**.

By considering that the charged colloidal particles and their counter ions has to be taken into account in the ionic strength, a variation of the volume fraction of the colloidal suspension can be traduced in terms of a change in the ionic strength. Considering this assumption, one can expect that the diffuse layer potential  $\psi_d$  and therefore the  $\zeta$ -potential and the effective charge decreases when the volume fraction of particles decreases by dilution at constant pH value as observed experimentally.



## 2.3. Lien entre la charge effective, la charge structurale et le potentiel zêta de particules de maghémite: approche expérimentale et théorique

### Plan

<b>I- INTRODUCTION.....</b>	<b>92</b>
<b>II- SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTS.....</b>	<b>93</b>
<b>2.1. PREPARATION AND PROPERTIES OF THE SAMPLES .....</b>	<b>93</b>
<b>2.2. DETERMINATION OF THE BARE CHARGE OF THE PARTICLES.....</b>	<b>94</b>
<b>2.3. DETERMINATION OF THE EFFECTIVE CHARGE THANKS TO CONDUCTIVITY MEASUREMENTS .....</b>	<b>95</b>
<i>a. Experimental details</i>	<b>95</b>
<i>b. Procedure used to deduce the effective charge from the conductivity</i>	<b>95</b>
<b>2.4. DETERMINATION OF <math>\zeta</math> FROM ACOUSTIC ZETAMETRY .....</b>	<b>96</b>
<b>III RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>97</b>
<b>3.1. DETERMINATION OF THE STRUCTURAL CHARGE USING PROTONATION MEASUREMENT FROM THE PZC .....</b>	<b>97</b>
<b>3.2. DETERMINATION OF THE EFFECTIVE CHARGE FROM CONDUCTIVITY.....</b>	<b>97</b>
<b>3.3. DETERMINATION OF THE ZETA POTENTIAL FROM ELECTROACOUSTIC EXPERIMENTS .....</b>	<b>99</b>
<b>3.4. COMPARISON OF THE STRUCTURAL CHARGE, EFFECTIVE CHARGE AND ZETA POTENTIAL WITH NUMERICAL SIMULATIONS AT THE EQUILIBRIUM. ....</b>	<b>100</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>102</b>

# Effective charge in colloidal suspensions: example of maghemite nanoparticles.

*I. T. Lucas<sup>\*</sup>, S. Durand-Vidal, E. Dubois, G. Roger, V. Dahirel, M. Jardat, J.-F. Dufrêche, O. Bernard, G. Meriguet and P. Turq.*

Université Pierre et Marie Curie-Paris6, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR UPMC/CNRS/ESPCI 7612, case courrier 51, 4 place Jussieu, F-75005 PARIS – France

\*ivlucas@ccr.jussieu.fr

## Abstract

In this study, in order to quantify the electrostatic interactions between charged particles and therefore the colloidal stability, we determine the effective charge and zeta potential  $\zeta$  of maghemite nanocolloidal particles dispersed in water as a function of the volume fraction and the pH. The effective charge  $Z_{\text{eff}}$  of colloidal particles is determined in two different ways, (i) from conductivity measurements associated to MSA-transport theory and also (ii) from the acid base titration measurement of the bare charge of the particles  $Z_b$  by using the mean-field Poisson-Boltzmann treatment and Monte-Carlo simulations. We also compare zeta potential obtained from acoustic zetametry to the potential calculated at the plane of condensation of the counter ions. The experimental variation of the effective charge and the zeta potential with the volume fraction emphasizes the narrow link between the both. Numeric calculations have been performed to check the coherence between  $\zeta$ ,  $Z_{\text{eff}}$  and  $Z_b$ .

## I- Introduction

Since the beginnings of DLVO theory<sup>1</sup> it has been known that the stabilization of charged colloidal suspensions relies on the balance of attractive van der Waals interactions and the repulsive electrostatic interactions. The charge properties of the dispersed particles and their dependence on the medium of dispersion are then a cornerstone in the preparation of the dispersion. As a matter of fact, the amount of charged functional groups or atoms is the important parameter, since the magnitude of the repulsive interaction is directly related to it. For the vast majority of particulate systems, the charged sites result from surface crystallographic defects (missing valencies at the surface of the particles), the main exceptions being the clay structures with the isomorphic substitutions<sup>2</sup> or globular proteins for which charged groups may be enfolded<sup>3</sup>. Due to their surface crystallographic defects, surface groups often exhibit an enhanced reactivity that might lead to a modification of the charge borne by the particle. Concerning oxides, the proton exchange between the solution and the particle surface should then be taken into account. However, the effective force maintaining apart the particles differs often strongly from the force corresponding to the charge deduced from purely chemical considerations. In fact, the local electrical potential originated by the charged particle is so strong compared to the thermal energy that the counterions bind tightly to the surface of the particle and compensate a large part of the original charge, the remaining counterions forming the so-called diffuse layer<sup>4</sup>. As a result, this is the effective charge, that is

to say the charge felt by the other particles after the condensation of counterions, which governs the interparticle interactions in the solutions, hence the stability of the suspension. Consequently, the issue of the stability can be reduced to the determination of the effective charge of the dispersed particles. The present work intends to give some insights of the above-mentioned charge phenomena within colloidal dispersions of iron oxides nanoparticles. Such dispersions, also named ferrofluids, exhibit interesting magnetic properties<sup>5</sup> used in an increasing number of applications. The first step is to determine accurately, thanks to a chemical titration, the charge borne by the particles and to characterize its dependence on the pH of the solution. Then, the determination of the effective charge cannot be carried out directly and requires the resort to a modelling of the dispersion. Nonetheless, it can be derived using various techniques such as osmotic pressure measurements<sup>6</sup>, X-rays or neutron scattering<sup>6</sup>, conductimetry<sup>7</sup>, and zetametry<sup>8</sup> for example, but the results obtained are seldom consistent. In order to ensure consistency, we chose to implement a complementary approach that not only relies on two dynamical techniques (conductimetry and zeta potential measurement by acoustophometry). This approach also discuss the experimental results together with two modelling of the electrical double layer of the particles: Poisson-Boltzmann (PB) calculations together with Monte-Carlo (MC) numerical simulations.

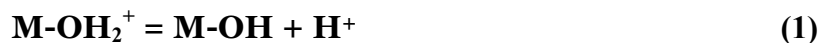
The paper is divided as follows. In a first part, we recall the preparation of the sample, the titration procedure from which the structural charge is derived. Next, the details of the implementation of conductimetry and zeta potential measurement used to determine the effective charge are exposed. In a second part, in the light of the experimental results, the charge phenomena in suspensions of maghemite nanoparticles are discussed together with the results of PB and MC modelling. The validity of the Poisson-Boltzmann approach was confirmed with Monte Carlo simulations that take into account the finite sizes and the interionic interactions (charged hard spheres).

## II- Sample preparation and experiments

### 2.1. Preparation and properties of the samples

The colloidal solutions used in the present study are composed of nanoparticles of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetic iron oxide. These nanoparticles are chemically synthesized according to the process already described<sup>9</sup>. Briefly, an aqueous mixture of iron(II) chloride and iron(III) chloride is alkalized with concentrated ammonium hydroxide. The precipitate obtained, composed by magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particles, is separated from the solvent and acidified with nitric acid in order to neutralize the excess of base. Finally, the particles surfaces are oxidized in maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) by iron(III) (ferric nitrate) at 100 °C. The size of the particles is determined from AFM measurements. A log-normal fit yields a median diameter  $d_0=11$  nm ( $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ) and a polydispersity of  $\sigma = 0.28$ . The volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}$  of the particles is evaluated from a chemical titration of iron<sup>5</sup> and from flame emission spectroscopy.

Due to the acidic properties of surface groups, the surface of the nanoparticles can be positively or negatively charged depending on the pH value. The pH-dependent protonation/deprotonation processes can be described by the following equilibria (1) and (2) where M is the metal of the spinel type nanoparticles:



The thermodynamic constants associated to the acid base equilibrium (1) and (2) are  $K_1^\circ$  and  $K_2^\circ$ . With  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  the dissociation constants of the acids we can rewrite them as:

$$K_1^0 = \frac{(-MOH)(H^+)}{(-MOH_2^+)} = \frac{(\alpha_1)(H^+)}{(1-\alpha_1)} \quad \text{and} \quad K_2^0 = \frac{(-MO^-)(H^+)}{(-MOH)} = \frac{(\alpha_2)(H^+)}{(1-\alpha_2)} \quad (3)$$

Values of the two constants are close to 5 and 9<sup>10</sup> and then, in acidic medium, the surface charge is positive whereas it is negative in alkaline medium, and the point of zero charge (PZC) of the surface lies around a pH value of 7. In the 3.5-10.5 pH range the colloidal suspensions are not stable because the surface charge density ( $\sigma$ : C m<sup>-2</sup>) is too low.

To perform the titration, conductimetry experiments and acoustic zetametry, two samples were prepared from the same stock suspension:

Sample 1: A first series of colloidal suspensions in nitric acid HNO<sub>3</sub> at pH close to 3 ( $\Phi_{vol}=5.8\%$ ) without any additional salt diluted in the suspension were prepared. As maghemite particles, once synthesized, are stabilized in nitric acid within the pH range 1.5-1.8, a dialysis technique was used to solve the main problem that lies on the difficult removing of the large excess of protons in the suspension to reach a pH value of 3. The suspension is packed into a dialysis tube (Spectropore-12000-14000) plunged in a solution adjusted to the selected pH value. The wall of the dialysis tube is a membrane which is permeable to the small molecules and the ions, whereas the particles and the macromolecules cannot pass through this membrane. The osmotic pressure outside the tube has to be adjusted to prevent the outside solution to pass inside the tube and make it inflate and burst. A polymer (Dextran: 500000 g mol<sup>-1</sup> Amersham Biosciences) is diluted ( $\Phi_{weight}=5\%$ ) in the outer solution. After several days, the inner pH in the tube stabilizes at a constant value of 3.1. Successive dilutions of this sample were performed at constant pH with a nitric acid solution. The volume fraction lies between 5.8 and 10<sup>-3</sup>% with a pH of 3.1.

Sample 2: To perform acid-base titrations from the point of zero charge a colloidal suspension was precipitated near the neutral pH. Starting from alkaline or acidic medium, the colloidal suspensions were neutralized respectively with HNO<sub>3</sub> or NaOH till pH~ 7 is reached. At pH~7 the magnitude of the structural charge of the particles (therefore of the effective charge) tends toward zero, thus particles flocculate. The precipitate was carefully washed with water till the conductivity of the supernatant (removed by suction) is close to that of de-ionized water. The final volume fraction of the sample was adjusted to  $\Phi_{vol}=1.5\%$ . Two samples were used to perform protonation experiment with HNO<sub>3</sub> and perchloric acid (HClO<sub>4</sub>).

## 2.2. Determination of the structural charge of the particles

The method used to determine the bare charge of the particles and its evolution with the pH of the suspension is described briefly here. Further details were given in a previous work<sup>11</sup>. On destabilized colloidal suspensions at the neutral pH, acidic reagent (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) was added and the pH measured. The number of protons bound to the surface of the particle was deduced by comparing the measured pH value after the addition of the reagent to the solution and the pH value that would have been obtained if all the added protons had remained in solution. Since the addition of acidic reagent started from the point of zero charge (sample 2), the difference between the theoretical and measured pH yields in a straightforward manner the state of protonation of the particles. Thus, the structural charge  $Z_b$  of the particles and its dependence on the pH can be obtained.

The major advantage is that no other assumption is required to derive the structural charge except that protons can accede to the entire colloidal surface even if there are many aggregates at the first stages.

### 2.3. Determination of the effective charge thanks to conductivity measurements

We name effective charge, the charge obtained from the interpretation of high precision conductivity measurements. This interpretation takes into account the departure from the ideal behaviour and the finite size of charged species as explained later. The signification of this charge is discussed later in the results and discussion part.

The electrical conductivity of a solution depends on the nature and on the concentration of ions. More precisely, it is a non trivial function of the ionic charges, of the ionic radii and of the interactions between ions. High precision conductivity measurements were conducted on maghemite suspensions in water in the presence of  $\text{HNO}_3$ . The experimental results were interpreted thanks to a transport theory which provides analytical expressions of the conductivity. Since the theoretical expression of the conductivity depends on the effective charge of the particles, this parameter was fitted on experimental results. In the following, we first describe the experimental procedure; then, we explain how the analytical transport theory was used to derive the effective charge from the experimental data.

#### *a. Experimental details*

The high precision conductivity measurements were conducted starting with sample 1. Successive dilutions (by mass) of the colloidal suspensions were performed with a nitric acid solution at constant pH (3.1). The pH value of the suspension, always equal to 3.1, was chosen in order to insure the stability of the colloidal suspension. Moreover, in this pH range, the electrical conductivity of the protons is not predominant, which allows us to measure a significant variation of the conductivity on a large range of volume fractions ( $\Phi_{\text{vol}} = 5.8\% \rightarrow 10^{-3}\%$ ).

The Fuoss-type conductivity cell (home made) had bright platinum electrodes. The cell constant was determined using the method of Lind, Zwolenik, and Fuoss<sup>12</sup> with aqueous KCl solutions in a concentrated domain below  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . The cell constant was found to be  $0.1785 \text{ cm}^{-1}$  and remained constant throughout the measurements. The cell was immersed in a water bath to keep a constant temperature of  $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ . The resistance of the solution was measured with a Wayne-Kerr bridge (model 6425) at four frequencies 10, 5, 2, 1 kHz, and extrapolated to infinite frequency in the usual way.

#### *b. Procedure used to deduce the effective charge from the conductivity*

The theoretical description of the electrical conductivity that was used here is based on the Onsager's continuity equations. It treats the solution in the framework of the primitive model, which assumes that the solvent is a continuous medium, and that ions are charged hard spheres. Interactions are described by the Mean Spherical Approximation (MSA). The resulting theory is thus called the MSA-transport theory. The calculation of the electrical conductivity is based on the assumption that the dominant forces which determine the deviations from the ideal behaviour (i.e. without any interaction between ions) are the relaxation and electrophoretic forces<sup>13</sup>. The first one appears when the ionic equilibrium distribution is perturbed by some external force: in that case, electrostatic forces appear which tend to restore the equilibrium distribution of ions. This effect is called the relaxation effect. On the other hand, when external forces are applied on the solution, the different ions have different drift velocities. Hydrodynamic interactions, mediated by the solvent, tend to equalize these velocities: this effect is called the electrophoretic effect. As far as the electrical conductivity is involved, the electrophoretic effect is greater than the relaxation effect, and it strongly decreases the conductivity with respect to the infinite dilution.



The MSA-transport theory provides the following formula for the specific conductivity of the solution:

$$\chi_{spec}^{corr} = \frac{e^2 N_A}{K_B T} \sum_i C_i D_i^0 Z_i^2 \left( 1 + \frac{\delta K_i}{K_i^0} + \frac{\delta V_i}{V_i^0} \right) \quad (4)$$

where  $e$  is the elementary charge,  $N_A$  is the Avogadro number,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature,  $Z_i$  is the charge of the specie  $i$ ,  $C_i$  its concentration and  $D_i^0$  its diffusion coefficient at infinite dilution.  $\delta K_i/K_i^0$  the relaxation correction that accounts for electrostatic friction and  $\delta V_i/V_i^0$  is the hydrodynamic or electrophoretic correction. The explicit formulation of those terms is given elsewhere<sup>7</sup>. Several input parameters such as the charge of the ions, their radius and their diffusion coefficient at infinite dilution are needed to calculate the conductivity thanks to eq. (4).

The procedure used is described in the following. The parameters relative to the small ions ( $H^+$ ,  $NO_3^-$ ) were taken from the literature<sup>14</sup>. The diffusion coefficient of the maghemite particle was calculated thanks to the Stokes-Einstein relation from the radius of the particle. This latter was taken as 6 nm which is the average value found from AFM experiments. So that, the only unknown parameter was the effective charge of the colloidal particle (note that the concentration of the small free nitrate counter ions depends on this parameter). The effective charge was thus taken as an adjustable parameter that was optimized so that the MSA-transport result fits at best our experimental results<sup>7</sup>.

#### 2.4. Determination of $\zeta$ from acoustic zetametry

To confirm the evolution of the effective charge with the volume fraction, zetametry measurements were implemented on a colloidal suspension (sample 1) that was progressively diluted at constant pH with the same procedure as previously. Maghemite based “ferrofluids” absorb in the visible spectrum (solutions are black reddish) and appear opaque at high volume fractions. As these systems are dark, standard techniques like laser zetametry based on Doppler effect could not have been applied to measure the zeta potential of the particles (multiple scattering problem appears in concentrated solutions). We used acoustophoresis, a technique based on the signal produced between two electrodes when the charged suspension is exposed to an ultra sonic wave. The instrument, DT 1200 (USA), measures the induced current (amplitude and phase) named CVI (Colloidal Vibration Intensity) between the electrodes when the ultra sonic wave is applied.

To obtain the zeta potential from CVI measurements, some input data are necessary: the densities (particles and solvent), volume fraction and some physical properties of particles and solvent as sound speed or dielectric constants which are known. Concerning our systems, the relationship between CVI and zeta potential is independent of the size as far as the size is lower than 100nm<sup>15</sup>. The software deduces the electrophoretic mobility and therefore the zeta potential (classical theory: Helmholtz-Smoluchowski equation<sup>16</sup>) from CVI<sup>15</sup>.

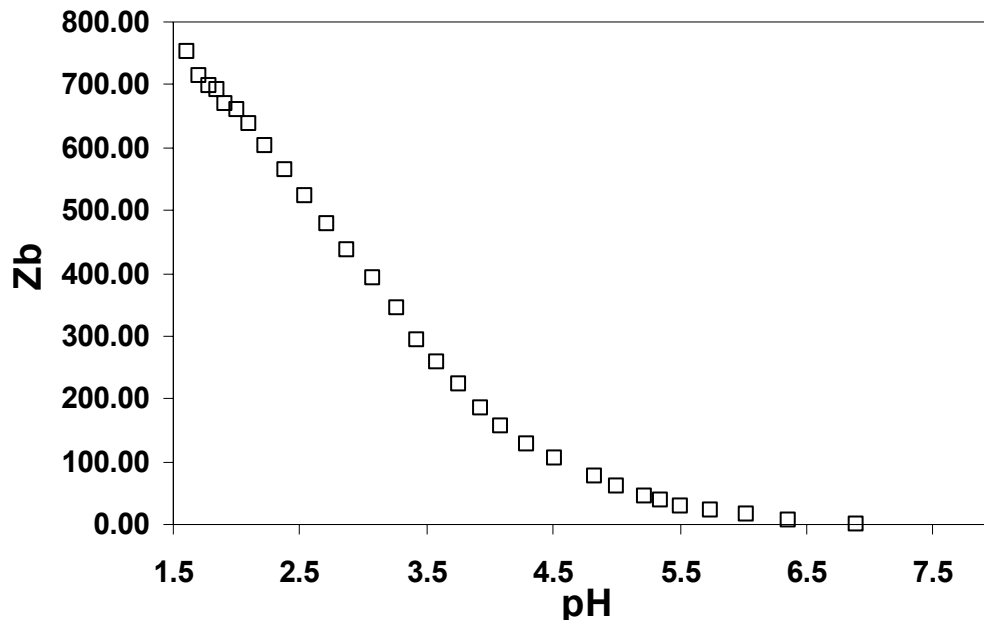
The determination of the electrophoretic mobility of the particles from the CVI requires a calibration of the apparatus by a colloid of well known electrokinetic properties. The calibration is performed using a colloidal suspension of ludox<sup>®</sup> (TM-50 Sigma Aldrich) at  $\Phi_{weight}(\%)=10$  (zeta potential of  $\zeta(\text{mV}) = -38$  for silica particles diameter of 30nm, ionic strength controlled with KCl (0.01mol L<sup>-1</sup>) at pH=9). In this work, we directly report values given by the software of the apparatus. These measurements helped us to confirm the evolution of the effective charge deduced from conductivity measurements.

### III – Results and discussion

#### 3.1. Determination of the structural charge using protonation measurement from the PZC

The protonation curve of the surface sites of the particles derived according to the previously described procedure is reported in Figure 32. At the initial pH value (pH=7), the suspension was deionized and the measured conductivity could have hardly been distinguished from the one of pure water indicating that no excess ionic species are present in solution, i.e. the surface of the particle was neutral. Either nitric or perchloric acids were used showing the same protonation behaviour.

Below pH = 2, the accuracy of the determination of the protonation is poor since the pH value slightly changes while adding protons, a large amount of protons corresponding to a small deviation in pH because of the logarithmic scale. As a result, low pH measurements should be considered with care. However, the bare charge determination is accurate at working pH of 3.1. This structural charge was found to be 392 at pH=3.1. As the radius of the colloid is close to 6 nm,  $Z_B$  corresponds to an important surface charge density of 0.87 charge/nm<sup>2</sup>.

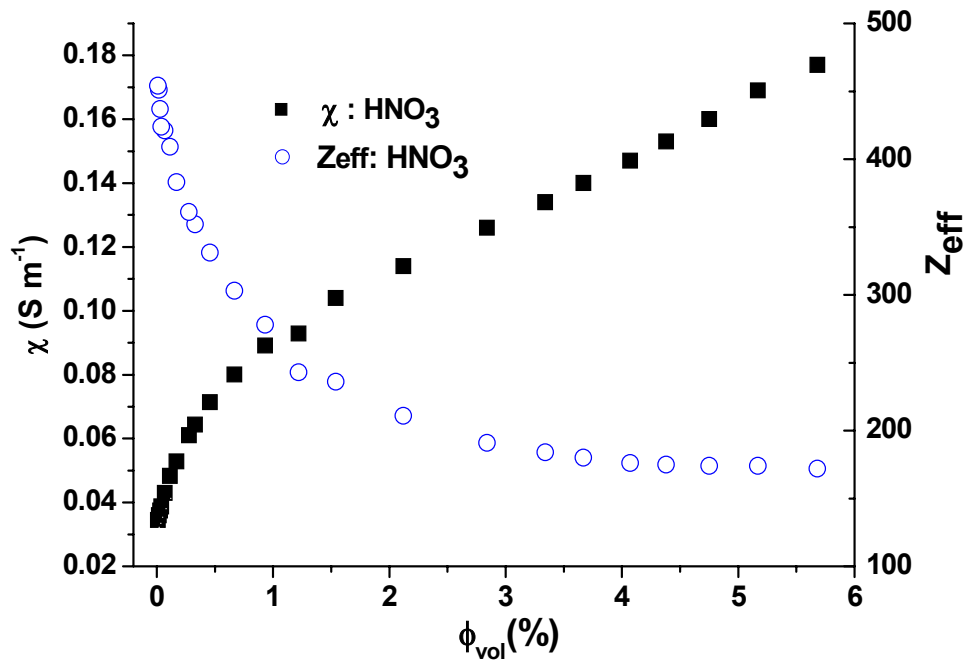


**Figure 32:** Structural charge  $Z_b$  of maghemite nanoparticles determined from protonation experiments.

In the presence of small ions, ionic condensation occurs at the surface of the particle which decreases the charge of the colloids, resulting in an effective charge (smaller than the bare charge). If an external electric field is applied, the motion of the colloid depends on this effective charge. Conductivity experiments were performed to determine this charge.

#### 3.2. Determination of the effective charge from conductivity

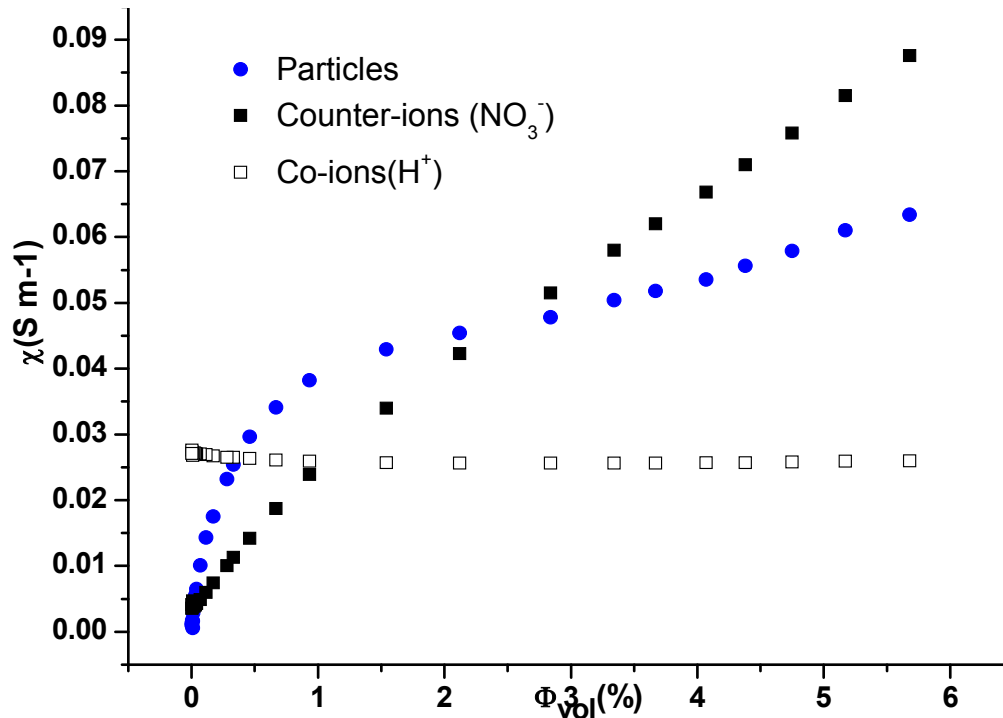
The pH of 3.1 and the high volume fraction of 5.8% were chosen because in these conditions the signal that comes from the colloids and their non condensed counter ions prevails in the conductivity signal. Starting from this point, dilutions of the sample were done with HNO<sub>3</sub> at pH=3.1 and the effective charge was calculated according to the procedure described in the previous part. It must be noticed that the system is stable in all the concentration range. Results obtained are presented in Figure 33.



**Figure 33:** Determination of the effective charge of the particles (left scale) as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$ , from high precision conductivity measurements (right scale) of colloidal suspensions dispersed in  $HNO_3$  at  $pH=3.1$

The MSA-transport description of the conductivity was used as described above to determine  $Z_{eff}$ . For this system, the conductivity curve could not have been reproduced correctly with a constant charge. The effective charge seems to increase when the volume fraction decreases. This behaviour was already observed for close systems<sup>17</sup> whereas for an hectorite clay the effective charge is constant with the volume fraction<sup>17</sup>. This may be due to the origin of the charging phenomenon. For clays, the charge is inherent to isomorphous substitutions in the volume of the particle whereas it is inherent to the surface oxide groups for maghemite particles.

The effective charge becomes very important at low volume fraction but our results are questionable at these volume fractions for two reasons. The first one is that when the dilution becomes important, the signal which comes from the colloid becomes very low leading to an inaccurate determination of its charge. The Figure 34 gives the theoretical contribution to the conductivity of each species and shows the low contribution of the colloid to the conductivity below a volume fraction of 0.5% leading to inaccuracy on the effective charge determination. The second reason is that the MSA-transport model starts to diverge when the charge is too important. Typically, below 0.5 %, when the charge is higher than 350, the relaxation correction on colloids diverges and can not be taken into account in the conductivity model.

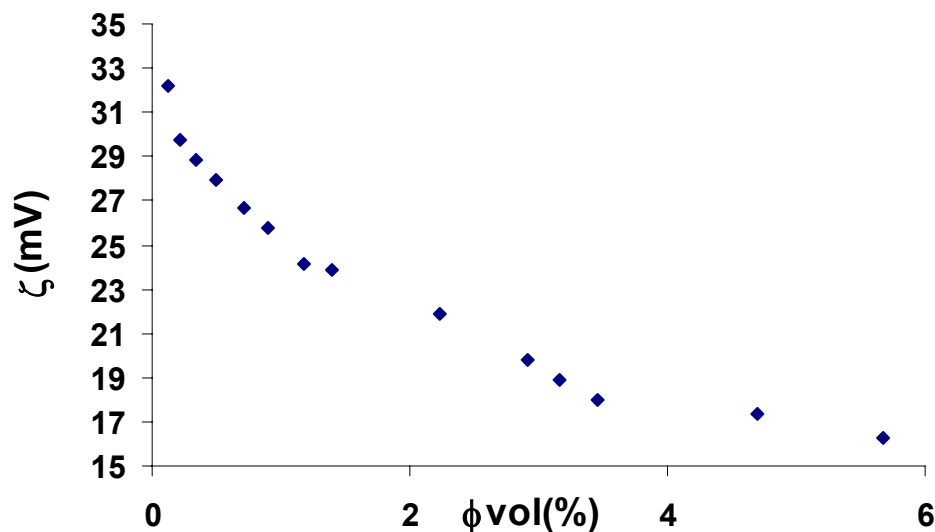


**Figure 34:** Contribution of the individual conductivity of the particles, their counter ions and their co ions to the total conductivity of the suspensions as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$ .

The theoretical treatment is valid in the range 0.5-6 % and in this range the signal which comes from colloids is high enough to determine accurately the effective charge. An increase of the charge while decreasing the volume fraction was observed. This was confirmed by zeta potential experiments presented in the next part.

### 3.3. Determination of the zeta potential from electroacoustic experiments

As explained in the previous part, zeta potential was obtained from a commercial apparatus named DT 1200 (USA). The same colloidal system was used and diluted with  $\text{HNO}_3$  at pH 3.1 as for the conductivity. Results are given in Figure 35.



**Figure 35:** Zeta potential ( $\zeta$ (mV)) determined by acoustophorometry as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$  of the particles dispersed in  $\text{HNO}_3$  pH=3.1.

As we can observe on this figure, the zeta potential, which is closely related to the effective charge, decreases when the volume fraction increases.

We turn now to the comparison between the effective charge determined from the structural charge with MC and PB at a fixed volume fraction of 1.5% and pH of 3.1. This is the volume fraction chosen for the protonation experiment and, at this volume fraction, the determination of the effective charge from conductivity experiments is consistent.

### **3.4. Comparison of the structural charge, effective charge and zeta potential with numerical simulations at the equilibrium.**

We used two different theoretical techniques, Poisson-Boltzmann (PB) numerical calculations and Monte-Carlo (MC) simulations<sup>18,19,20</sup> in order to get a more thorough understanding of the experimental results. In both cases, the solvent was treated as a continuum dielectric medium, the dielectric constant of which was 78.3, consistently with the analytical MSA-transport treatment used to interpret the conductivity measurements.

The Poisson-Boltzmann equation describes the ions as point charges around a charged sphere (the colloidal particle). Each ion obeys both the Poisson equation for electrostatics and the statistical Boltzmann distribution<sup>20</sup>. From the integration of the PB equation, one can derive the radial distribution functions of the ions around the particle and one can deduce the number of counter ions condensed at the surface of the particles, therefore the effective charge of the particles. PB equation does not take into account the size and the correlations between small ions. For highly charged surfaces, the latter can lead to significant deviations from Poisson-Boltzmann results, especially in systems containing nanoparticles. Monte-Carlo simulations being in principle exact for a given modelling of the solution, the validity of the mean-field PB treatment for those systems have been verified thanks to that simulation technique. Assuming that the colloidal suspensions are diluted, we study the double layer around one nanoparticle which does not interact with any other nanoparticles. MC simulations were carried out at constant number of particles, volume and temperature (N, V, T). A single nanoparticle of radius 6 nm, 426 counter-ions and 36 co-ions with the same radius (0.25 nm) were placed in a 39 nm long cubic box. One million steps per particle have been achieved to ensure the convergence of the radial distribution functions.

With both methods, the ion concentration profiles around the nanoparticle is computed for pH = 3.1 and a volume fraction of 1.5 %. Under this pH condition, the charge density was experimentally estimated to  $0.139 \text{ C.m}^{-2}$ , so that the charge of the colloid is equal to 392 elementary charges (see Figure 32). As the pH is 3.1, the concentration of the cations (proton) is equal to  $10^{-3.1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Firstly, the two methods (see Figure 36) lead to very similar structures of the ionic double layer around the colloids (only shortest distances are compared in the inset). This implies that the Poisson-Boltzmann equation is valid for our system. The analysis of the ionic profile around the colloidal particles provides a precise picture of the condensation phenomena for this type of particles. The high charge of the particle leads to an important organization of the surrounding ions until relatively large distances from the surface. It should be noted that there are no clear zones or layers in this concentration profile with a visible separation between condensed ions and ions in the double layer.

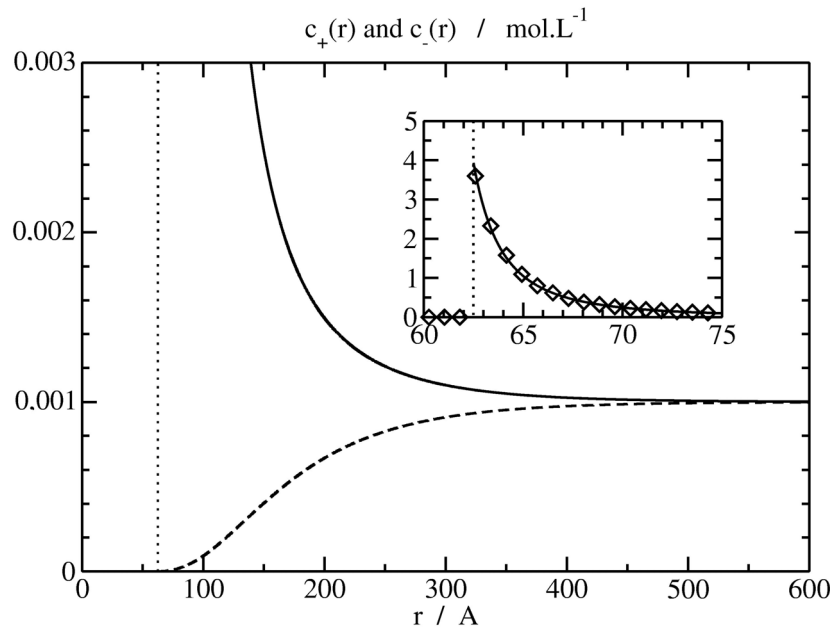
The electrostatic potential can be computed from the ion concentration profile. It is depicted in Figure 36. It is then possible to evaluate the effective charge as the charge that would give the same asymptotic electrostatic potential far from the particle. Indeed, far away from the

nanoparticle, the potential becomes small compared to thermal energy, and thus, the PB equation can be suitably linearized. It becomes similar to the repulsive potential of the DLVO theory. More precisely, within the DLVO approximation, this potential reads:

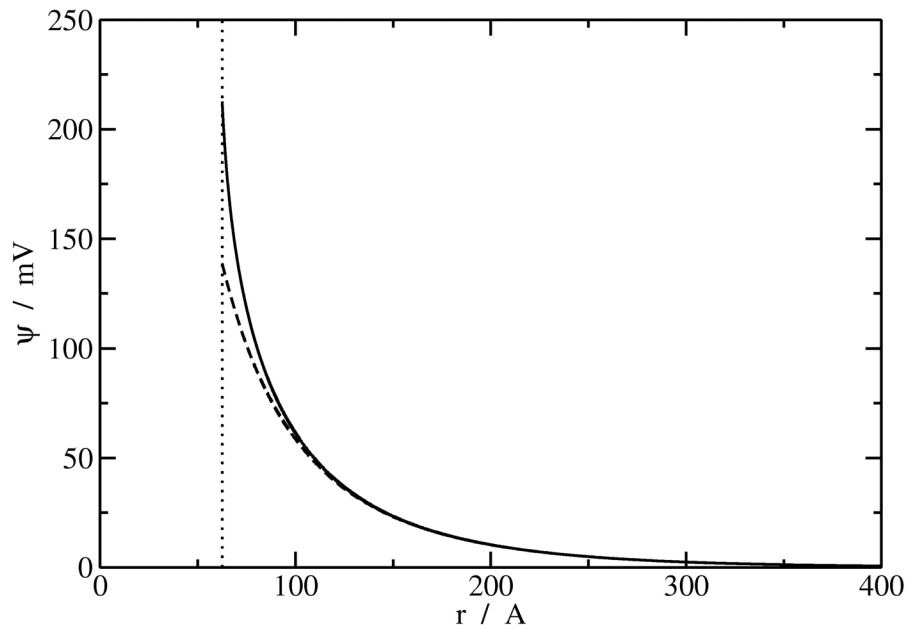
$$\frac{e \cdot \psi(r)}{K_B T} = Z_{\text{eff}} \cdot L_B \cdot \frac{\exp(\kappa \cdot a)}{(1 + \kappa \cdot a)} \cdot \frac{\exp(-\kappa \cdot r)}{r} \quad (5)$$

where  $a$  is the radius of the nanoparticles,  $L_B$  is the Bjerrum's length and  $r$  is the distance from the center of the particle. This potential fits well the Poisson-Boltzmann potential for high distances for a value of the effective charge  $Z_{\text{eff}}$  equal to 77.5. It roughly corresponds to half of the value obtained from the conductivity measurements. Such a difference between the determinations of the effective charge<sup>8</sup> has already been observed. In our case, it probably comes from the fact that a part of the electrostatically condensed counter-ions contribute to the electric current even if they are not taken into account by the MSA-transport treatment. This is linked to the absence of clear separation of the counterions in free and bound ions, as previously mentioned. Thus, in order to get the correct conductivity, the MSA-transport treatment may overestimates the effective charge of the nanoparticles, especially at low pH where the signal of the nanoparticle is relatively weak.

The calculation of the zeta potential from the Poisson-Boltzmann calculations is not straightforward, since the location of the shear plane is not known *a priori*. The experimental value of the zeta potential  $\zeta_{\text{exp}}$  is  $\sim 40$  mV is much less than the electrostatic potential at the surface of the particle  $\psi_0 = 213$  mV. It is possible to evaluate the effective charge from the charge that would give the same electrostatic potential from the particle. The Poisson-Boltzmann curves (see Figure 37) indicates that the potential is equal to  $\zeta_{\text{exp}}$  at a distance of 11 nm from the center of the nanoparticle. The size of the layer of the apparently immobilized water molecules appears to be particularly large ( $11 - 6 = 5$  nm). More precisely, for such a distance, roughly 310 counter-ions are condensed around the nanoparticle. The charge of the colloid plus the charge of the counter-ions at this distance is equal to  $392 - 310 = 82$ , which is approximatively the effective charge obtained from the Poisson-Boltzmann equation. Thus, it seems that the zeta potential corresponds to the electrostatic potential after the condensed ion shell. Everything happens as if the electrostatically condensed counter-ions also condense the water molecules. Furthermore, the fact that the magnitude of potential at the surface of the particle is significantly greater than the measured zeta potential has already been observed for metal oxides<sup>8</sup>. The reason of such a difference is not clear, it may be due to specific adsorption effect which also modifies the location of the shear plane.



**Figure 36:** Ion concentration around the nanoparticles as a function of the distance to the center. Solide line: anions (Poisson Boltzmann equation), Dashed line: cations (PB equation). In the inset: results of the Monte Carlo simulation for anions concentration (Diamonds) compared with numerical PB solution (plain line) for short distances. The vertical dotted line visualizes the contact distance.



**Figure 37:** Electrostatic potential around the particle obtained from PB equation (numerical resolution). **Dashed line:** linearized P.B. (see equation (5)). The vertical dotted line is to visualize the particle radius.

## Conclusion

In this study we determined structural and effective charges of well defined maghemite nanoparticles with an average radius of 6 nm. The structural charge was obtained from protonation measurements. We started from the PZC located at pH=7 and added controlled quantities of HNO<sub>3</sub> acid. The comparison of the measured pH and the theoretical pH gave the amount of bounded proton and therefore the structural charge as a function of the pH. The

effective charge was obtained thanks to conductivity experiments at constant pH and variable volume fractions. These experimental results were treated with an MSA-transport theory which gave access to the effective charge of the particles. An increase of the effective charge was observed when the volume fraction decreased. This behavior was confirmed by acoustic zetametry. Such a trend is unusual, since the effective charge is usually defined at infinite dilution in colloidal particles. In our systems, the colloidal particles interact, which results in a density dependence of the effective force and charge.

Calculations of the effective charge and the zeta potential of the particles were performed at a given pH of 3.1 and a volume fraction of 1.5% where the structural charge is known from protonation measurements. We used Monte Carlo simulation and a numerical resolution of the Poisson Boltzmann equation. In Monte Carlo simulation the size and the interactions between ions are explicitly taken into account whereas it is not the case in the Poisson Boltzmann approach. Nevertheless, results are in good agreement for this system. The calculated effective charge is lower than the effective charge deduced from conductivity whereas the calculated zeta potential is higher than the one measured with acoustic zetametry. This may be due to the way to choose characteristic distances. The distance from where the counter ions are attached to the particle surface has to be chosen to determine the effective charge whereas the location of the shear plane has to be chosen for the determination of the zeta potential. However the differences between theoretical values obtained with reasonable characteristic distances and the experimental values may be due to other reasons. The theoretical description where conducted in the framework of static equilibrium whereas experiments that are presented are dynamical techniques. Some effects as the surface conductivity or an eventual perturbation of counter ions adsorbed onto the particles caused by the external field may be taken into account to be able to really compare the results of the simulation and the experimental ones.



### References

---

- (1) Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.T.G.; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: *The Interactions of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- (2) Sainz-Diaz, C. I.; Timon, V.; Botella, V.; Hernandez-Laguna, A.; *American Mineralogist*; 85(7-8), **2000**, 1038-1045.
- (3) Gitlin I., Carbeck, J. D., and Whitesides, G. M.; *Angew. Chem. Ed*, **2006**, 45, 3022-3060.
- (4) Hunter R.J. Foundations of colloid science. Vols. I and II. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- (5) Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Hasmonay, E., *J. Mag. Mat.*, **1995**, 149 (1-2), 1-5.
- (6) Lyklema, J. Fundamentals of interface and colloidal science; Academic press: London **1991**.
- (7) Jardat, M.; Dahirel, V.; Durand-Vidal, S.; Lucas, I.; Bernard, O., Turq, P.; *Mol.Phys.*, **2006**, 104, 3667.
- (8) Attard, P.; Antelmi, D.; Larson, I.; *Langmuir*, **2000**, 16, 1542-1552.
- (9) Massart, R.; Cabuil, V., *J. Chim. Phys.*, **1987**, 84, 967.
- (10) Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; and Depeyrot J.; *Eur. Phys. J.* **2001**, E 6, 29..
- (11) Lucas I. T., Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Turq, P.; *Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange*. *J. Phys. Chem. B* **2007** accepted.
- (12) Lind, J. E.; Zwolenik, J. J.; Fuoss, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81,1557-1559.
- (13) Onsager, L.; Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 2689.
- (14) Robinson, R. A.; Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*; Butterworth: London, **1959**.
- (15) Dukhin, A. S.; Goetz, P.; *Ultrasound for Characterizing, Colloids* Elsevier **2002**.
- (16) Delgado, A. V.; Gonzalez-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. J. *Colloid Interface Sci.*, **2007**,309, 194-224.
- (17) Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Marang, L.; Pagnoux, C.; Rosenholm, J. B.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 267, 117–121.
- (18) Wu, J. Z.; Bratko, D.; Blanch, H. W.; and Prausnitz, J. M.: *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 7084.
- (19) Dahirel, V.; Jardat, M.; Dufrêche, J.-F.; and Turq, P.; *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 114108.
- (20) Belloni, L.; *Colloids and Surfaces A*, **1998**, 140, 227-243.

## 2.4. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre déterminé la charge structurale des particules colloïdales d'oxydes de fer et l'influence de paramètres tels que le pH et la force ionique. Nous avons montré notamment que la détermination de cette charge est fortement dépendante des hypothèses utilisées dans l'interprétation des courbes de potentiométrie et conductimétrie (effet apparent de la nature des contre ions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  sur  $Z_b$ , mis en défaut). Une méthode de titration réalisée sur un échantillon de particules précipitées au point de charge nulle permet d'avoir accès à la variation expérimentale de la charge structurale avec le pH en minimisant le nombre d'hypothèses utilisées. Si le modèle 2 pKa déjà utilisé pour déterminer la charge structurale de particules de ferrite de cobalt et manganèse donne une idée de la charge des particules à pH=2 ou pH=12, il échoue dans la description de la variation de cette charge avec le pH de la suspension et ne permet pas d'expliquer la présence d'acidité de pKa<2 à la surface de la particule (charge non saturée à pH=2 et pH=12). Un modèle thermodynamique plus élaboré prenant en compte une contribution électrostatique dans l'échange des protons entre la surface de la particule et la solution rend compte des résultats expérimentaux même si des travaux complémentaires doivent être réalisés pour prendre en compte la variation de la force ionique durant la titration. Un modèle plus élaboré prenant compte de l'effet de taille finie des ions est à l'étude.

Une fois la charge structurale des particules déterminée, nous nous sommes intéressés à la détermination de la charge effective des particules.

A partir de la modélisation des courbes de conductivité des suspensions colloïdales grâce à la théorie MSA-transport, nous avons montré tout d'abord que la contribution à la conductivité des particules et de leur contre ions condensés peut être importante et que la charge effective des particules augmente avec la dilution de la suspension colloïdale à pH constant. Ce résultat est confirmé par zétamétrie acoustique qui montre que l'intensité du potentiel zêta augmente lorsque la fraction volumique en particules diminue. Le modèle utilisé pour reproduire l'évolution de la charge structurale avec le pH permet d'expliquer cette variation de la charge effective avec la dilution, en considérant qu'une variation de fraction volumique en colloïde se traduit par une variation de la force ionique de la suspension colloïdale.

De plus, l'utilisation d'outils numériques a permis de calculer la charge effective et le potentiel d'interaction des particules à partir de la charge structurale déterminée préalablement et a montré que la charge effective déterminée à partir des mesures de conductivité est peut être surestimée ( $Z_{\text{eff}}=200$  à pH=3 au lieu de 80 prédit par la modélisation). Ceci est probablement dû au fait que nous utilisons une description théorique statique où les colloïdes sont sans interaction entre eux. Nos mesures sont dynamiques et un champ extérieur est appliqué. Peut être que cette perturbation influe sur la mobilité des ions dans leurs divers états (condensés, dans la double couche ou libres en solution). Pour comprendre ces effets subtils, il faudra développer des modélisations plus fines. Il est pour l'instant très difficile de décider en modélisation de la frontière entre les ions condensés et non condensés. Le même problème se pose sur la détermination du potentiel zêta où la distance depuis la surface au plan de cisaillement hydrodynamique doit être choisie *a priori*. La surestimation de la charge effective déterminée par conductivité est peut être due à une conductivité de surface des particules. En effet, une partie des ions condensés pourrait peut être participer à la conductivité, ce qui n'est pas pris en compte dans notre modélisation. En outre, le champ extérieur appliqué pourrait avoir une influence sur l'état de condensation des contre ions. Ces hypothèses demandent à être confirmées ou infirmées une à une dans une étude plus systématique en faisant varier d'autres paramètres comme la charge effective.



**Chapitre 3**  
**Réactivité**  
**aux**  
**interfaces chargées**

<b>CHAPITRE 3 REACTIVITE AUX INTERFACES CHARGEES .....</b>	<b>109</b>
3.1. INTRODUCTION .....	109
3.2. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGEES: 1- APPROCHE.....	111
3.3. REACTIVITE DE NANOPARTICULES AUX INTERFACES CHARGEES: 2-TRANSFORMATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	131



## Chapitre 3 Réactivité aux interfaces chargées

### 3.1. Introduction

Une fois la charge des particules bien décrite, nous pouvons dans ce troisième chapitre aborder la réactivité proprement dite des particules sur une électrode en traitant successivement l'approche des particules chargées de surfaces chargées et leur transformation électrochimique.

Dans un premier article, nous tentons de comprendre le phénomène d'approche qui soulève plusieurs questions. Quel est le rôle joué par les interactions électrostatiques, est ce que l'approche est toujours suivie d'adsorption, quelles sont les conditions nécessaires pour observer une transformation électrochimique et est ce que la mesure d'un courant lié aux transformations des particules peut permettre d'évaluer l'approche?

Pour répondre à ces questions, nous avons couplé différents types de mesures en travaillant avec différents substrats chargés, conducteurs ou non (mercure, or et mica). Avec le mercure la surface est bien contrôlable, ce qui est intéressant pour sonder l'influence des interactions électrostatiques, mais seules sont possibles les mesures électrochimiques.

Nous avons donc fait le choix de travailler sur substrats solides chargés, le mica et l'or. Ces deux substrats sont à la fois parfaitement adaptés aux mesures AFM qui permettent une visualisation directe et à l'étude de l'influence des interactions électrostatiques car ils sont chargés. En effet le mica est naturellement chargé et la charge de l'or peut être modifiée via une source de potentiel. L'or permet en plus, en couplant l'AFM et les mesures électrochimiques, de corrélérer les courants de transformation et l'adsorption. Dans le cas où l'adsorption des particules est possible sur or, nous montrerons que l'on peut évaluer le taux d'adsorption par la mesure du courant électrochimique résultant de la transformation des particules. Des mesures complémentaires de réflectométrie viendront corroborer les résultats obtenus.

Dans un deuxième temps, on étudie les cinétiques d'adsorption dans différentes conditions de force ionique et de pH qui permettent de moduler les caractéristiques du substrat. De plus la connaissance de la charge effective ou du potentiel zêta des particules en fonction des conditions de pH, de force ionique et de fraction volumique permettent de bien connaître les caractéristiques de charge des particules. Ainsi il est possible de modifier les interactions entre les particules et le substrat, prédominantes aux temps courts de l'adsorption, mais aussi entre les particules déjà déposées et celles à l'approche, qui se manifestent aux temps longs. On pourra donc évaluer l'impact des interactions électrostatiques aux différents stades de l'adsorption.

Les résultats obtenus permettent de contrôler l'adsorption des particules et sont utilisés pour aborder dans un deuxième article la transformation électrochimique des particules une fois à l'électrode. Le but est de savoir si les particules peuvent être intégrées à d'autres matériaux (gallium, mercure) par transformation électrochimique tout en conservant leur propriété de taille, c'est à dire si elles peuvent être utilisées comme « nanoréacteurs ». Par ailleurs, nous cherchons à savoir de quelle façon les particules sont modifiées électrochimiquement et quel est leur devenir une fois transformées à l'électrode.

Pour cela, nous travaillons tout d'abord sur électrode solide d'or qui permet le couplage de plusieurs techniques dont le principe est décrit au chapitre 1. La maîtrise du dépôt de particules sur or en fonction des conditions de pH et de force ionique de suspensions colloïdales, et l'irréversibilité de l'adsorption permettent d'envisager de séparer l'étape de dépôt des particules sur l'électrode, de leur transformation électrochimique. La séparation de

ces deux étapes permet de contrôler le taux d'adsorption à l'électrode et de choisir la nature de l'électrolyte support sans contrainte liée à la stabilité colloïdale. Nous pouvons ainsi estimer par AFM et par spectroscopie Raman la taille et la nature chimique des particules préalablement adsorbées sur or, ceci avant et après leur transformation électrochimique.

A l'aide de ces outils nous pourrions rechercher l'existence de conditions (nature, pH et concentration de l'électrolyte) permettant d'observer le caractère "nanoréacteur" des particules. Ces conditions seront transposées ensuite à l'étude des transformations électrochimiques des particules sur électrode de mercure afin de produire un matériau à la fois magnétique et conducteur. Le matériau obtenu après réduction des particules dans des conditions préparatives (électrolyse) et non plus analytiques peut être étudié par des mesures de magnétisme (SQUID) qui permettront de sonder le caractère magnétique et la taille des objets dispersés au sein du mercure.

## 3.2. Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées: 1- Approche

### Plan

<b>I- INTRODUCTION</b> .....	<b>112</b>
<b>II- MATERIAL AND METHODS</b> .....	<b>113</b>
<b>2.1. SYSTEM PARTICLES/SUBSTRATE</b> .....	<b>113</b>
- <i>Colloidal System</i> .....	<b>113</b>
- <i>Substrates</i> .....	<b>115</b>
<b>2.2. APPROACH OF THE PARTICLE TO THE SUBSTRATE: METHODS OF CHARACTERIZATION</b> .....	<b>116</b>
- <i>Atomic force microscopy</i> .....	<b>116</b>
- <i>Electrochemical method</i> .....	<b>116</b>
- <i>Reflectometry</i> .....	<b>116</b>
- <i>Surface potential</i> .....	<b>117</b>
<b>III- RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	<b>117</b>
<b>3.1 APPROACH NEAR CHARGED SURFACES: ELECTROCHEMICAL OBSERVATIONS ON THE MERCURY ELECTRODE</b> .....	<b>118</b>
<b>3.2. AFM ON SOLID SUBSTRATES</b> .....	<b>120</b>
<b>3.3. ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN COLLOIDAL SUSPENSION</b> .....	<b>121</b>
<b>3.4. KINETIC OF DEPOSITION ONTO GOLD SURFACES: INFLUENCE OF THE PH AND THE IONIC STRENGTH.</b> .....	<b>123</b>
3.4.1. <i>Initial deposition</i> .....	<b>124</b>
3.4.2. <i>Saturation</i> .....	<b>125</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>127</b>



# Reactivity of nanocolloidal particles $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the charged interfaces: 1-Approach.

*I. T. Lucas\**, *E. Dubois*, *J. Chevalet* and *S. Durand-Vidal*

Université Pierre et Marie Curie-Paris6, Laboratoire Liquide Ionique et Interfaces Chargées, UMR CNRS  
7612, case courrier 51, 4 place Jussieu, F-75005 Paris 5, France.

ivlucas@ccr.jussieu.fr

(Received 00 Month 200x; In final form 00 month 200x)

## Abstract

We are interested here in the reactivity of magnetic nanoparticles at the electrode-electrolyte interface with the aim of the electrochemical synthesis of magnetic and conductive liquids (electronic conduction). The reactivity of charged colloidal particles occurs through a two steps process, the first being the approach toward the electrode with a possible adsorption phenomenon and the second step, the electron transfer. In this first paper we focus on the approach and the deposition of well-defined  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles onto conductive substrates like mercury and gold under different conditions in order to vary the interactions particle/substrate especially the electrostatic interactions.

The approach of the particles near the electrodes is estimated from the electrochemical currents related to the transformation of the particles. This electrochemical method is validated by coupling several techniques on gold electrodes: direct imaging by Atomic Force Microscopy and study of kinetics by reflectometry. The results show that the electrochemical currents are always associated to adsorption of the particles, so that the electrochemical method can be used to estimate the adsorption of the particles, thus to follow the kinetics. The influence of the electrostatics on the occurrence of adsorption highly depends on the nature of the substrate and on the nature of the colloidal suspension. (ions, pH, ionic strength), whereas electrostatics governs the deposits in some cases, it is totally dominated by other interactions in other cases. Therefore, it seems difficult to predict a priori the existence of adsorption. However, when a deposit occurs, the kinetics and the maximal coverage of the substrates are controlled by the electrostatic interactions between the particles already adsorbed and those, close to the interface, in the bulk of the solution.

## I- Introduction

This work deals with the approach and the adsorption process of charged nanoparticles in solution onto charged surfaces with the aim of studying their electrochemical transformation. The approach of the charged particles toward the charged surface precedes adsorption, however the step of approach is seldom precisely considered and studied although it is essential<sup>1, 2</sup> in the purpose of studying the electrochemical transformations of the nanoparticles. The second step of adsorption is usually considered, indeed adsorption phenomena of particles onto substrate is a general purpose of interest involved in natural phenomena like thrombosis or biofouling of membrane, but it also finds application in techniques as chromatography or micro filtration<sup>3</sup>. It is commonly admitted that the adsorption depends on the balance between short (van der Waals forces) and long range interactions (electrostatic forces in aqueous medium) between the charged substrate and the particles and also of hydrodynamic forces and thermal motion. The determination of the real contribution of each of these forces, in particular the electrostatic interactions, is the purpose of many works. These electrostatic interactions occur both between bulk particles with charged surfaces and also with already adsorbed particles. The case of particles in the nanometer size range is interesting because the range of the electrostatic interactions given by the Debye parameter  $\kappa^{-1}$  can be of the same order as the diameter of the particles. Consequently, one could expect that the contribution of the electrostatic interactions in the deposition process is more marked for small particles than for bigger ones.

In the literature, as authors are interested in the deposition, they use conditions supposed to allow the approach, typically using substrates and particles of opposite signs. Otherwise, no adsorption takes place as usually reported. Consequently, to make the adsorption possible, authors usually control the sign either of the particles with surfactant (CTAB<sup>4</sup>) or of the substrate by adsorption of polyelectrolyte (PVI<sup>5</sup> and APTES<sup>6,7</sup> onto oxidized silicon, DETA onto glass<sup>8</sup>, poly-L-lysine onto mica<sup>9</sup>) or chemical treatment (mica with AlCl<sub>3</sub><sup>10</sup>). On the one hand, the deposition of particles becomes possible, on the other hand the adsorption becomes irreversible, this latter condition being necessary to study kinetics of deposition of the particles. Most of the studies concern the deposition of particles in the micrometer size range like latex<sup>11,12</sup> and silicon oxides particles<sup>13,14,15</sup> onto substrates as mica, gold, glass and silicon. Optical microscopy is used to study the deposition of such particles and is usually coupled to an impinging jet cell<sup>16</sup> that allows controlling the hydrodynamic conditions during the deposition process. For smaller particles (d<100nm) optical microscopy is no longer efficient and other techniques, as reflectometry and scanning probe microscopy, have to be implemented. Reflectometry, that is based on the variation of the refractive index near the substrate when particles adsorb, proved to be very convenient to study adsorption kinetics<sup>11,12,17,18,19</sup> of the particles but it has to be coupled with atomic force microscopy (AFM) to probe the structure and the organisation of the adsorbed layers<sup>20,21</sup>. Recently, thanks to the improvement of reflectometric techniques, a few works were interested in the adsorption of poly-electrolytes<sup>22,23,24</sup> and also of particles in the size range d = 5-20 nm<sup>25,13</sup>.

All of these studies raised the importance of the repulsive interactions between bulk particles and already adsorbed particles onto the substrate and the importance of the ionic strength (I) and of the pH that determine the range and the magnitude of these interactions. But only a few work, which concern the adsorption of polyelectrolyte onto gold<sup>22,26,27</sup>, are interested in the influence of the interactions between the substrates and the particles. Their results did not reveal a clear dependence between the charge of the substrate and the possibility for polyelectrolyte to adsorb.

In this work we present a study of the adsorption of well-defined iron oxides ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles (12nm) onto several substrates, conductive (mercury and gold) or not conductive (mica). We probe in particular the influence of the charge (sign and magnitude) of the substrate that can be modified by varying the ionic strength, the pH, the potential E applied in the case of conductive substrates, or by chemical derivatization of the substrates. If the electrochemical measurements are possible on gold and mercury, associated physical observations of the particles adsorbed by coupling AFM and reflectometry are only possible with gold electrodes. This association of techniques allows us to validate an original method based on the electrochemical conversion of the particles to estimate the adsorption rate of particles at the mercury and the gold electrode.

## II- Material and methods

### 2.1. System particles/substrate

#### *Colloidal System*

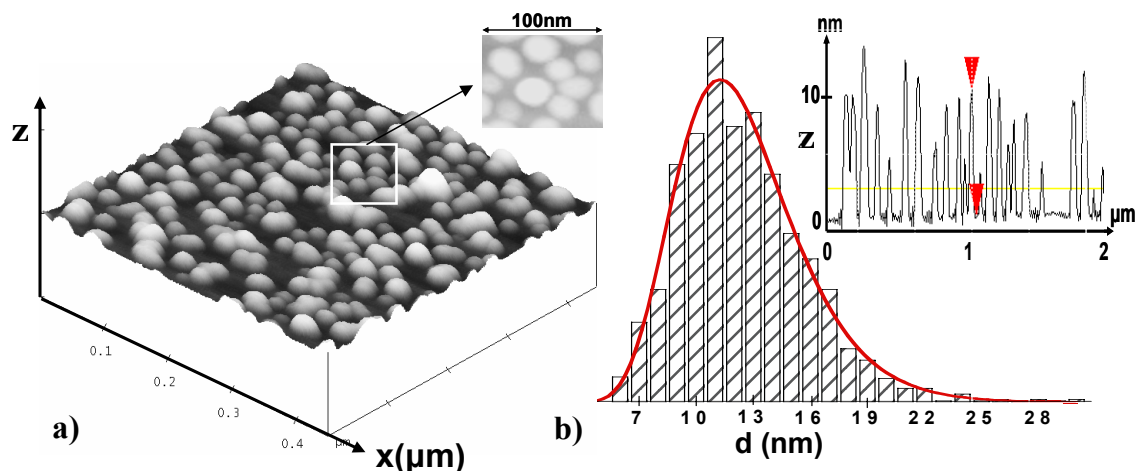
The colloidal suspensions are composed of maghemite nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a magnetic iron oxide) that are chemically synthesized<sup>28</sup>. Briefly, magnetite nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> are obtained in a first step by coprecipitation of ferrous and ferric ions in alkaline medium. Then particles are chemically oxidized to maghemite by ferric nitrate in nitric acid. The size of the resulting colloid, after reduction of the size polydispersity<sup>29</sup>, is determined by AFM measurements performed in the oscillating mode (see Figure 38a). The inset (Zoom 100nm x80nm) emphasizes the convolution effect on x,y axis. A cross section of the AFM image in

the inset on Figure 38b, allows to visualise the real size of the particles on the z axis. A counting of the number of particles adsorbed on several mica substrates ( $4 \mu\text{m}^2$ ) as a function of z allows obtaining the particles size distribution. The solid line represents a log normal fit to the histogram with a mean diameter  $d_0 = 12 \text{ nm}$  (defined by  $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ) and a polydispersity  $\sigma = 0.238$ .

These particles of maghemite can be dispersed in  $\text{HNO}_3$  and are positively charged. The charge induces electrostatic repulsion forces between particles and allows stabilizing the suspensions if the conditions of pH and ionic strength are appropriate. Indeed, these two parameters determine the sign and the magnitude of the charge and also the range of the electrostatic interactions (effective charge). The dependence of the charge with the pH has been studied in detail by Lucas et al<sup>30</sup>. The charge of the particles is inherent to the presence of superficial acidic groups that exchange protons with the solution according to the equilibria (1) and (2).



Thus, due to the acidic properties of the superficial groups, the structural charge is positive in acidic medium, negative in alkaline medium; its magnitude is maximum at extreme pH values and falls down to 0 around  $\text{pH} = 7$ , the point of zero charge (PZC). At intermediate pH values  $3.5 < \text{pH} < 10.5$  the surface charge density of the particles is too low, and the colloidal suspension does not remain stable. One solution for obtaining a stable dispersion is to coat the surface with small citrate molecules in order to shift the point of zero charge<sup>31</sup>. Under such conditions the charge is negative for  $\text{pH} > 3.5$ .



**Figure 38:** a) AFM image of maghemite nanoparticles adsorbed on mica substrates near saturation (Area:  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$  and zoom on an area of  $100\text{nm} \times 80\text{nm}$  in the inset). b) size distribution of the particles and a cross section of the AFM image in the inset.

The stability depends on another crucial parameter, the nature of the counter ions:

- sodium ( $\text{Na}^+$ ) counter-ions, which are very small, destabilize the colloidal suspensions of negatively charged particles dispersed in alkaline medium. In acidic medium, divalent cations like sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) screen the electrostatic interactions leading to the aggregation of the nanoparticles whereas univalent and bigger ions like nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) or perchlorate ions ( $\text{ClO}_4^-$ ) are suitable.
- the particles dispersed in  $\text{HCl}$  are not stable because the kinetics of dissolution of the particles is very fast in the presence of ions ( $\text{Cl}^-$ ) which are complexing agents of iron. In perchloric or nitric acid, iron oxides are not thermodynamically stable below  $\text{pH} = 1.5$  and start to dissolve, however the kinetics of dissolution is very slow.

- in the case of particles covered with citrate molecules associated with sodium counter-ions, it is necessary to maintain a citrate concentration in the solution greater than  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  in order to avoid the desorption of the citrate from the surface of the particle and the subsequent destabilization of the suspension.

In this study, dispersion of particles are realized in tetramethylammonium hydroxide ( $\text{TMA}^+ \text{OH}^-$ ) within the 10-13 pH range, in an ammonium citrate solution within the 3.5-10 pH range and in perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) between  $\text{pH} = 1.0$  and  $3.5$ <sup>30</sup>. Finally, ammonium perchlorate is added to the three types of suspension in order to modify the ionic strength at constant pH (from  $10^{-3}$  to  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ). At concentrations higher than  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , the electrostatic interactions between particles are so screened that the colloidal suspension flocculates. Consequently, our colloidal system is well characterized both from the point of view of its size and of its charge.

### ***Substrates***

Different types of substrates, non conductive and conductive are used, mica ("Metafix", Montdidier France) and gold respectively (ACM France). Mica, a natural charged substrate, is chosen because it is suitable for AFM measurements. The very low roughness of mica allows distinguishing particles in the nanometer size range adsorbed onto its surface; moreover by easy mechanical cleaving, perfectly cleaned surfaces can be obtained. The negative charge of the mica can be reversed to a positive one for  $\text{pH} < 10$  after electrostatic adsorption of poly-L-lysine ( $\text{pK}_a \text{ lysine} = 9.5$  thus the poly-L-lysine is uncharged for  $\text{pH} > 10$ ). The derivatization is achieved by plunging the substrates into a  $10^{-2}\%$  Poly-L-Lysine (0.1% w/v in water, Sigma-Aldrich) in water solution ( $\text{pH} = 5.6$ ) for 5 min, a step followed by a thorough rinsing in milliQ water.

Gold is chosen as conductive substrate because it is electrochemically stable over a relatively wide range of applied potential ( $-1.5\text{V}$ ,  $+0.9 \text{ V/ECS}$  at  $\text{pH} = 3$ ). Moreover by using ultra flat gold surfaces, it becomes possible to correlate multiple techniques as AFM, reflectometry and the electrochemical measurements. We use here ultra flat gold surfaces with roughness lower than 0.5 nm and a thickness of gold around 15 nm. This last parameter is very important because, in reflectometry, the light reflected by the particles adsorbed onto the gold surface can be detected if the absorbance of the gold layer is low enough, i.e. less than 20 nm. The gold coated wafers are made according to the following process (ACM France): a thick layer of  $\text{SiO}_2$  is formed by thermal oxidation of the silicon wafer at  $1000^\circ\text{C}$  for one hour and then covered with titanium and gold. A thin layer of titanium is firstly deposited onto silicon in order to reduce the roughness of the surface and to increase the gold adhesion. The gold metallic-reflecting layer is then deposited by magnetron sputtering. The gold surfaces are cleaned thoroughly before their use, they are immersed first in cyclohexane and then in water in an ultrasonic bath for 15 min, and are finally dried under nitrogen.

In parallel to the ultra flat gold surfaces, a polycrystalline gold working electrode (diameter  $d = 1.5 \text{ mm}$ , embedded in a Teflon body) is used to carry out a rapid investigation of the electrochemical behaviour of the particles and finally to establish the kinetics of deposition of the particles onto gold. As for mica, the gold substrates can be derivatized with poly-L-Lysine for  $\text{pH} < 10$ .

The control of the surface properties of the particles, and of the substrate (chemical modification, applied potential) allows us to explore different systems substrate/particle and therefore to observe the impact of the electrostatic interactions on the adsorption.

## 2.2. Approach of the particle to the substrate: Methods of characterization

### *Atomic force microscopy*

AFM measurements performed on both non conductive and conductive substrates allow us to probe the presence of particles on the surfaces. AFM is not used to access the kinetics of deposition of the particles for two main reasons: **(I)** it is too long to get an acceptable statistic in order to determine the coverage as a function of the time **(II)** a very important convolution effect hinders accurate determination of the surface density of the adsorbed material at high coverage. This effect get worse due to the occurrence of a fast contamination of the AFM probe (silicon probe negatively charged) with particles positively charged while imaging.

Images are obtained using a “Digital Instrument Nanoscope III” system, operated in oscillating mode to reduce intrusive effect of the imaging process, employing silicon cantilevers with a typical resonance frequency of 300 KHz (Nanosensors). Measurements in liquid (in situ) were not successful even in the oscillating mode. In fact, the intrusive effect of the imaging process on “physisorbed” particles is too important with respect to particles adhesion forces. That leads to lateral motion of these particles which are removed from the surface even if they are adsorbed onto polymer pre-treated surfaces. Consequently the substrates had to be rinsed and dried before AFM observations in air.

As crystals appear onto the surface during the drying step if the ionic strength of the rinsing solution is too high, the salt concentration has to be lower than  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> in order to optimize the quality of the AFM imaging.

### *Electrochemical measurement*

We use here the electrochemical conversion properties of the particles to estimate the adsorption rate at the electrode especially at high coverage. Note that the nature of the electrochemical conversions is the purpose of another publication<sup>2</sup>. Voltammetric measurements are performed using the “Power lab station” from “ADInstrument Co”, a working gold electrode is associated with a calomel or Ag /AgCl reference electrode and with a platinum counter electrode. In practice, the gold substrates (ultra flat surfaces and the polycrystalline electrode) are electrically connected and placed in a home made electrochemical cell. The polycrystalline electrode is polished carefully with alumina (0.05µm), and then rinsed with water. Several electrochemical cycles are performed on both types of gold electrodes in dilute perchloric acid electrolyte until a reproducible current baseline is obtained. Voltammetric measurements on mercury are performed on a mercury drop (303A System from PAR EGG) with an Ag /AgCl electrode and a Pt counter electrode.

### *Reflectometry*

Reflectometric measurements are performed to access the kinetics of deposition, even at the very low coverage where the electrochemical method fails (the current measured being too low). The setup consists of a He-Ne laser, a stagnation point flow cell<sup>32</sup>, a gold coated silicon wafer and two photodiodes for detecting the relative intensities of the perpendicular ( $I_p$ ) and parallel ( $I_s$ ) components of a polarized light reflected at the interface. The stagnation point flow cell as described by Dijt et al<sup>32</sup> and the fixed angle reflectometer are home built (Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces, university of Franche-Comté, France).

Due to the particle deposition, the refractive index profile close to the surface modifies the field components  $E_{rs}$  and  $E_{rp}$  of the reflected beam in a specific way. Measurements of the perpendicular and parallel light intensities ( $I_p, I_s$ ) given as the ratio  $S = I_p/I_s$  can be measured as a function of the relevant parameters (time(t), particles concentration, pH, ionic composition) and compared to the initial output  $S_0 = (I_p/I_s)_0$  measured when the interface is

free of particles. Given that  $S$  varies linearly with the adsorbed amount  $\theta$ <sup>25</sup>, the relative changes in  $S$  ( $\Delta S = S - S_0$ ) can be related to  $\theta$  through the relationship  $(S - S_0)/S_0 = A_s \cdot \theta$  where  $A_s$  is the sensitivity parameter defined as  $A_s = 1/S_0 \cdot dS/dt$ . To determine  $\theta$ , the value of  $A_s$  is needed. This necessitates the elaboration of a model to calculate the reflectivity of a layer of nanospheres<sup>15,33</sup>. This is not performed here and we are only interested in the variation of  $\Delta S/S_0$  with time.

In a first step the value  $S_0$  of reference is measured with a circulation of electrolyte. In a second step, the colloidal dispersion, prepared at the same pH and the same salt content as the former electrolyte solution, is introduced. The increase of  $S$  is recorded up to the steady state. Experiments are all performed at room temperature (20°C) and the flow rate is typically  $Q = 3.5 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ .

### ***Surface potential***

To understand the mechanisms of approach and deposition of the particles onto the substrates, the charges of both the particles and the substrates have to be evaluated.

Concerning the nanoparticles, the important parameter is their effective charge  $Z_{\text{eff}}$ , which takes into account the screening of the charge by the ionic atmosphere around the particles.  $Z_{\text{eff}}$  is evaluated in terms of zeta potential, defined as the potential at the shear plane. Zeta potential values of particles are obtained from electrophoretic and acoustic mobility measurements performed by using two different techniques. Laser zetametry can be performed (“NanoZs” instrument Malvern) only at low volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 10^{-2}$  because the colloidal suspensions of maghemite strongly absorb in the visible spectrum (solutions are black reddish). Using acoustophoresis<sup>34</sup>, the minimum volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.1\%$  is required but there is no limitation in the high volume fraction range provided the samples are liquid ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) \geq 0.1\%$ ). Here we use  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.2$  (weight fraction 1%) and the measurements are performed at several pH and ionic strength values. For our system, the zeta potential varies with the volume fraction<sup>35</sup> (the effective charge increases when  $\Phi_{\text{vol}}$  decreases) therefore the values of zeta potential obtained with acoustophoresis are lower than with laser zetametry in the same conditions of pH and ionic strength.

Concerning the substrates, several cases are encountered. When the charge of the substrate is intrinsic (mica) or developed by charged groups on polymeric chains adsorbed onto the substrate (mica or gold + poly-L-Lysine), the sign of the charge is well known. However, for conductive substrates like gold, the description of the interface solution / surface is more complicated. In fact, the total charge at the interface (gold / solution) can be described as the sum of a (i) protonic charge due to oxide groups exchanging protons with the solution depending on the pH of the medium (point of zero charge: pH~5), (ii) of the a charge induced by specific adsorption which depends on the composition of the system (iii) of an electronic charge supplied by the external electric source; this is the so called “amphifunctional” double layer model<sup>36</sup>. The open circuit potential (OCP) is moreover sensitive to the purity of the electrolyte.

Surface potentials of mica and gold were determined in several studies by fitting AFM force-distance curves according to the DLVO theory<sup>36,37,38</sup>, and by implementing streaming potential measurements<sup>39</sup> under specific experimental conditions. The purpose of this work is not to redefine the interface gold / solution or mica / solution under our experimental conditions, but to probe the impact of a modification of the potential applied and the impact of a chemical modification of the substrate. Consequently, values of PZC, potential values, sign of surface charge relative to gold surfaces are extracted from the literature and confronted to our experimental results.

### **III- Results and discussion**

To probe the influence of the electrostatic interactions on the adsorption phenomenon and in particular the interactions substrate / particles, we first use a mercury drop electrode. Indeed, Hg is a good model system as the surface is easily perfectly reproducible and well defined. However no direct observation of the surface is possible, thus we use in a second step charged solid substrates as mica and gold. Kinetics of adsorption can be achieved at a gold electrode by implementing reflectometric measurements. AFM can be performed on both substrates and allows a direct observation of the adsorption.

### 3.1 Approach near charged surfaces: electrochemical observations on the mercury electrode

The approach of particles near charged surfaces is at first probed by the intermediate of the reactivity of the nanoparticles on the mercury electrode, i.e. of the electrochemical currents related to the conversion of the iron oxide particles. The influence of the potential is first examined in alkaline medium at low ionic strength ( $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>). Figure 39 shows the influence on the voltammogram of the potential  $E_{\text{wait}}$  at which the mercury drop is prepolarized before the voltammogram. If  $E_{\text{wait}} = -0.8$  V, no reduction occurs on the electrode, whereas if  $E_{\text{wait}} = 0$  V, a reduction and the corresponding oxidation occur. At a higher ionic strength ( $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>), the same phenomenon is observed however the currents are higher, meaning that more particles are transformed, thus more particles approach. A systematic study is presented in Figure 40: the Hg is prepolarized during  $t_{\text{wait}}$  at several  $E_{\text{wait}}$ , then  $E$  is set to  $-1.5$  V in order to measure the peak corresponding to the reduction into metallic iron around  $-1.7$  V. The height of the peak decreases while decreasing the potential  $E_{\text{wait}}$  and there is no longer reduction for  $E_{\text{wait}} < -0.55$  V. If the ionic strength is higher than  $5 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, current is detected whatever the potential of prepolarization.

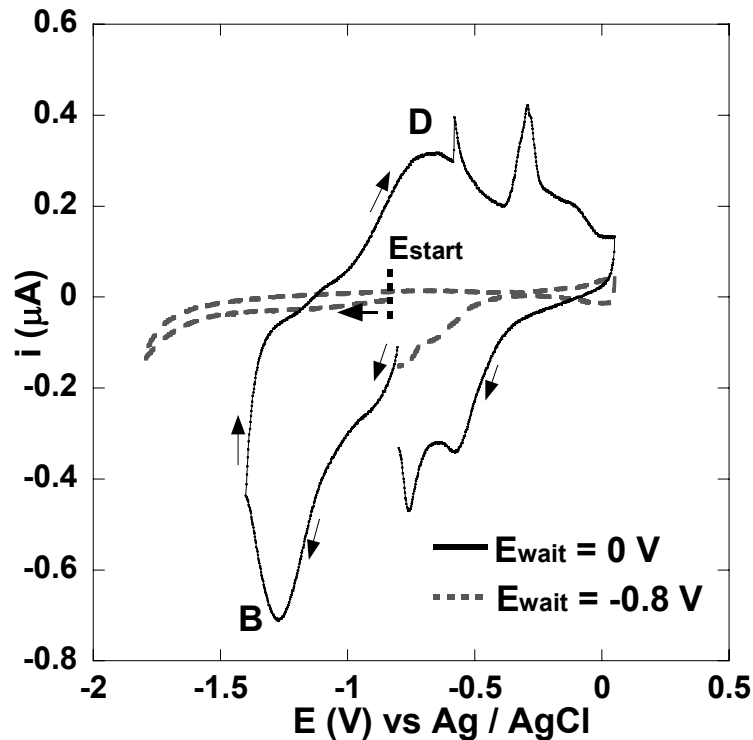
Considering that the observation of current corresponds to the possible approach of the nanoparticles, it means that particles cannot always approach the electrode, depending on the potential applied to the electrode. The occurrence of the current coincides with the change of sign of the mercury surface with  $E$ , which is localized around  $-0.430$  V (vs Ag/AgCl) but can shift around this value while changing the nature of the electrolyte. Here the negative particles approach when the surface is positive; less and less particles approach while the charge of mercury decreases, and they do not approach if the mercury is negatively charged. This is consistent with the results of Caselli et al<sup>40</sup>, who studied the behaviour of gold nanoparticles ( $d = 13$  nm and  $22$  nm) with an Hg surface, the potential of which was tuned (without electron transfer). Indeed they observed that no adsorption of these negatively charged particles took place at potential applied to mercury more negative than the P.Z.C..

A third parameter, which is not considered in the results previously presented, is the time  $t_w$  spent at  $E_{\text{wait}}$ . Performing experiments similar to those presented in Figure 39, the current value of the reduction peak **B** increases with the waiting time  $t_w$  spent at the potential  $E_{\text{wait}}$  and saturate for large  $t_w$ . Moreover, after a time  $t_w$  spent at  $E > -0.5$  V, if one replaces the colloidal suspension by the electrolyte, voltammograms similar to those measured in the colloidal suspension are obtained. These observations mean that there is adsorption of the particles on the electrode.

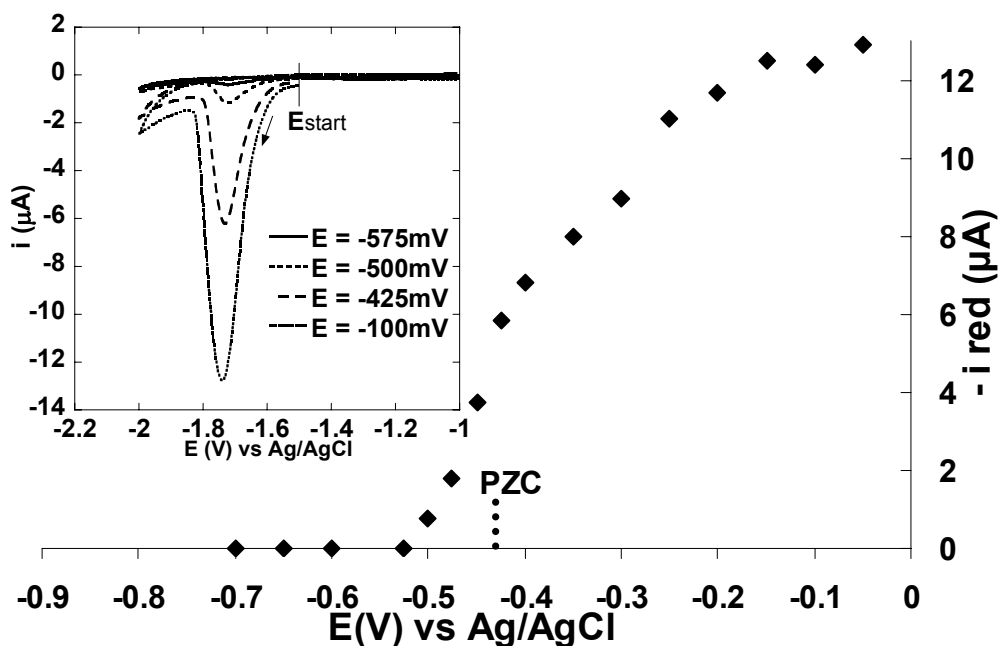
Although there is no direct observation of the surface, the previous results seem to emphasize the strong influence of the electrostatic interaction between the particles and the surface. Nevertheless, performing the same kind of experiments in acidic medium leads to different results. The currents are very low even at highly negative potentials applied to the electrode although the positive particles should be able to reach the surface when it is negative. The currents remain also very low at high ionic strength. On the basis of these results one can wonder about the real influence of the electrostatics in the adsorption process

and also about the real correlation between the measured current and the approach of the particles at the electrode.

To better understand the factors which control the approach, we thus switch to charged solid surfaces, which enable direct observations of the surfaces.



**Figure 39:** Hanging mercury drop electrode (HMDE): cyclic voltammograms in a suspension of iron oxide nanoparticles in a tetramethyl ammonium hydroxide solution at pH = 10 (negatively charged particles,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 10^{-3}$ ,  $[\text{iron}] = 6.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Prior to the cycle, the mercury drop potential is maintained to a fixed value  $E_{\text{wait}}$  during 5 minutes. The dashed line corresponds to  $E_{\text{wait}} = -0.8 \text{ V}$  and the full line to  $E_{\text{wait}} = 0 \text{ V}$ . The scan in potential starts at  $E_{\text{start}} = -0.8 \text{ V}$  towards more negative values. E(V) / Ag/AgCl, platinum counter electrode, sweep rate: 100 mV/s.





**Figure 40:** Cyclic voltammograms performed at a hanging mercury drop electrode in a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.05 \%$ ) in tetramethyl ammonium hydroxide solution at pH = 12.0 (see the inset). Just prior to cycle from  $E_{\text{start}} = -1.5 \text{ V}$ , the electrode is polarized during 60s at a fixed potential value  $E(\text{mV})$  between 0 V and -0.7 V vs Ag / AgCl. The peak current values ( $i_{\text{red}}$ ) measured at  $E_{\text{peak}} = -1.75 \text{ V}$ , equivalent to the adsorption rate at the electrode, are plotted as a function of the electrode polarization.

### 3.2. AFM on solid substrates

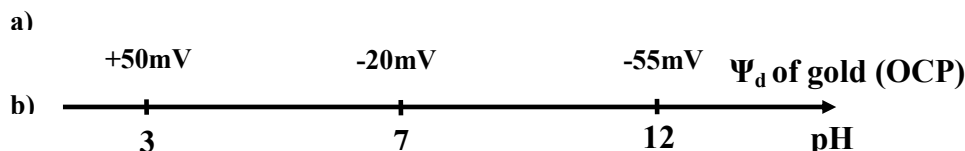
AFM measurements are used to probe the existence of adsorption on solid charged substrates and the influence of the electrostatic on the adsorption. With this purpose, two kinds of substrates are used: (i) mica, the charge of which is negative whatever the pH but can be turned positive for  $\text{pH} < 10$  after a treatment with poly-L-lysine (ii) gold, a conductive substrate, the charge of which is expected, at the open circuit potential (OCP), to change from a negative to a positive charge around  $\text{pH} = 5$  (see values in Figure 41b)<sup>37</sup>. The charges of the particles are also modified: the measurements of the zeta potential in different conditions show that the particles are indeed positively charged in acid medium and negatively charged in neutral and alkaline media (see Figure 41a and Figure 42a).

These different substrates are plunged in the colloidal suspensions at various pH. Three conditions of pH are studied: 3, 7 and 11. The volume fraction of the particles is the same in each case:  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 10^{-3}$ . No salt is added at pH = 3 and 11 whereas at pH = 7, the concentration of citrate is fixed at  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  allowing the colloidal stability. After 30 s of contact between the substrates and the colloidal suspensions, the substrates are rinsed with water. Figure 42b shows an example of AFM image obtained on gold when a deposit is observed. It has been checked that there is no influence of the rinsing time on the deposits, which means that the adsorption process is irreversible. The inset of Figure 42b plots the height measured along a straight line in this image, emphasizing the low roughness of the gold substrate that allows therefore to distinguish the particles adsorbed.

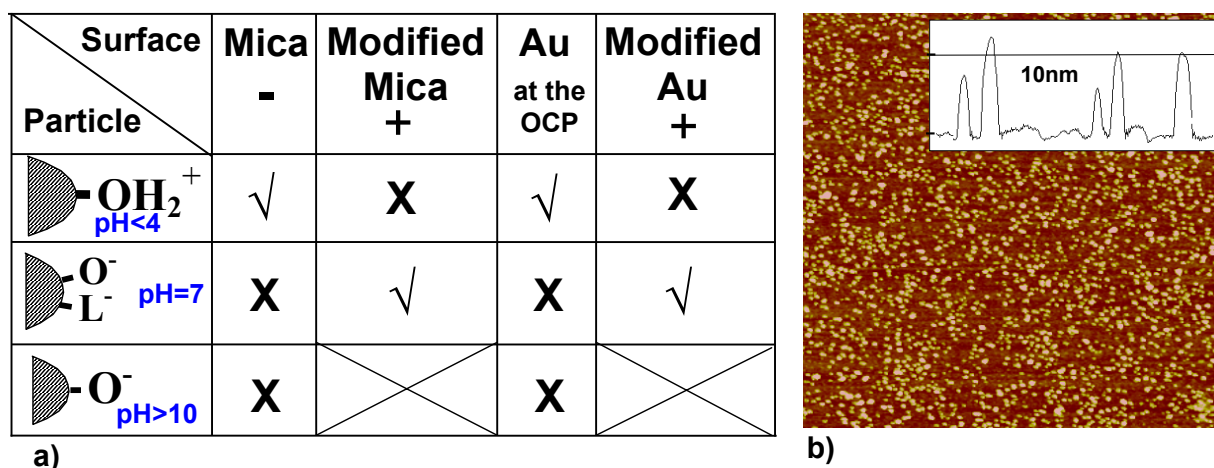
The results are summarized in Figure 42a. In view of the charges of both the particles and the substrates, these results show that the electrostatic interactions seem to be important in the adsorption process. In most cases, the particles do not adsorb on the surfaces that present a charge of the same sign as their own charge. The only exception in Figure 42a is the case of positive particles on gold in acidic medium ( $\text{pH} = 3$ ) that adsorb although they should not as the charge of gold is expected to be positive (see Figure 41b).

However, in this experiment, the pH of 3 may not be far enough from the point of zero charge ( $\text{pH} = 5$ )<sup>37</sup>, so that the charge of gold may not be high enough to avoid the adsorption of the particles, the other interactions being still dominating. Moreover, positive particles adsorb on positive substrates when the ionic strength increases (on both modified gold and mica for  $I > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), which means that electrostatic interactions are screened, whereas the negative particles still do not adsorb on negative substrates whatever the ionic strength. This shows the strong influence of other interactions than the electrostatic ones on the adsorption process.

$\zeta$ (mV) vs pH	pH 2	pH 3	pH 3 $I=10^{-2}M$	pH 7 $I=10^{-2}M$	pH 12
Laser zeta metry	29	39	31	-35	-40
Acoustophoresis	22	28	20	-30	-35



**Figure 41:** a) zeta potential values of iron oxide nanoparticles for different pH (adjusted by  $HClO_4$ ) and ionic strengthes (adjusted by  $NH_4ClO_4$ ) using laser zetametry and acoustophoresis. b) double layer potential of a bare gold electrode at the open circuit potential (OCP: +150mV vs Ag /AgCl) in  $KCl$  1mmol  $L^{-1}$  (Giesber and al<sup>39</sup>) or  $KNO_3$  1 mmol  $L^{-1}$  (Barten and al<sup>37</sup>).



**Figure 42:** a) Results obtained by AFM measurements for the deposition of particles on the substrates in different conditions. The charge of the substrate is indicated. Modified substrate signifies modified by poly-L-lysine leading to positive charge. For gold at the OCP, the charge is given in Figure 41b. Symbol (X): no deposit, Symbol (√): existence of a deposit. b) Image AFM (3  $\mu m$  x 3  $\mu m$ ) of particles deposited onto ultra flat gold surfaces at the OCP. The inset plots the height measured along a line in this image.

### 3.3. Electrochemical measurements in colloidal suspension

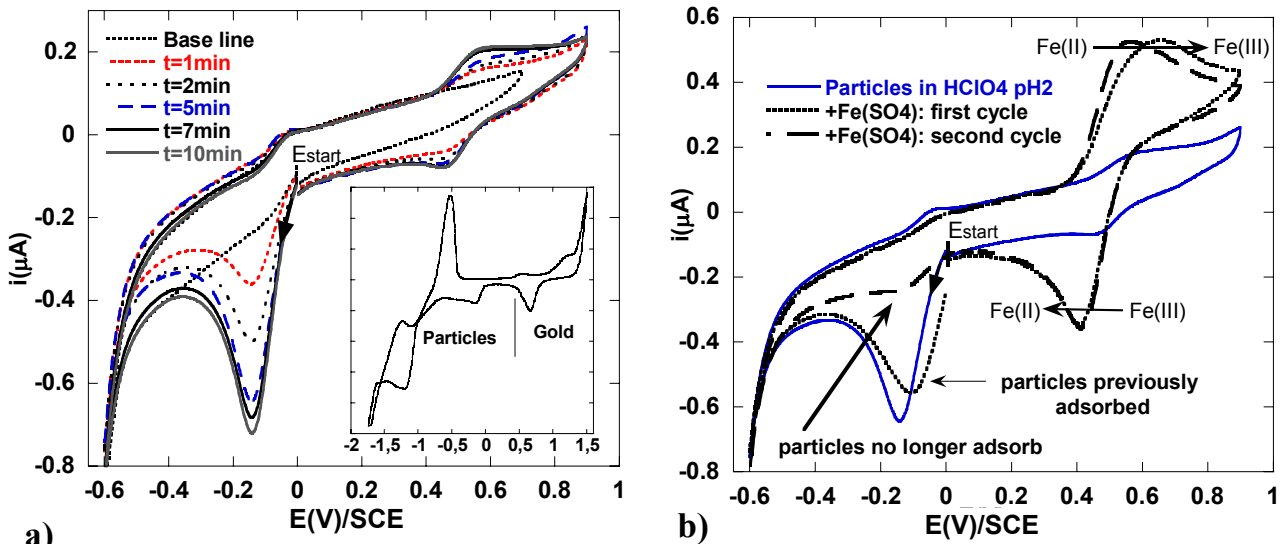
With the aim of studying more precisely the influence of electrostatic interactions on the approach and the adsorption, we determine the kinetics of deposition under different conditions of ionic strength, pH, and potential applied to the electrode. AFM alone is not suitable for that purpose (see §2.2). Moreover AFM probes the presence of particles adsorbed whereas electrochemical measurements probe the fact that particles approach the electrodes. Therefore, the question is to know if the approach is always followed by adsorption, so if the electrochemical currents are correlated to the adsorption. Here we use the gold substrate which allows us to couple complementary techniques. AFM images and electrochemical measurements allow us to correlate the current and the presence of adsorbed particles; reflectometry allows us to check the kinetics determined with the electrochemical measurements.

Let us examine the case of a gold electrode dipped into an acidic colloidal suspension ( $\text{HClO}_4$ ). A voltammogram on the whole electroactivity domain at  $\text{pH} = 3$  is plotted in the inset of Figure 43a. In the voltammogram performed at  $\text{pH} = 2$ , the same peaks are observed, however the reduction of  $\text{H}^+$  limits the domain and only the interval  $[-0.6; +0.9 \text{ V/SCE}]$  can be explored. Figure 43a shows voltammetric cycles at  $\text{pH} = 2$  for increasing times  $t$  spent at the OCP before scanning. Three main peaks appear. Note that the two symmetric peaks around  $+0.5 \text{ V}$  only appear if potentials below  $-0.1 \text{ V/SCE}$  have been previously scanned. For these three peaks, the current increases with  $t$ , as already observed on Hg (see §3.1) and saturates for long times. On the same timescale, parallel AFM measurements show an increase of the amount of adsorbed particles.

To check if the current originates from the particles,  $\text{FeSO}_4$  is added. As ionic iron is also in solution, the current results from both contribution of ionic iron and of the particles. The addition of  $\text{FeSO}_4$  destabilizes the colloidal suspension due to  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, thus after a waiting time, the particles sediment and can no longer reach the electrode. These two first cycles then measured are plotted in Figure 43b. The first cycle shows peaks at the same potential as those observed on the voltammogram of reference obtained directly in the colloidal suspension (voltammogram at  $t = 5 \text{ min}$  of Figure 43a). However, the two peaks around  $+0.5 \text{ V/SCE}$  are much higher. During the second cycle, the two peaks are still observed whereas the peak at  $-0.18 \text{ V}$  has disappeared. Consequently, the current at  $-0.18 \text{ V}$  in cycle 1 must correspond to particles already adsorbed on the electrode and the absence of current at  $-0.18 \text{ V}$  in cycle 2 means that the whole electroactive material at the electrode has been transformed.

When  $\text{FeSO}_4$  is added to the suspension, the intensity of the peaks at  $+0.5 \text{ V/SCE}$  associated to the ions  $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$  is very important. These peaks are also observed when only nanoparticles are present (the current measured with nanoparticles is lower than with ions even if the concentration of iron are the same in both case), this means that ferrous ions are formed at  $-0.18 \text{ V}$ , which corresponds to the dissolution of the particles in acidic medium. This point is confirmed by AFM measurements on ultra flat gold surfaces<sup>2</sup>.

In all conditions presented in Figure 42a, electrochemical currents and a signal in reflectometry are only measured when particles are observed with AFM. Therefore, there is a systematic correlation between a signal in reflectometry, a current in electrochemistry and a deposit in AFM. This means that these currents only occur when the particles adsorb at the electrode. Moreover, as the current increases with time as the number of adsorbed particles observed with AFM, one can suppose that the electrochemical current due to the reduction of the nanoparticles is proportional to the number of nanoparticles deposited on the surface. In the following, an electrochemical method allowing to study the kinetics of deposition of the particles onto a gold electrode under conditions where adsorption occurs, is presented.



**Figure 43:** Cyclic voltammetry performed in  $\text{HClO}_4$  at pH = 2.0 on a polycrystalline gold electrode (scan rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E(\text{mV}) / \text{SCE}$ ) **a)** before (base line) and after addition of iron oxide nanoparticles ( $10^{-3}\%$ ,  $[\text{Fe}] = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ): the electrode is maintained at the open circuit potential during increasing times  $t$  before cycling from 0V to negative potential values. **The inset:** voltammogram performed in  $\text{HClO}_4$  at pH = 3 on the whole electroactivity domain **b)** **Full line (blue):** voltammogram of Figure 43a with  $t = 5\text{min}$ . **Dotted and dashed black lines:** First and second cycle after addition of  $\text{FeSO}_4$  to the suspension ( $[\text{Fe}] = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) leading to the precipitation of the suspension.

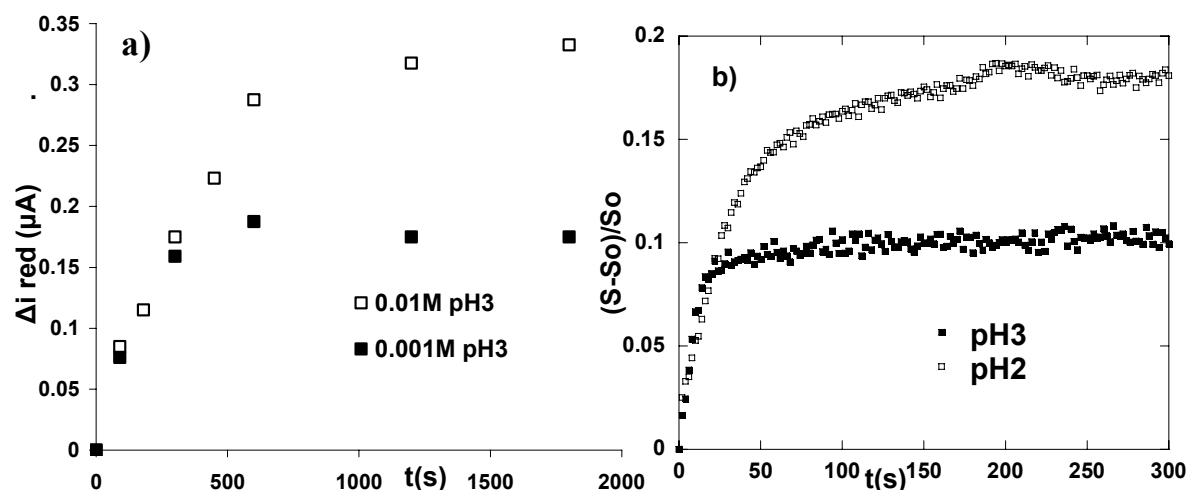
### 3.4. Kinetics of deposition onto gold surfaces: Influence of the pH and the ionic strength.

The kinetics of deposition of the particles onto gold under different conditions of pH and of ionic strength allows to probe the impact of the electrostatic interactions on the adsorption. By using the electrochemical method, the current measured results from both the particles adsorbed before scanning the potential and the new adsorbed particles. In fact, the adsorption process goes on during the reduction process in the colloidal suspension. In order to separate these two contributions and to control the deposition process, we implement an original method that makes profitable the irreversible adsorption of the particles onto the electrode. First, deposition of particles onto gold is achieved by plunging the substrate into the colloidal suspension during a fixed time either at the open circuit potential (O.C.P) or at a fixed potential value. Second, the substrate is rinsed in the electrolyte that is later used for voltammogram to eliminate the particles not yet adsorbed. Voltammetric measurements are performed in a supporting electrolyte without any particles. To compare the currents related to the electrochemical conversion of particles throughout all experiments, the concentration and the nature of the electrolyte is maintained the same.

In the case of positive particles in acidic medium, voltammetry can be implemented either at pH = 2 or at pH = 3. At pH = 2, only the peak of dissolution at  $-0.18 \text{ V/SCE}$  can be observed because the domain of electroactivity is restricted due to the proton reduction. At pH = 3, the peak at  $-0.18 \text{ V/SCE}$  is small (the dissolution depends on the pH) and it is more convenient to focus on the peak at  $-1.2 \text{ V/SCE}$  to study the kinetics. Following this last procedure  $\Delta i_{\text{red}} = (i_{\text{peak}} - i_{\text{base line}})$  extracted from cyclic voltammograms is plotted versus time in Figure 44a. The current first increases linearly with time up to saturation. The same profile is obtained with reflectometry measurements realized under similar conditions. As the signal in reflectometry is proportional to the amount of adsorbed particles, it proves that the saturation of the reductive current corresponds to a limitation of the amount of particles deposited and not of the electron transfer. Note that the timescale differs in reflectometry and

electrochemistry due to the different hydrodynamic conditions during the deposition. As a flow rate is imposed in reflectometry the plateau is reached after shorter times than in electrochemistry.

The profile of the kinetics can be explained by considering that there are two regimes depending on the time scale (short or long times). In the early steps of deposition of particles, when a few particles are adsorbed, their adsorption depends on the interactions between the substrate and the particles. At long times, when the coverage of the surface becomes important, wandering particles undergo mainly the influence of the interactions with the particles already adsorbed. As these interactions are repulsive electrostatic interactions, they hinder the adsorption of new particles, which leads to a saturation. By changing the conditions of pH and ionic strength of the colloidal suspension, the resulting modification in the charge and the magnitude of both the substrate and the particles should influence the deposition process. In the following we shall study the influence of pH and I on the kinetics deposition. In this system, the colloidal concentration is very low ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) compared with the ionic concentration. When the pH is fixed with  $\text{HClO}_4$  at pH = 1, pH = 2 or pH = 3 and when no salt is added to the suspension, we assume that  $\text{H}^+$  and  $\text{ClO}_4^-$  are in excess and play the role of the ionic atmosphere of the colloid. Thus, in this special case the pH determines the ionic strength.



**Figure 44:** Kinetics of deposition of iron oxide nanoparticles onto gold indirectly evaluated **a)** from electrochemical measurements after deposition onto gold in a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}} = 10^{-3}\%$ ) diluted in  $\text{HClO}_4$  pH = 3.0 (black squares) and  $\text{HClO}_4$  pH = 3.0 +  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  0.01 mol  $\text{L}^{-1}$  (open squares), **b)** by reflectometry measurements at pH = 2.0 (open squares) and 3.0 (black squares) ( $\Phi_{\text{vol}} = 2.8 \cdot 10^{-3}\%$ ).

### 3.4.1. Initial deposition

Applying the electrochemical techniques, kinetics at pH = 3 and kinetics at pH = 3 with added salt leading to an ionic strength of  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  are performed (Figure 44a). Note that it is difficult to measure a significant current for very short times ( $t < 30\text{s}$ ), because it corresponds to deposition of only a few particles, and because the protocol introduces inaccuracies on the determination of the time of deposition  $t$ . Figure 44a shows no difference on the initial slopes of the two kinetics. Using reflectometry, kinetics at pH = 3 and pH = 2 ( $I = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , no salt added) are performed (see Figure 44b). At short times, which are easily accessed with this technique, the identical initial slopes are identical whatever the conditions. Both electrochemical and reflectometry demonstrate that there is no influence of the modification of the interactions between the particles and the substrate. This result is

confirmed by additional experiments exploring the influence of the potential applied on gold during the deposition (the applied potential is limited to values that do not lead to electrochemical transformations). Indeed, in acidic medium, the potential applied ( $E > -0.2$  V/SCE) has no influence on the amount of positive particles adsorbed onto gold, although the charge of gold is expected to increase with  $E$ . This result is in good agreement with the observation of Roques-Carnes on positively charged poly(vinylimidazol)<sup>22</sup> onto gold: the polymers adsorb even at high  $E$ . In alkaline medium, the negative particles never come to the electrode for  $E > 0$  V/SCE, although the charge of the electrode is expected to be positive (PZC =  $-0.3$  V/SCE in TMAOH<sup>41</sup>). Consequently, electrostatic interactions between the particles and the gold substrates have a weak influence on the initial deposition.

### 3.4.2. Saturation

After the initial steps of deposition, for longer times, the available surface on the substrate becomes smaller and the "wandering particles" undergo the influence of the electrostatic interactions with the already adsorbed particles. The deposition process slows down and finally reaches a maximum which depends on the ionic strength (Figure 44). Indeed, the range of the repulsive interactions increases when the ionic strength decreases because the effective radius  $a_{\text{eff}}$  of the particles defined as the size of the particles plus the range of the interactions, increases. Therefore, at pH = 3, the coverage obtained is lower than at the same pH with added salt (Figure 44a), and than at pH = 2 (Figure 44b). The similarity of the shapes of the curves in Figure 44a (electrochemistry) and Figure 44b (reflectometry) validates the electrochemical method.

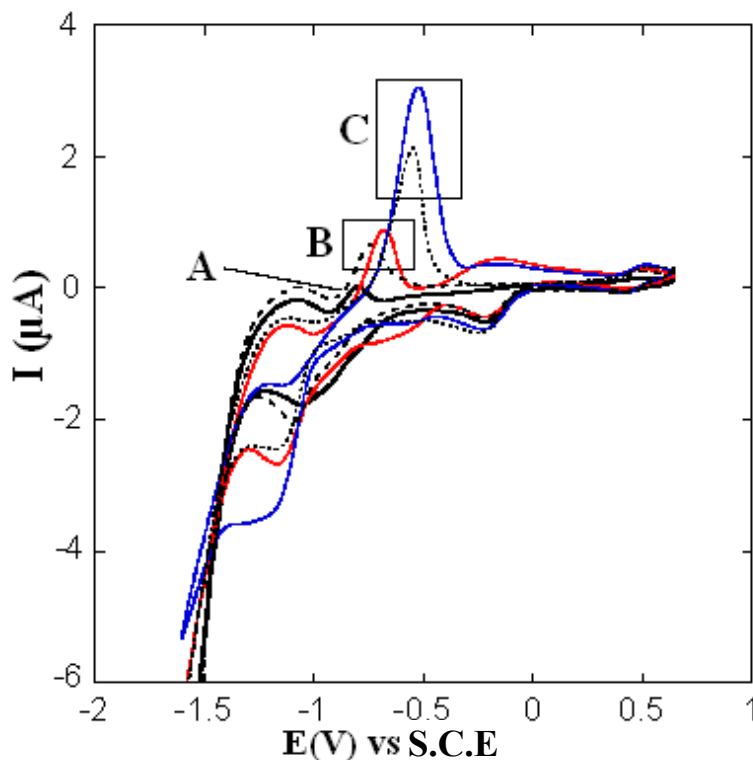
At the saturation step, it is difficult to predict the structure of the deposits with a method of observation like reflectometry which gives a result averaged with respect to the probed surface. Only an imaging technique would be suitable for such an observation, however AFM is no longer suitable when coverage is greater than a few percents. Indeed the coverage becomes too high to be precisely determined. Nevertheless, the coverage is greater than 10%, which is the maximal coverage measurable. At pH < 2, AFM shows that the whole surface is covered, but does not allow to know if particles adsorb as multilayer, however the surface exhibits a high roughness that could correspond to aggregates. Conversely, at pH = 3 just a few aggregates occur and particles essentially deposit as monolayer.

By using the approach of Semmler<sup>12,18</sup>, already applied to other different systems, it is possible to predict the maximal coverage  $\theta_{\text{max}}$ . In this model, the size polydispersity of particles is not taken into account, and once adsorbed the particles can not move. With the radius of the particles and the ionic strength as input parameters in the calculation, it is possible first to determine the Debye length  $\kappa^{-1}$  and an approximate effective charge  $Z_{\text{eff}}$ , then to calculate the potential of interaction and the distance between the particles, and therefore to deduce  $\theta_{\text{max}}$ . The maximal coverage obtained with hard spheres (without interaction) in the framework of this model is  $\theta_{\text{max}} = 54.7\%$  (the jamming limit obtained with a random sequential adsorption<sup>42</sup>). For  $a = 6\text{nm}$  and pH = 3 ( $I = 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ ), the theoretical coverage at saturation is  $\theta_{\text{max}} = 2.8\%$ .

Experimentally, after a deposition of maghemite nanoparticles at pH = 3 on mica substrate, the coverage at saturation is estimated to be about 10% (note that the determination of the amount of adsorbed particles by AFM is not accurate: see experimental part). Similar results are found on gold surfaces. Our observations by AFM measurements differ from those of Kooij et al<sup>20</sup>, who succeeded in measuring coverage about 20% with particles of similar size. This difference could be inherent to the different nature of the substrates and of the particles (gold nanoparticles, silicon substrates derivatized with APTES). Nevertheless, in a general way, the coverage obtained at saturation with our system and others<sup>12</sup> are greater than theoretical ones. This discrepancy, especially marked for low  $\kappa a$  values, could be related to

the overestimation of  $Z_{\text{eff}}$  by the use of a model that is not suitable. It could also be due to the size polydispersity of the particles or to their diffusion on the surface after adsorption.

In order to better identify the parameters governing the value of the maximal coverage, we implement electrochemical measurements on a gold electrode since AFM can not be used. The effects of the ionic strength and of the pH are distinguished by first performing the deposition in colloidal suspensions under various conditions of I or pH, in acidic medium ( $\text{pH} \leq 3$ ) and at constant volume fraction. Then the electrochemical measurements are conducted in the same supporting electrolyte at  $\text{pH} = 3$  throughout all experiments.



**Figure 45:** Cyclic voltammograms in  $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  of iron oxide particles (positively charged) adsorbed onto polycrystalline gold electrode. The electrode is plunged during 5 minutes at the open circuit potential in colloidal solutions at different pH and ionic strength values (I) and then rinsed just prior to cycle with: **A)**  $I = 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , **B)**  $I = 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , **C)**  $I = 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

-  $[\text{H}^+]$  effect: **A)**: (Full black line)  $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 3.0$ ), **B)**: (Full red line)  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2.0$ ), **C)**: (Full blue line)  $\text{HClO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 1.0$ ).

-  $[\text{NH}_4^+]$  effect: **B)**: (Dashed line)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$   $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.0$  ( $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), **C)**: (Dotted line)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.0$ .

In the voltammogram plotted in Figure 45, we compare the well defined oxidation peaks of the particles that correspond to the oxidation of metallic iron previously formed around  $E = -1.3$  V/SCE by reduction of the particles. Different ionic strengths are compared, either by adjusting the pH without any addition of salt, or by adjusting the concentration of salt at constant pH.

The current, which is representative of the amount of particles adsorbed at the electrode, increases with the ionic strength. That confirms the results obtained in Figure 44. Nevertheless, a systematic effect appears: the current is always greater when the ionic strength is exclusively controlled by  $\text{HClO}_4$ . Let us see if this difference can be explained in term of electrostatic interactions. This interaction, which depends on the structural charge  $Z_b$  of the particle and on the ionic strength, can be estimated from the zeta potential measurements. Moreover, it seems difficult to estimate  $Z_{\text{eff}}$  a priori since  $Z_b$  depends on the

pH (see §2.1) and also on the ionic strength<sup>30</sup>. Therefore we use zeta potential values measured in various conditions in order to estimate  $Z_{\text{eff}}^*$ .

The values of zeta potential at pH = 2 with only H<sup>+</sup> ions and pH = 3 with added salt (10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) are very close (Figure 41a) and much lower than  $\zeta$ (mV) at pH = 3. Moreover, at I = 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> (pH = 1 or pH = 3 + salt 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>), the  $\zeta$ (mV) values, which can be only obtained by acoustophoresis, are much lower than the previous ones (they are around 10mV). Thus, the decrease of  $\zeta$ (mV), related to the increase of I, explains the higher screening of the repulsive interactions and therefore the increase of the coverage at saturation. However, the zeta potential values do not allow us to understand the difference in the current measured depending on the way the ionic strength is adjusted (HClO<sub>4</sub> or NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>).

This difference could be related to a modification of the particles (hydrolysis) once deposited onto the gold surface, which was observed by Raman spectroscopy<sup>2</sup>. Their surface being modified, the particles may bear a surface charge different from the particles in solution, leading to a lower intensity of the electrostatic interactions and therefore to a higher coverage. This hydrolysis is important at pH = 1, but it becomes less and less pronounced when the pH increases.

## Conclusion

In this study, we investigated the approach of charged nanoparticles (maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) near charged substrates (mercury and gold electrodes) before their electrochemical conversions. Under defined conditions, when particles are able to come very close to the electrode, they adsorb onto its surface due to short range interactions (van der Waals). We showed that the adsorption process of the particles is irreversible. We also observed a systematic correlation between the occurrence of an electrochemical current when a scan in potential is applied and the presence of particles adsorbed at the surface of the electrode revealed by AFM measurements. If no electrochemical current is measured, no adsorbed particles are observed with AFM, therefore particles are not able to approach to the surface of the electrode.

According to the nature of the substrate (gold, mica, mercury) and the pH of the medium, the role of the electrostatic interactions between the substrate and the particles in the adsorption process is variable. In a general way, neither adsorption nor current on metallic substrates occur when the electrostatic interactions between particles and substrates are both not favourable to the approach of the particles and are long ranged (at low ionic strength).

When adsorption occurs under appropriate conditions, it is possible to evaluate the amount of particles adsorbed from the current associated to their electrochemical transformation and thereby to access kinetics of deposition of the particles. The determination of which is important to understand the parameters that govern the adsorption of the particles. These electrochemical measurements correlated to reflectometry showed that the electrostatic interactions between the particles and the gold substrates play a minor role in the adsorption process. Conversely, the repulsive electrostatic interactions between the particles already adsorbed and the "wandering particles" near the electrodes are crucial, they limit the amount of particles that can adsorb onto the electrode and thereby the electrochemical current.

The coverage of the electrode therefore depends on the range of the electrostatic interactions according to the conditions of pH and ionic strength of the colloidal suspensions. The electrochemical measurements emphasize that the effect of the pH on the coverage at saturation is more marked than the effect of the ionic strength although zetametry did not reveal any evident change in the charge of the particles. We interpret this difference in term of

---

\*  $Z_b(\text{pH}=3) < Z_b(\text{pH}=2)$ ,  $Z_b(\text{pH}=3, I=10^{-2} \text{ mol L}^{-1}) > Z_b(\text{pH}=3)$  but the difference in magnitude between  $Z_b(\text{pH}=2)$  and  $Z_b(\text{pH}=3, I=10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$  is not clear.



## Chapitre 3

a chemical modification of the particles in acidic medium in contact with the gold electrode. Indeed a phenomenon of hydrolysis occurs at the surface of the particle that could explain its adsorption in acidic medium. Thanks to the results obtained, the deposition of the particles (kinetics and coverage at saturation) onto charged substrates can now be controlled and, in a second step, allows studying the electrochemical transformations of such nanomaterials.

### **Acknowledgment**

The authors thank Doctor C. Filiâtre and Professor F. Membrey of the university of Franche-Comté (France) for performing reflectometric measurements on gold substrates.

## Reference

---

- (1) Dubois, E. ; Chevalet, J.; Langmuir **2003**,19(26), 10892-10900.
- (2) Lucas, I. T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal, S. ; Joiret, S.; *Reactivity of nanocolloidale particles  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  at the charged interface: 2- Electrochemical conversion*. Submitted to PCCP.
- (3) Adamczyk, Z.; **Particles at Interfaces**; Interface Science and Technology vol 9, Elsevier, **2006**.
- (4) Adamczyk, Z.; Zembala, M.; Siwek, B.; Czarnecki, J.; J. Colloid Interface Sci. **1986**, 110, 188.
- (5) Ryde, N.; Kallay, N.; Matijevic, E. J.; Chem. Soc. Faraday Trans. **1991**, 87, 1377.
- (6) Vincent, B.; Young, C. A.; Tadros, T. F. J.; Chem. Soc. Faraday I **1980**, 76, 665.
- (7) Dijt, J.C.; Cohen Stuart, M. A., Hofmann, J. E.; and Fleer, G. J.; J. Colloid Interface Sci., **1990**, 51, 141.
- (8) Johnson, C. A.; and Lenhoff, A. M.; J. Colloid and Interface Sci. **1996**, 179(2), 587-599.
- (9) Luckham, P. F.; and Klein, J.; Chem. Soc. Trans. I **1984**, 80, 865-878.
- (10) Adamczyk, Z.; Siwek, B.; Warszynski, P.; and Musial, E.; J. Colloid Interface Sci., **2001**, 242,14.
- (11) Adamczyk, Z.; Adv. Colloid and Interface Sci. **2003**,100-102, 267-347.
- (12) Semmler, M.; Mann, E.K. ; Ricka, J. ; Borkovec, M. ; Langmuir **1998**, 14 (18), 5127-5132.
- (13) Harlay, S.; Thompson, D. W.; Vincent, B.; Colloids Surf. **1992**, 62, 163.
- (14) Hayes, R. A.; Bohmer, M. R., Fokkink, L. G. J.; Langmuir **1999**; 15(8), 2865-2870.
- (15) Böhmer, M. R.; van der Zeeuw, E. A; and Koper, G. J. M.; J. Colloid and Interface Sci., **1998**, 197, 242-250.
- (16) Dabros, T.; van de Ven, T. G. M.; Colloid and Polymer Sci. **1983**, 261, 694-707.
- (17) Johnson, C. A. and Lenhoff, A. M.; J. Colloid Interface Sci. **1996**, 179(2), 587-599.
- (18) Semmler, M.; Ricka, J.; and Borkovec, M.; Coll. Surf. A **2000**, 165 (1-3), 79-93.
- (19) Yuan, Y.; Oberholzer, M. R.; Lenhoff, A. M.; Coll. Surf. A **2000**,165, (1-3), 125-141.
- (20) Kooij, E. S., Brouwer, E. A. M., Wormeester, H., Poelsema, B.; Langmuir **2002**, 18 (20), 7677-7682.
- (21) Brouwer, E. A. M.; Kooij, E. S.; Wormeester, H.; Poelsema B., Langmuir **2003**,19(19), 8102-8108.
- (22) Roques-Carnes, T.; Membrey, F.; Deratani, A.; Böhmer, M. R.; Foissy, A.; J. Colloid and Interface Sci. **2002**, 256 (2), 273-283.
- (23) Hoogeveen, N. G.; Cohen Stuart, M.A.; Fleer, G. J.; J. Colloids and Interface Sci. **1996**, 182, 133-145.
- (24) van Duijvenbode, R. C.; Koper, G. J. M.; Bohmer, M. R.; Langmuir **2000**, 16(20), 7713-7719.
- (25) Brouwer, E. A. M.; Kooij, E. S.; Hakbijl, M.; Wormeester, H.; Poelsema, B.; Coll. Surf. A **2005**, 267 (1-3), 133-138.
- (26) Barten, D.; Kleijn, J. M.; Stuart, M. A. Cohen. Adsorption of a linear polyelectrolyte on a gold electrode. Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5(19), 4258-4264.
- (27) Kleijn, J. M.; Barten, D.; Cohen Stuart, M. A., Langmuir , **2004**, 20(22), 9703-13.
- (28) Massart, R.; Cabuil, V.; J. Chim. Phys. **1987**, 84, 967.
- (29) Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V; Hasmonay, E.; J. Magn. Magn. Mat, **1995**, 149, 1-5.
- (30) Lucas, I. T., Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Chevalet, J.; and Turq, P.; *Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange*. J. Phys. Chem: accepted
- (31) Dubois, E. ; Cabuil, V. ; Boué, F. ; Perszinski, R.; J. Chem. Phys. **1999**, 111 (15), 7147.
- (32) Dijt, J. C.; Cohen-Stuart, M. A.; Hofman, J. E.; Fleer, G. J.; Colloids Surf. **1990**, 51, 141.
- (33) Membrey, F.; Filiatre, C.; Lucas, I. T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal, S.: forthcoming publication.

- (34) Dukhin, A. S.; Goetz P. J.; Ultrasound for characterizing colloids, Studies in interface science vol 15, series editors Möbius D. and Miller R., Elsevier (**2002**).
- (35) Lucas, I. T.; Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Roger, G.; Dahirel, V.; Jardat, M., Dufrêche, J.-F.; Bernard, O.; Meriguet, G.; Turq, P, *Effective charge in colloidal suspensions: example of maghemite nanoparticles*: in preparation.
- (36) Duval, J.; Lyklema, J.; Kleijn, J. M.; van Leeuwen, H. P.; Langmuir **2001**, 17 (24), 7573-7581.
- (37) Barten, D.; Kleijn, J. M.; Duval, J.; van Leeuwen, H. P.; Lyklema, J.; Cohen-Stuart, M. A.; Langmuir **2003**, 19 (4), 1133-1139.
- (38) Wang, J.; Bard, A. J.; J. Phys. Chem. B. **2001**, 105 (22), 5217-5222.
- (39) Giesbers, M.; Kleijn, J. M.; Cohen-Stuart, M. A.; J. Colloid and Interface Sci. **2002**, 248 (1), 88-95.
- (40) Caselli, M ; Lippolis, G. ; Gierst, L. ; J. Electroanalytical Chemistry **1972**, 38(2), 451-463.
- (41) Tymosiak-Zielinska, A.; and Borkowska, Z., Electrochimica Acta, **2000**, 45(19), 3105-3116.
- (42) Senger, B.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Colloids and Surfaces A **2000**, 165 (1-3), 255-285.

### 3.3. Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées: 2-Transformations électrochimiques

#### Plan

I- INTRODUCTION.....	132
II- EXPERIMENTS.....	133
2.1. COLLOIDAL SUSPENSION.....	133
- <i>Synthesis</i>	133
- <i>Stability of the suspensions</i>	134
2.2. APPROACH AND ADSORPTION ON SURFACES.....	135
2.3. STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL TRANSFORMATION .....	135
- <i>Electrodes</i>	135
- <i>Atomic Force Microscopy</i>	136
- <i>Electrochemical measurements</i>	136
- <i>In situ Raman spectroscopy: SERS effect</i>	137
III- STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL CONVERSIONS: RESULTS AND DISCUSSION .....	138
3.1. PROBING OF THE "NANOREACTOR" PROPERTIES OF THE PARTICLES AT A GOLD ELECTRODE.....	138\\
3.3.1. <i>Acidic medium</i>	138
a) <i>Deposits at the OCP</i>	138
b) <i>Electrochemical transformations</i>	139
<i>Reduction of the free protons: E = - 0.7 V</i> .....	140
<i>Dissolution of the particles: E = - 0.2 V</i> .....	140
<i>Reduction peaks at -1.2V, at -1.5V and oxidation one at -0.6V: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(0) and Fe<sup>2+</sup></i> .....	141
<i>Nanoreactor properties in acidic medium?</i> .....	142
3.3.2. <i>Alkaline medium</i>	143
3.2. PROBING OF THE "NANOREACTOR" PROPERTIES OF THE PARTICLES AT A MERCURY ELECTRODE .	145\\
- <i>Analytical voltammetry at the mercury electrode</i>	146
- <i>Electrolysis at the mercury electrode</i>	147
- <i>Analysis of the materials</i>	148
CONCLUSION AND PERSPECTIVES.....	150

# Reactivity of nanocolloidal particles $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at charged interfaces: 2- Electrochemical conversion.

*I. T. Lucas<sup>\*1</sup>, E. Dubois<sup>1</sup>, J. Chevalet<sup>1</sup>, S. Durand-Vidal<sup>1</sup>, S. Joiret<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Université Pierre et Marie Curie-Paris6, Laboratoire Liquide Ionique et Interfaces Chargées, UMR CNRS 7612, case courrier 51, 4 place Jussieu, F-75005 Paris 5, France.

<sup>2</sup>Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15 CNRS, CP 133, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75005 Paris 5, France.

ivlucas@ccr.jussieu.fr

(Received 00 Month 200x; In final form 00 month 200x)

## Abstract

We are interested here in the reactivity of magnetic nanoparticles at the electrode involved in the electrochemical synthesis of magnetic and conductive liquids. The reactivity of charged colloidal particles occurs in two steps, first the approach toward the electrode with a possible adsorption phenomenon and secondly the electron transfer. In this paper we focus on the electrochemical behaviour of well-defined  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles at a gold and at a mercury electrode. Particles can be electrochemically reduced at the two electrodes and can be dispersed into mercury at highly negative potential. Here, we probe in particular the properties of nanoreactor of the particles, that is to say the possible conservation of their size after they have undergone the electrochemical process. By correlating complementary techniques (here Atomic Force Microscopy (AFM) observations, Raman spectroscopy and cyclic voltammetry on gold electrode) and by studying the magnetic properties of the material obtained after reduction of the particles at a mercury electrode, we are able to probe both the chemical nature and the physical state of the particles once transformed. Experimental results show that under specific conditions, the particles are individually converted into iron, which justifies their use to prepare a liquid with both magnetic properties and properties of electron conduction.

## I- Introduction

This work deals with the electrochemical transformations of charged nanocolloidal particles at the electrode. The electrochemical behaviour of ions is well-known and described by theoretical models<sup>1</sup> considering both the supply of the electroactive species to the interface by diffusion, convection, migration, and the charge transfer depending on the redox potential of the species and on the nature of the electrode. On the contrary, the description of the reactivity of charged nanoparticles is rather complicated. Firstly, one can wonder how to adequately describe the electron transfer between the electrode and such large objects (10000 atoms) with semiconducting properties. Does the electrochemical process concern the surface only or the whole particle? Secondly, the transport of particles (that are the electroactive species) toward the electrode can be described in the framework of the electrokinetic phenomena at the nanoscale, that is to say the motion of a charged nanoobject under an electric field. In a general way, charged colloidal particles undergo short (van der Waals forces, hydrophobic interactions) and long range interactions (electrostatics in polar medium), and their stability depends on the balance between these interactions. These interactions also act on the approach of the particles to the electrode (repulsive or attractive forces with the electrode and also with the particles already adsorbed). When the particles come close enough to the electrode, an adsorption of the particles can then occur (short range interactions).

Only a few published works deal with the reactivity of nanoparticles: **(I)** studying electronic transfer, Heyrovsky<sup>2,3,4,5</sup> tried to clarify the mechanisms involved in the reactivity of such objects within a series of four publications on TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and mixed TiO<sub>2</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colloids (5 nm) at a mercury electrode (polarography and voltammetry). **(II)** without any electron transfer (deposition process only), several studies<sup>6,7</sup> deal with hematite particles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: diameter  $d = 1 \mu\text{m}$ ) at a silver and at a mercury electrode and with gold nanoparticles ( $d = 10 \text{ nm}$ )<sup>8</sup> at a mercury electrode **(III)** without electrode (reduction in solution by methyl viologen), nanoparticles of hematite and goethite ( $\alpha$ -FeOOH:  $d = 50 \text{ nm}$ ) are involved in three publications<sup>9,10,11</sup>.

In this work we are interested in the electrochemical conversion of iron oxides ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: maghemite) nanoparticles ( $d = 12 \text{ nm}$ ) at electrodes. The deposition process has been studied in details in parallel (Lucas et al<sup>12</sup>). The purpose of the present work is to apprehend the evolution of the particles when they undergo the electrochemical process, and especially to know if their shape and size are preserved, thus of each nanoparticle can be considered as a “nanoreactor”.

With this aim, we analyze the electrochemical transformations of the particles at two different metallic electrodes, gold and mercury which offer the following advantages:

(i) For gold electrodes: the conditions that allow to control the deposition process of the particles onto gold surfaces are well defined<sup>12</sup>; moreover by using ultra flat gold electrodes, it is possible to correlate multiple experimental techniques in addition to the electrochemical measurements, such as atomic force microscopy (AFM) and in situ Raman spectroscopy (SERS effect<sup>13</sup> on gold). AFM is used to access the statistical determination of the size and of the number of particles adsorbed onto gold and their chemical nature is determined by spectroscopy. The results obtained on gold guide the choice of the appropriate condition to observe a behaviour of "nanoreactor" of the particles, these conditions are then used in the experiments at mercury electrodes.

(ii) In the case of mercury only indirect electrochemical measurements are possible, however the iron particles formed after reduction of the colloidal suspension<sup>14,15</sup> can penetrate into the electrode, so that it is possible to obtain a dispersion of particles (magnetic) into the bulk of mercury and to study this material. Indeed, the study of the magnetic properties of the material obtained after reduction of the particles appears as a suitable way to learn about their evolution provided a sufficient amount of magnetic material is produced at the end of the electroreduction process. Producing a sufficient amount of material for the analysis implies switching from the analytical experiments (using mercury drop electrode) to preparative ones (mercury pool: electrolysis).

In this paper, we first describe the colloidal suspensions used, then we sum up in a second step the conditions for particles to approach and adsorb onto the electrodes<sup>12</sup>, in view of studying their subsequent electrochemical transformation. Finally, by comparing the results obtained at a gold and at a mercury electrode, we will be able to conclude on the possible properties of “nanoreactor” of the particles.

## II- Experiments

### 2.1. Colloidal Suspension.

#### *Synthesis*

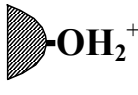


The magnetic colloidal suspensions involved in this work are composed of nanoparticles of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) chemically synthesized by coprecipitation of iron(II) and iron(III) in alkaline medium<sup>16</sup>. This leads to the formation of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>), which is subsequently oxidized into maghemite  $\gamma$ -Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in acidic medium. Due to the

amphoteric properties of superficial oxides, the nanoparticles are positively charged in acidic medium and negatively charged in alkaline medium. If the conditions of pH and of ionic strength are appropriate ( $\text{pH} < 2$  and  $\text{pH} > 12$  or  $I > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), the electrostatic repulsion forces between particles prevent their aggregation under the action of the van der Waals forces, thereby stabilize the suspensions in water.

The distribution in size of the nanoparticles synthesized can be described by a lognormal law<sup>17</sup>: here  $d_0 = 7 \text{ nm}$  and  $\sigma = 0.35$  after the standard synthesis. The size is then adjusted and the polydispersity reduced using a size-sorting process<sup>18</sup> taking advantage of the properties of the phase transitions of these suspensions. The size of our particles is determined from the fit of the magnetization curves<sup>17</sup> or from AFM measurements (see §2.3). The volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}$  of the particles is estimated either from a chemical titration of iron<sup>18</sup> or from flame emission spectroscopy.

### Stability of the suspensions

This system is interesting as it allows us to prepare stable colloidal dispersions while modifying the interactions between particles by the mean of several parameters: **(I)** the sign of the surface charge, **(II)** the value of the charge, **(III)** the ionic strength, **(IV)** the nature of the ions. Keeping the colloidal stability necessitates a sufficiently high charge, with a low enough ionic strength and appropriate counter ions (see possible colloidal suspensions in Table 2). The ‘stabilizing’ counter ions, usually monovalent ions, allow us to obtain stable dispersions in the pH range indicated. Indeed, divalent counter ions are usually ‘flocculating’ ions because they strongly screen the electrostatic interactions. As well, small counter ions can be flocculating ions, as  $\text{Na}^+$  in alkaline medium. Note that, below  $\text{pH} = 1.5$ , iron oxides are not thermodynamically stable and start to dissolve but the kinetics of dissolution is slow enough to perform experiments. The colloidal stability is achieved neither at extreme pH values, because the ionic strength becomes too high, nor between  $\text{pH} = 3.5$  and  $\text{pH} = 10.5$  because the surface charge density of the particles is too low<sup>19</sup>. By coating the surface with small citrate molecules ( $^-\text{OOC}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ ), a shift of the point of zero charge<sup>20</sup> to low pH occurs and stable dispersions can be obtained for pH higher than 3.5.

Particles	pH range of stability	Counter-ions		Adsorption	
		Stabilizing	Not stabilizing	Onto gold	Onto modified gold
 -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0-3.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> p-Tol-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Yes	No
 -O <sup>-</sup> -L <sup>-</sup>	4.0-10.0	Na <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> TMA <sup>+</sup>	Divalent cations	No	Yes
 -O <sup>-</sup>	10.0-13.0	TMA <sup>+</sup> (alkyl) <sub>n</sub> N <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	No	No possible modification

**Table 2:** Summary of the different possible colloidal systems. From left to right: schematized surface showing the sign of the charge (with L: citrate ligand), pH range of stability, counter ions appropriate to obtain stable dispersions (stabilizing) or not (not stabilizing), ability to adsorb the particles on bare gold or gold modified with poly-L-lysine (+) ( $\text{pK}_a \sim 9$ , thus possible modification only for  $\text{pH} < 9$ ).

## 2.2. Approach and adsorption on surfaces.

The electrochemical transformation of nanoparticles, which are here the electroactive entities, implies that the particles come to the electrode, which is not systematic and constitutes an important difference as compared to usual ionic systems. Previous studies have shown that particles approach and adsorb depending on the conditions.

Lucas and al<sup>12</sup>, probing the influence of different factors on the approach of particles near charged substrates, in particular the effect of the potential applied to a conductive substrate, worked with different conductive materials (gold, mercury, highly oriented pyrolytic graphite: HOPG, glassy carbon: GC...). They pointed out several important points that we summarize here: **(I)** no electrochemical response is observed when no previous adsorption of the particles occurs onto the electrode. This adsorption occurs if the particles come close enough to the electrode. The possibility for particles to approach to the electrode depends on the interactions between the electrode and the particles, on the interactions between the particles in the bulk solution and those already adsorbed and on the nature of the electrode. **(II)** At low ionic strength, positive particles do not approach to the mercury surface and the approach of the negative particles depends on the potential applied to the surface of the electrode. At high ionic strength ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ), negative particles approach whatever the potential applied to the mercury electrode; positive particles also approach, however their adsorption rate is low. **(III)** Positively charged particles in acidic medium adsorb onto gold substrates although the electrostatic interactions are not favourable, and negatively charged particles can not approach whatever the potential applied at the surface of the electrode, even when it is extremely positive. A positively charged polyelectrolyte as poly-L-Lysine previously adsorbed onto the gold surface (for pH values lower than 9: pKa of lysine = 9), prevents the adsorption of positively charged particles and makes exclusively possible the deposition of particles covered with citrate molecules (-). These results are summarized in Table 2. **(IV)** When the approach is possible, an accumulation phenomenon onto gold<sup>12</sup> and onto mercury<sup>15</sup> electrodes occurs with positively and negatively charged particles respectively. Once deposited onto the electrode, the short range interactions avoid the particles to desorb from the electrode (irreversible adsorption<sup>12</sup>) even if the charge of the particles reverses by changing the pH of the electrolyte. **(V)** Near the saturation state of the surface of the electrode, the interactions between the particles already adsorbed and the wandering particles near the electrode hinder the adsorption of other particles, resulting in a lowering of the adsorption rate when the coverage increases and then to a saturation of the coverage, the value of which increases with the ionic strength. **(VI)** Since the particles are the electroactive species, the stability of the colloidal suspension has to be maintained during the electrochemical measurements. If the particles precipitate they no longer adsorb.

In the following, we take advantage of the irreversible adsorption of the particles to separate the deposition step of the particles from their electrochemical transformations. That allows controlling perfectly the deposition rate onto both mercury and gold electrode, and then to observe the electrochemical transformation in both alkaline and acidic media. Moreover, it allows us to choose the coverage of the surfaces adapted to the experimental techniques performed onto gold in this study, AFM or Raman spectroscopy.

## 2.3. Study of the electrochemical transformation

### *Electrodes*

In order to couple several kinds of observations, the electrochemical behavior of the particles has been tested on several solid electrodes: HOPG, GC, silver (Ag) and gold. The electroactivity domains of Pt and Ag are too narrow for observing the transformations of the particles. The roughness of GC is not convenient for AFM detection of nanoparticles. HOPG



although perfectly adapted to AFM and electrochemical measurements, is too hydrophobic, which results in the modification of the structure of the deposits. Because gold is electrochemically stable over a relatively large range of applied potential (-1.8 V, +0.6 V/SCE at pH = 3) it is preferentially used as a working electrode. Moreover AFM and Raman spectroscopy can be performed on gold provided ultra flat surfaces are used (see §AFM measurements). However, the fragility of the gold layer (20 - 40 nm) does not allow the electrode to be used several times. In practice, when electrochemical measurements are performed alone (without the need of correlation with AFM or other techniques), the ultra flat gold electrode is replaced by a polycrystalline gold electrode (a wire of diameter  $d = 1.5$  mm embedded in a Teflon body) that allows an easy probing of the redox conversion of the particles. After each measurement, the electrode is carefully polished with alumina ( $0.05 \mu\text{m}$ ), and then rinsed with water. Several electrochemical cycles are performed on the two types of working electrodes in dilute acid electrolyte until a reproducible current baseline is obtained. In addition to these experiments on solid surfaces of gold, a hanging mercury drop electrode (HMDE) is used for analytical experiments and a mercury pool is used for preparative electrolysis of the particles.

### ***AFM***

AFM measurements are performed to check the presence of the particles adsorbed at the surface of the gold electrode after the electrode was dipped into the colloidal suspension. By correlating atomic force microscopy (AFM) and the electrochemical measurements, it is possible to follow in parallel the evolution of the structure of the deposits at the surface of the electrode when they are electrochemically modified. The deposits of particles onto the electrode can be imaged by Atomic Force Microscopy (AFM) provided that the roughness of the electrodes is much lower than the particles size ( $< 1$  nm). The method used to obtain a roughness of the gold surfaces less than  $0.5$  nm is well known and described in<sup>21</sup> (“ultra flat template stripped surface”). However, AFM imaging reveals the presence of numerous holes on the surface that are inherent to the elaboration protocol. Thus, we used "commercial" substrates (ACM France) consisting in a layer of gold deposited on silicon wafers by magnetron sputtering. The ultra flat gold surfaces are electrically connected and placed in a home made electrochemical cell to check their electrochemical response.

AFM images are obtained using a “Digital Instrument Nanoscope III” system, operating in oscillating mode to reduce intrusive effect of the imaging process and employing silicon cantilevers with a typical resonance frequency of  $300$  KHz (Nanosensors). In liquid, intrusive effect of the imaging process on “physisorbed” particles is too important with respect to particles adhesion forces; this leads to lateral motion of these particles which are removed from the surface even if they are adsorbed onto polymer pre-treated surfaces. Thus, measurements in liquid (*in situ*) are not successful even conducted in the oscillating mode. Consequently the substrates, after deposition of particles, have to be rinsed with water and dried before AFM observations (performed in air).

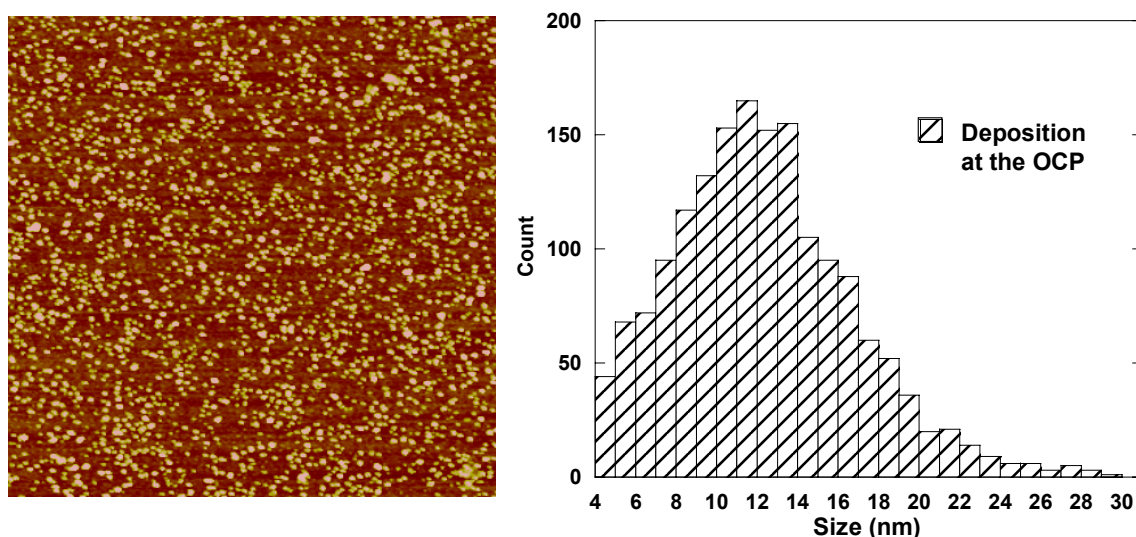
### ***Electrochemical measurements***

Cyclic voltammetry is performed using a “Power lab station” from “ADInstrument Co”. The different working electrodes described above are associated with a calomel or Ag/AgCl reference electrode and with a platinum counter electrode (details will be given in the legend of the figures).

As explained above, the difficulty encountered with these systems lies on the approach and on the adsorption of the nanoparticles to the electrode. If particles adsorb, reactions at the electrode are possible, however adsorption and reaction could occur at the same time; moreover, particles no longer adsorb if destabilization of the suspension occurs due for

example to the presence of new species formed. Therefore we take advantage of the irreversible adsorption properties of negative particles onto mercury as well as of positive particles onto gold, to separate the deposition process and the electrochemical measurements. Depending on the type of measurement performed, electrochemical technique or AFM, we control the coverage of the electrode by adjusting the pH and the ionic strength of the colloidal suspension<sup>12</sup>:

**a)** To observe measurable currents related to the electrochemical conversion of the particles, the amount of particles adsorbed at the surface of the electrode must be high. Dispersions of particles in acidic solutions at pH = 1 or at pH = 3 and  $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  lead to a dense coverage at the surface of the electrode after only a few minutes (typically 5 minutes) at the open circuit potential (OCP). **b)** To correlate the oxido-reduction potentials and the modification of the particles, we associate electrochemical and AFM measurements. However, Lucas et al showed that AFM is not suitable to determine the amount of adsorbed particles when the coverage of the substrate reaches the saturation state. To perform an accurate statistical determination of the size of the particles, the deposition step is performed in colloidal suspensions at low volume fraction ( $\Phi_{\text{vol}} (\%) = 10^{-3}$ ), at low ionic strength ( $I = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 3) at the OCP and for short time of deposition (30 s). AFM imaging of the deposition is realized just after the substrate has been rinsed with a solution at pH = 3 and has been dried. The structure of the deposit revealed by AFM (Figure 46) is reproducible, it corresponds to  $200 \pm 15$  particles per square micrometer.



**Figure 46:** AFM picture of iron oxide nanoparticles, adsorbed onto a gold surface (mean roughness  $< 0.5 \text{ nm}$ ), performed in oscillating mode (area:  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , coverage:  $200 \text{ particles } \mu\text{m}^{-2}$ ). The size distribution of the particles established on 2000 particles sample exhibits a peak that corresponds to the most probable diameter  $d = 12 \text{ nm}$  (maximum of the distribution).

### *In situ Raman spectroscopy: SERS effect*

The Raman spectra are recorded with a Labram from Jobin-Yvon Horiba with the following technical characteristics: excitation laser beam (HeNe  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ,  $100 \mu\text{W}$ ), CCD detector, objective x 50 ULWD Olympus. Surface enhanced Raman scattering effect (SERS) is acquired by using rough gold substrates prepared by resistive evaporation (epitaxial growth of the gold layer, thickness  $25 - 60 \text{ nm}$ ) on freshly cleaved mica heated at  $300^\circ\text{C}$ <sup>13</sup>. Prior to use, the Au films are flame annealed.

Dense deposits of particles are achieved onto gold surfaces by plunging the substrate in an acidic colloidal suspension ( $\text{HClO}_4$  pH = 1 or  $\text{HClO}_4$  pH = 3 +  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  0.1 mol L<sup>-1</sup>,  $\Phi_{\text{vol}}(\%)$  = 0.5) during five minutes. Then substrates are rinsed with  $\text{HClO}_4$  pH = 3 and immediately covered with the electrolyte used for *in situ* Raman spectroscopy: the spectra and the electrochemical measurements are then recorded simultaneously in  $\text{HClO}_4$  pH = 3, TMAOH pH = 11 and also in a borate buffer solution pH = 8.4 (0.05 mol L<sup>-1</sup>  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.0125 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Note that the SERS effect especially concerns the surface of the particles so that it is difficult to know if the whole volume of the particles is transformed during their electrochemical process. Moreover, enhancement intensity on gold depends on evaporation parameters and flame annealing conditions, thus it is possible to compare spectra intensities recorded on the same film but not on two different samples.

### III- Study of the electrochemical conversions: Results and discussion.

#### 3.1. Probing of the "nanoreactor" properties of the particles at a gold electrode

In order to probe the "nanoreactor" properties of the particles, we study the modifications of the deposited particles as a function of the pH of the electrolyte (acidic and alkaline media) and of the potential. Raman spectroscopy performed on gold substrate after deposition of the particles (see §2.3) brings information on the chemical nature of the particles before and after the electrochemical process, and AFM measurements allows to check the possible change of the particles size.

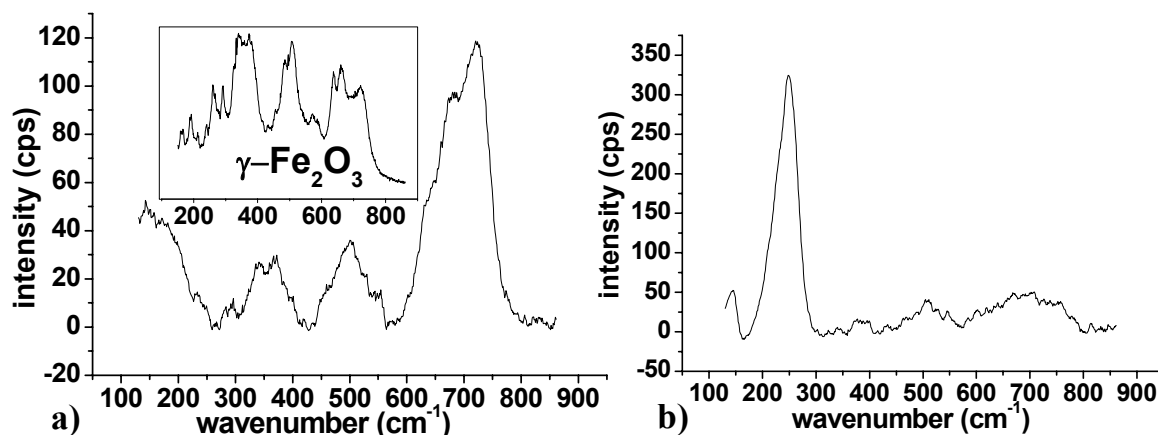
##### 3.3.1. Acidic medium

Since particles only adsorb onto gold under acidic condition, we first investigate the behaviour of the particles in acidic media. In a first step, we probe the chemical nature of the deposited particles onto the gold electrode before any electrochemical transformation. In a second step, by comparing the voltammogram performed with particles and with iron ionic species, we establish the link between the different oxido-reduction peaks that occur during the potential scan with the possible modifications of the particles.

##### *a) Deposits at the OCP*

A first Raman spectrum is performed directly in the colloidal suspension and gives the typical spectrum expected for maghemite<sup>13</sup> (Figure 47a). Then this spectrum, used as reference, is compared to the spectra obtained on gold electrodes in  $\text{HClO}_4$  at pH = 3 after deposition of particles at the OCP as described above. Figure 47b shows a spectrum of gold surface after deposition of particles (at pH = 1) covered with electrolyte (perchloric acid at pH = 3). This spectrum exhibits several bands corresponding to maghemite, but presenting a lower intensity (max at 50cps) than the one in Figure 47a (120 cps) and also a high intensity band at 250 cm<sup>-1</sup>. This latter band is commonly assumed<sup>22</sup> to be due to perchlorate interaction with gold in SERS conditions for polarization of the electrode greater than -200mV. We checked in this work that no band appears at the OCP when no particles are adsorbed on the electrode (using only  $\text{HClO}_4$  at pH = 3 to cover the electrode surface), therefore this band is attributed to the adsorbed particles. Moreover, whereas we did not reveal any significant influence of the pH on the intensity of the bands associated to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , if deposition is performed with a colloidal suspension in  $\text{HClO}_4$  at pH = 3 (+  $\text{NaClO}_4$  0.1 mol L<sup>-1</sup>) instead of pH = 1, the intensity of the 250cm<sup>-1</sup> band is considerably lower. However, by decreasing the pH of the electrolyte by addition of perchloric acid, the intensity of the 250cm<sup>-1</sup> band rises again, the intensity of this band at 250 cm<sup>-1</sup> therefore depends on the pH.

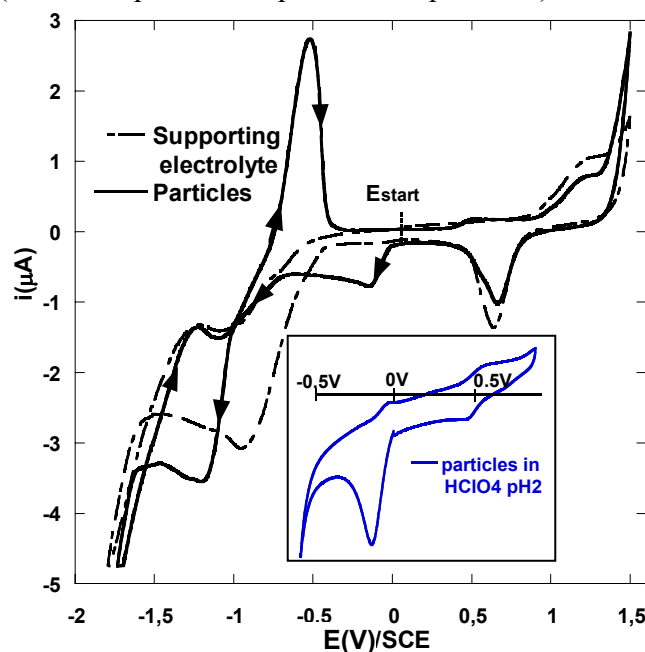
Finally, this band is close to the main one of  $\gamma\text{-FeOOH}$  ( $250\text{ cm}^{-1}$ ) and is characteristic of the surface of particles present on gold (as enhancement due to SERS effect is much more effective near the electrode surface), thus we can assume that it represents the hydrolyzed part of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  when surrounding medium is acidic. This is consistent with AFM measurements which do not indicate any significant change in the size distribution of the particles deposited onto gold in acidic medium (see Figure 46), compared with the distribution determined on mica<sup>12,19</sup>.



**Figure 47:** **a)** Raman spectroscopy performed in the colloidal suspension ( $\text{pH} = 1.65$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.65$ ), the inset shows a spectrum of bulk maghemite as reference. **b)** Raman spectroscopy performed on a gold electrode with iron oxides particles deposited on its surface, covered with  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$ .

### **b) Electrochemical transformations**

After deposition of the particles onto gold and subsequent rinsing (see §2.3), the cyclic voltammetric measurements are performed in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$ . Under such conditions, the domain of electroactivity of gold is large [ $-1.8\text{ V}$ ;  $+1.0\text{ V}$ ], and thanks to the high conductivity of  $\text{H}^+$  ( $34.9\text{ S m}^{-1}$ ), the conductivity of the electrolyte remains high although its concentration ( $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ ) is considerably lower than usual supporting electrolytes ( $0.1\text{ mol L}^{-1}$ ). Figure 48 shows two voltammograms measured in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$ , before and after deposition of the particles. The electrode is polarized between  $-1.8\text{ V}$  and  $+1.0\text{ V}$ , and the ramp in potential starts from  $+0.05\text{ V}$  (near the open circuit potential at  $\text{pH} = 3$ <sup>12</sup>) toward negative values.



**Figure 48:** Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline gold electrode. The potential scan is performed from +0.05 V toward negative values. (Scan rate: 100 mV/s, E(V) vs SCE). **Dashed line:** supporting electrolyte, **full line:** the electrode is dipped into the colloidal suspension (pH = 1,  $\Phi_{\text{voi}}(\%) = 0.5$ ) during 5 minutes and then rinsed prior to cycle in HClO<sub>4</sub> pH = 3 and in HClO<sub>4</sub> at pH = 2 (see the **Inset**).

Let us look first at the voltammogram in pure electrolyte, when there are no adsorbed particles at the surface of gold. Oxidation and reduction peaks appear in the positive potential range [+0.6 V; +1.5 V] just before the oxygen evolution. Those peaks correspond to the formation of oxides at the surface of the gold electrode that are subsequently reduced when the potential ramp is reversed. While increasing the pH, the oxidation peak is shifted toward lower potentials and its intensity is higher than at lower pH. To avoid the occurrence of these oxides, the potential scan can be restricted to less than +1 V at pH = 3. In the cathodic domain, the peaks occurring at -0.8 V and -1.7 V correspond to the reduction of the free protons in solution and to the electroactive domain limit (hydrogen evolution) respectively.

Once particles are adsorbed onto the electrode, the voltammogram obtained presents many changes. While decreasing potential from +0.05 V, a first reduction peak occurs at -0.2 V associated to a reversible peak at +0.5 V, the latter being easily distinguishable at pH = 2 (see the inset). At more negative potential, just before the hydrogen evolution at -1.8 V, a reduction peak appears at -1.2 V. When the potential ramp reverses from -1.8 V toward positive potentials, a high oxidation peak occurs at -0.6 V, and the peaks related to the oxidation of gold appear at the end of the first cycle. We shall now examine each peak in detail and compare the voltammograms obtained with particles (Figure 48, Figure 49b, Figure 50a) with the voltammograms obtained with ferrous ions (Figure 50b).

#### ***Reduction of the free protons: $E = -0.7$ V***

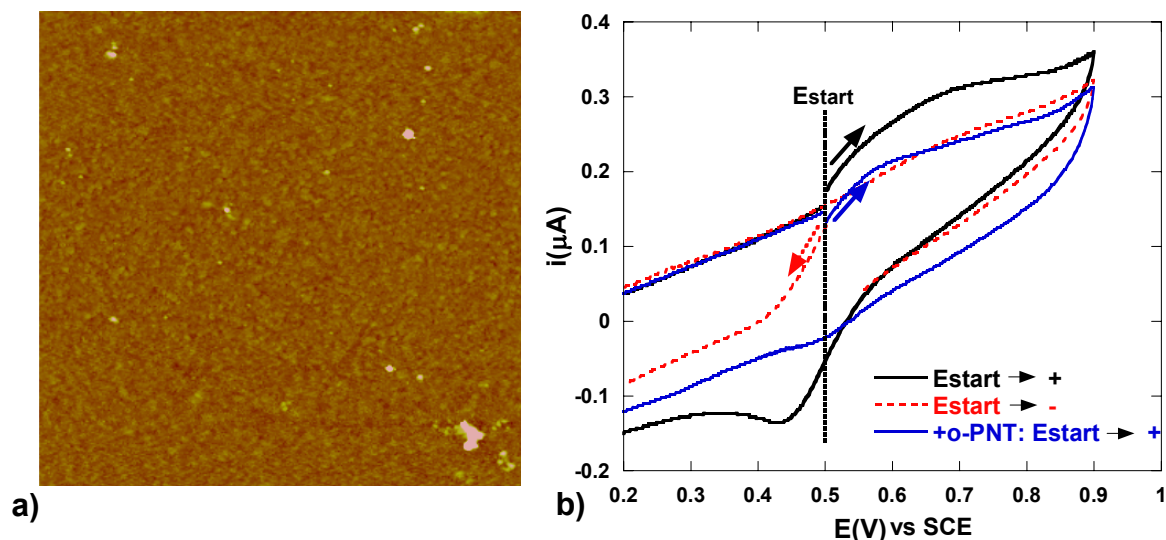
The voltammogram performed in the supporting electrolyte without any particles adsorbed at the surface of the gold electrode exhibits a peak around -0.7 V that corresponds to the reduction of the free protons in solution. Note that this peak is also observed in a solution of ferrous ions around -0.7 V (Figure 50b). However, this peak is no longer observed in pure electrolyte when the particles cover the electrode (Figure 48, Figure 50a). Indeed, after deposition of the particles, the peak only appears while performing the second scan in potential (second cycle), not during the first cycle. Since the maghemite particles fully cover the gold surface when deposited at pH = 1<sup>12</sup>, it could mean either that the reduction of H<sup>+</sup> ions is masked by the nanoparticles adsorbed on the surface of the electrode but becomes accessible again after their transformation or that the H<sup>+</sup> ions are involved in the transformation process of the particles.

#### ***Dissolution of the particles: $E = -0.2$ V***

An ultra flat gold electrode fully covered with particles is polarized at -0.2 V during 5 minutes before observation by AFM. On Figure 49a, the observation reveals that almost no particle subsists at the surface of the electrode except a few big aggregates. Moreover, Raman spectroscopy shows that, at -0.2 V, the intensity of the band at 250 cm<sup>-1</sup> decreases with time and that no new band appears. Finally at pH = 3, the intensity of the reduction peak at -0.2 V progressively decreases after several cycles in the range (-0.3 V; +0.9 V). Either a dissolution phenomenon of the particles during the polarization of the electrode at -0.2 V or a desorption of the particles once transformed could explain this result. Complementary electrochemical measurements are performed in HClO<sub>4</sub> at pH = 2 to answer to this question.

In the inset in Figure 48, a voltammogram performed at pH = 2 shows that the peak at E = -0.2V is associated to the production of the couple of peaks ("reversible peak") appearing around +0.5 V. These peaks, also observed with ferrous ions in HClO<sub>4</sub> pH = 3 (Figure 50b),

correspond to the couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  expected at  $E = +0.5 \text{ V/SCE}$ , that is to say  $E = +0.75 \text{ V/ENH}$ . Moreover the intensity of the peak at  $-0.2 \text{ V}$  is higher at  $\text{pH} = 2$  than at  $\text{pH} = 3$  (note that no effect of the addition of salt to the supporting electrolyte has been observed on the intensity of this peak) and this peak no longer appears during the second cycle. These results show that the nanoparticles are dissolved at  $E = -0.2 \text{ V}$  and that this dissolution phenomenon is more pronounced when the  $\text{pH}$  decreases.

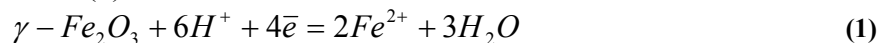


**Figure 49:** a) Effet of the polarisation at  $-0.2 \text{ V}$ : image AFM ( $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ) of an ultra flat gold surface after deposition of particles ( $30 \text{ s}$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 10^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$ ) and polarisation 5 minutes at  $-0.2 \text{ V}$  in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$ . b) Influence of the potential scan (increasing: + or decreasing: -) on the reversible peak around  $0.5 \text{ V}$  in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 2$  with or without orthophenantroline (o-PNT) after deposition of particles ( $300 \text{ s}$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ,  $\text{pH} = 1$ ), scan rate  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs SCE.

In order to distinguish between the two ionic species  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  that can be obtained, we probe the influence of the range of potential scanned and of the presence of orthophenantroline (o-PNT), a complexing agent of ferrous ions (Figure 49b).

After deposition of particles, the gold electrode is polarized at  $-0.2 \text{ V}$  just prior to scan the potential from  $E_{\text{start}} = 0.5 \text{ V}$  in the interval  $[0; 0.9 \text{ V/SCE}]$ . The reversible peaks appear when a positive ramp of potential is applied whereas no peak occurs when the ramp is negative. Moreover, no peak subsists after the addition of o-PNT, which means that the ferrous ions are complexed and no longer oxidized.

Hence we conclude that the particles are dissolved by reduction exclusively into ferrous ions according to the global reaction (1)



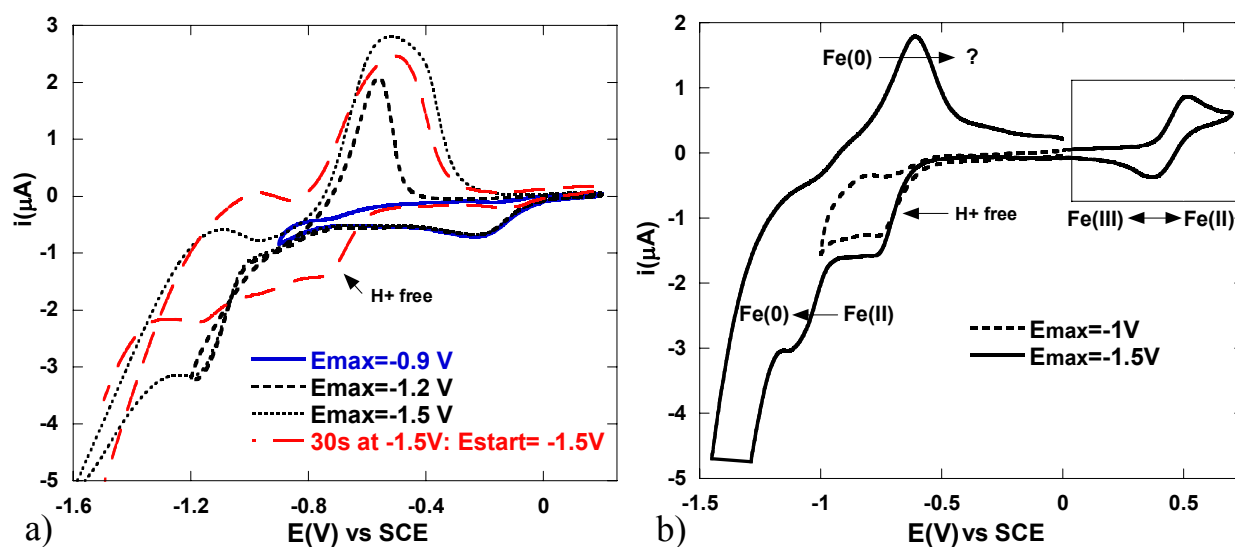
The formation of iron  $\text{Fe}(0)$  being expected when a highly negative polarization is applied, we will probe in the following if this dissolution phenomenon still occurs.

### Reduction peaks at $-1.2\text{V}$ , at $-1.5\text{V}$ and oxidation one at $-0.6\text{V}$ : $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}(0)$ and $\text{Fe}^{2+}$

In order to understand the successive steps in the electrochemical transformation of the particles and to establish the links between the different peaks, we probe the influence of both the potential range scanned and of the starting potential applied before cycling. Some of these experiments are plotted in Figure 50a and are compared with the ones obtained for ferrous ions (Figure 50b). Moreover, Raman analysis versus potential and AFM measurements are performed.

When the most negative potential of the scan range is above  $-1$  V, no reoxidation is observed around  $-0.6$  V, both for ions and nanoparticles. However this reoxydation is observed if the more negative potential is less than  $-1$  V. The reoxidation is thus linked to the reduction peak around  $-1.2$  V. Along this cyclic voltammetry, Raman spectra exhibit a band associated to the spinel structure of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) that occurs at  $E = -1$  V, whereas below  $E = -1$  V, the spinel structure disappears. This last step may correspond to the transformation from magnetite or ferrous ion  $\text{Fe}^{2+}$  to metallic iron  $\text{Fe}(0)$ . This simultaneous or successive reduction into  $\text{Fe}^{2+}$  ions and  $\text{Fe}(0)$  in the nanoparticles at potentials lower than  $-1.2$  V implies a loss of oxygen atoms from the structure of the particle that could affect its size.

During the reoxidation at  $-0.6$  V, no band occurs on the Raman spectra. The nature of such an oxidative transformation involving metallic iron is the preoccupation of numerous works<sup>23,24,13</sup>. These works deal with the understanding of the corrosion and of the passivation phenomenon of iron layer depending on the pH of the surrounding electrolyte. However, the case of nanoparticles is different as no continuous film exist, therefore no passive layer is expected to form, all the more since the thickness of  $\text{Fe}(0)$  is small (not enough  $\text{Fe}(0)$  is available). For nanoparticles, the oxidation step at  $\text{pH} = 3$  may thus correspond to the dissolution of the metallic iron in ferrous ion



**Figure 50:** Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline Au electrode in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$  as a supporting electrolyte (scan rate  $100$  mV/s,  $E(\text{V})/\text{SCE}$ ). **a)** particles are adsorbed at the surface of the gold electrode: the potential is scanned from  $+0.2$  V to  $E = -0.9, -1.2, -1.5$  V/SCE and from  $-1.5$  V toward positive potentials after a polarization at  $-1.5$  V during  $30$  s **b)** ferrous ions ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$ : the potential is scanned from  $0$  V to  $E = -1$  V and  $-1.5$  V.

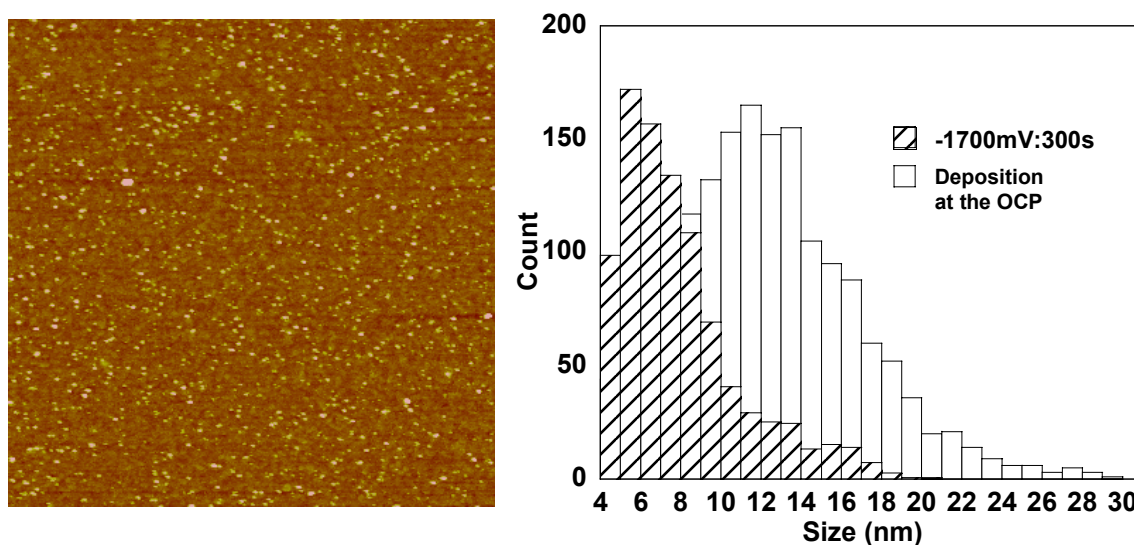
### *Nanoreactor properties in acidic medium?*

The influence on the size of the particles on the electrochemical transformations at highly negative potentials is probed by AFM measurements, performed on gold substrate after polarization during  $300$  s at  $-1.7$  V (see Figure 51). The analysis of the images shows a change in the size distribution of the nanoparticles compared with the initial deposit performed at the OCP: the number of particles adsorbed at the surface decreases (from  $200$  to  $100$   $\mu\text{m}^{-2}$ ) and the size distribution is shifted toward lower values (mean diameter:  $7$  nm). Similar effects on the size distribution and on the number of particles adsorbed are observed when the substrate is polarized during  $150$  s at  $-1.5$  V and subsequently  $150$  s at  $-0.6$  V. As a consequence, the

main modification of the size of the particle is not related to the reoxidation of the iron particles at  $-0.6$  V but to the reduction which occurs at  $-1.7$  V.

In summary, in acidic medium, the properties of the particles, while adsorbed onto gold, are considerably modified: they are hydrolyzed (at least superficially) and are dissolved when the gold surface is polarized negatively. Even at more negative potential, the particles are successively reduced into magnetite and then into iron with an important modification of their size. However, it is difficult to conclude whether if the modification concerns the surface only or the whole volume of the particles. Nevertheless, total or partial dissolution occurs whatever the potential applied if transformations occurs ( $E < 0.2$  V) which proves that iron oxide nanoparticles do not behave in these conditions as nanoreactors during the electrochemical conversion process.

As the importance of the hydrolysis and of the dissolution phenomena depends on the pH of the electrolyte, they may vanish in alkaline medium.



**Figure 51:** (Left) Image AFM  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  performed in oscillating mode on a gold surface after the gold substrate covered with particles (deposition at the OCP:  $200 \text{ particles } \mu\text{m}^{-2}$ ) has been polarized 300 s at  $-1.7$  V (vs Ag/AgCl) in  $\text{HClO}_4$  at pH = 3. (Right) size distribution of the particles before and after polarization.

### 3.3.2. Alkaline medium

Similar experiments are conducted in alkaline medium, however since particles do not adsorb onto the gold surface even at high ionic strength, the deposition step is realized in acidic medium. After rinsing of the gold substrate in  $\text{HClO}_4$  at pH = 3, voltammetry is then performed in TMAOH at pH = 11 and coupled to Raman spectroscopy in situ (results presented in Figure 52a). To avoid the occurrence of the gold oxides, the potential scan is kept lower than  $+0.4$  V at pH = 11.

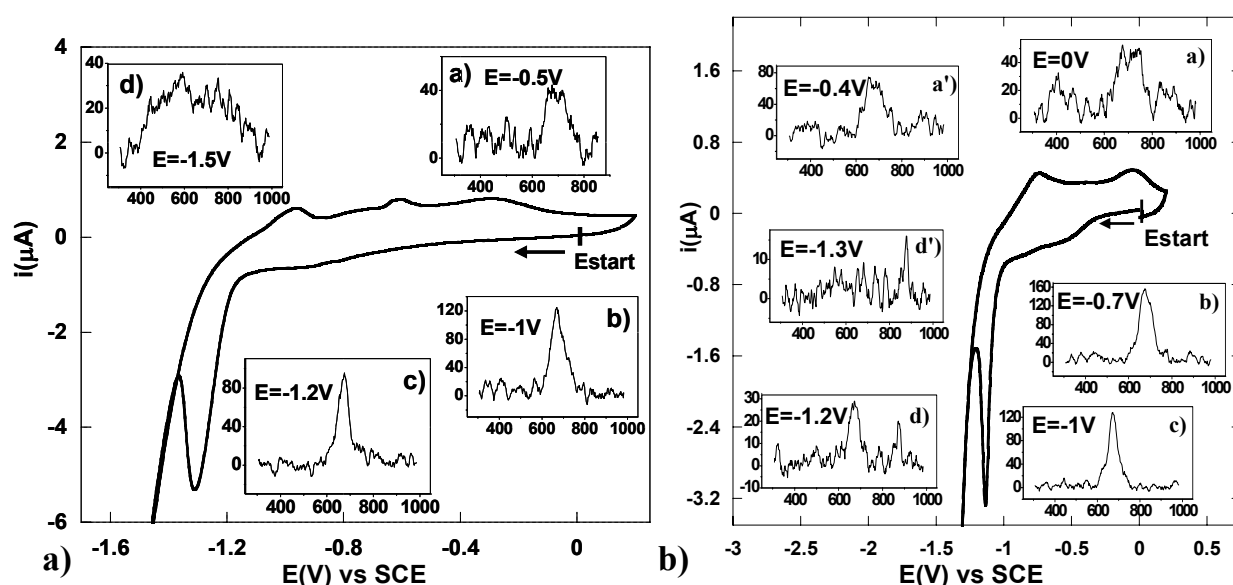
The first question is the influence of the hydrolysis phenomenon that appears in acidic medium. Indeed, the successive steps consisting in a deposition of particles in acidic condition followed by alkalisation of the medium are not equivalent to a direct deposition of particles in alkaline conditions. With the substrate prepared in acidic medium, the Raman spectra in alkaline medium at the OCP show the band at  $250\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to hydrolyzed particles (see § 3.3.1a). However, when the potential scan starts from 0V toward negative values, a band ascribed to maghemite appears on Raman spectra (see spectrum c) around  $-0.5\text{V}$  and becomes more and more pronounced at lower potentials, thus the hydrolysis



process observed in acidic medium appears reversible. Note that no peak of reductive dissolution appears around  $-0.2\text{V}$  as in acidic medium.

At lower potential ( $-0.8\text{V}$ ) a smooth reduction peak appears followed by a reduction peak around  $-1.3\text{V}$  before the cathodic limit of the domain (decomposition of TMAOH at  $-1.45\text{V}$ ). Raman spectroscopy indicates that, at  $-1\text{V}$ , magnetite is formed, as in acidic medium. At a potential of  $-1.2\text{V}$ , the peak of magnetite becomes well defined (spectrum c). Below  $-1.2\text{V}$ , the magnetite band at  $670\text{ cm}^{-1}$  disappears concomitantly with the cathodic peak at  $-1.3\text{V}$  in the voltammogram, however a large band of low intensity (from  $400$  to  $1000\text{ cm}^{-1}$ , see spectrum d) remains, which could be related to a thin layer of oxides at the surfaces of the iron particles or at the surface of the gold electrode.

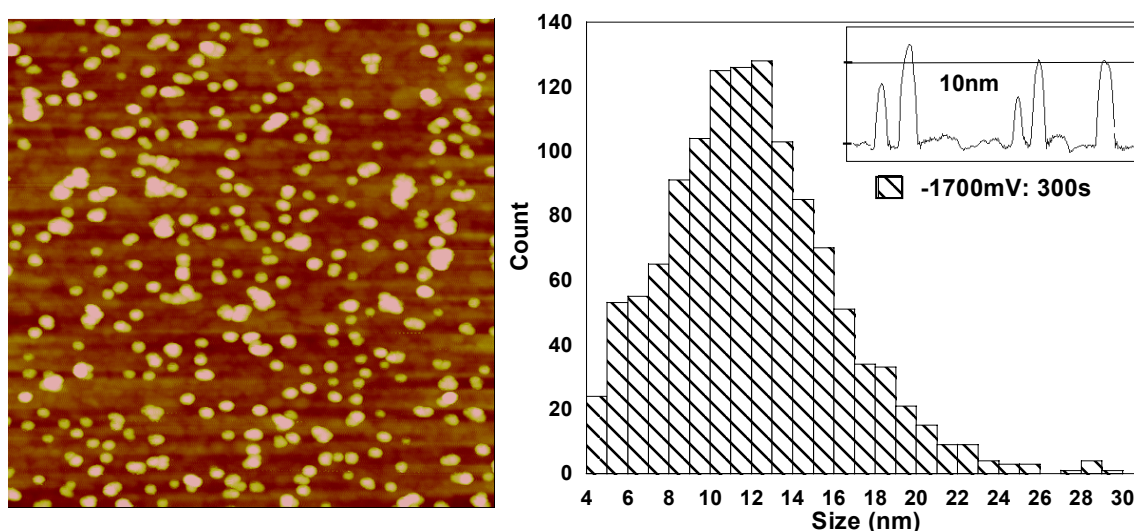
When the potential scan reverses, a few successive small oxidation peaks between  $-1\text{V}$  and  $-0.2\text{V}$  appears on the voltammogram, which are however different from those produced in acidic medium. The intensity of these peaks remains constant during the following cycles and could concern the electrochemical conversion of only a fine oxide layer as already explained above, if no dissolution phenomenon occurs.



**Figure 52:** Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline electrode **a)** in TMAOH at  $\text{pH}=11$  and **b)** in borate buffer solution at  $\text{pH}=8.4$  as supporting electrolyte. The potential is scanned from  $0\text{V}$  toward negative values. (Scan rate:  $100\text{mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs SCE). The electrode is dipped during 5 minutes in the colloidal suspension ( $\text{pH}=1$ ,  $0.5\%$ ) and then rinsed prior to cycle (**full line**). **Insets:** Raman spectra (intensity in cps as a function of the wave number  $\text{cm}^{-1}$  indicated on each spectrum) at different potentials applied at the gold electrode.

The same experiments are performed in another medium in order to probe the influence of the nature of the ions of the electrolyte. A borate buffer solution at  $\text{pH} = 8.4$  is chosen because it is commonly applied to study the formation of iron passive film<sup>13,23,24</sup>. The spectra recorded exhibit similar peaks (maghemite, magnetite, see Figure 52b), but the spectra (d and d') associated to the last reduction step do not exhibit any large band as observed in alkaline medium, but only a few peaks of low intensity. Note that the absence of the peak can not be ascribed to dissolution of the particle into ions because, at this  $\text{pH}$ , the ions would be precipitated in oxide form, and would probably be detected in Raman spectroscopy. This means that metallic iron is formed, however it is not possible to assert that this transformation affects the whole volume of the particle. Finally, these experiments also show that there is a weak influence of the nature of the ions of the electrolyte, the  $\text{pH}$  being the most influential parameter.

As already performed in acidic medium, AFM measurements are performed on the gold surface with adsorbed particles, previously polarized at  $-1.7\text{ V}$  in TMAOH  $\text{pH}=11$  during 5 minutes, in order to probe a possible change of the size of the particles. The Figure 53 shows the structure of the deposit (AFM image  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ ), a cross section of this image shows objects in the  $10\text{ nm}$  size range. The statistical distribution of the size of the particles after their electrochemical transformation realized on 2000 particles is in good agreement with the size distribution of the particles deposited at the OCP (Figure 47), which means that there is no modification of size. Note that, if the particles are transformed into metallic iron, their size decreases, but the metallic iron is oxidized during the drying and intermediate steps before AFM measurements. Therefore, the particles observed with AFM are expected to have the same size as the initial particles if they behave as a nanoreactor. We can conclude that the particles behave as nanoreactor under the conditions used here in alkaline medium, however, since the SERS effect in Raman spectroscopy appears at the surface of the particle, we are not sure that the whole particle is transformed.



**Figure 53:** AFM picture  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  of iron oxide nanoparticles adsorbed onto a gold surface (mean roughness  $< 0.5\text{ nm}$ ;  $200\text{ particles }\mu\text{m}^{-2}$ ) after polarization of the substrate at  $-1.7\text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), and the size distribution of the particle adsorbed. The inset represents a cross section of the AFM image.

### 3.2. Probing of the "nanoreactor" properties of the particles at a mercury electrode

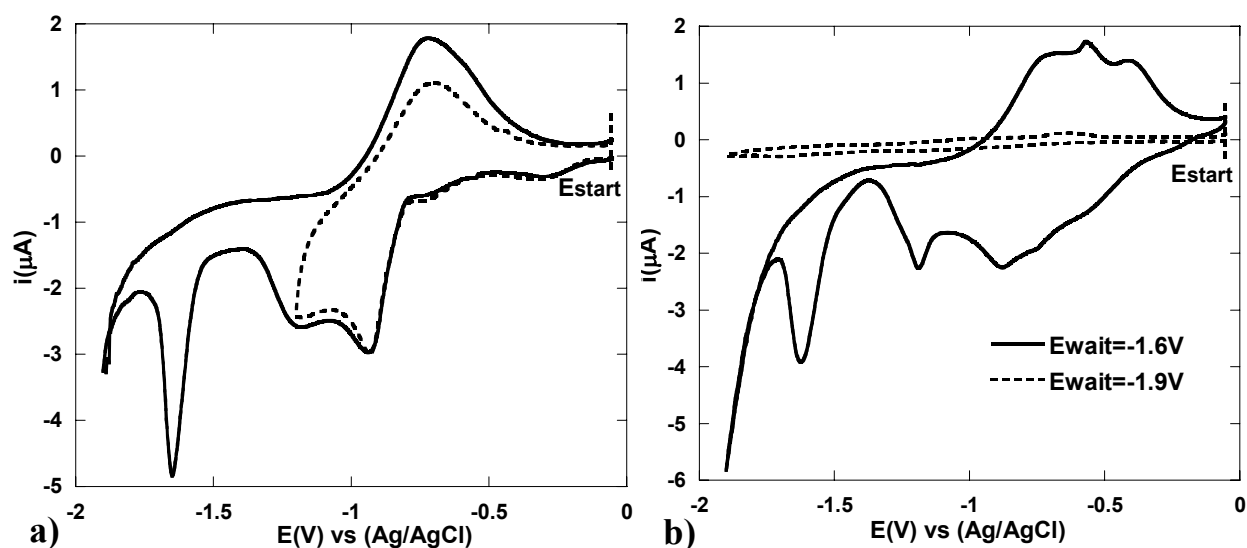
Using the conclusions obtained on gold, the same kind of experiments are now performed on mercury, the advantage of which is the possibility to prepare a sufficient amount of particles dispersed into mercury after a preparative experiment in order to analyze the properties of the resulting material. From this, we expect to access to complementary information not accessible from the previous experiments.

Since the size of the particles appears to be conserved after the electrochemical reduction at a gold electrode under alkaline conditions, this medium is chosen to probe the nanoreactor properties of the particles at a mercury electrode. Analytical electrochemical measurements similar to those performed previously on gold, i.e. separating the adsorption and the reaction steps, are performed first on the mercury drop and compared to the previous results. Then, preparative experiments are also performed in order to answer to the following questions: does the transformation affect the whole volume of the particle and is the size of the initial particle maintained during preparation? A direct analysis of the particle size in this material using AFM after evaporation of the mercury has been attempted, however this procedure was not successful, probably due to incomplete evaporation of the mercury (leaving nanometric

objects on the mica surface) and/or modification of the sample during the evaporation process at high temperature. The resulting material was then analyzed using magnetic measurements as a function of temperature. With this technique, the property of nanoreactor of the particle is probed by comparing the results of three electrolyses with nanoparticles of three different mean sizes.

### *Analytical voltammetry at the mercury electrode*

For the analytical study on mercury, we separate the deposition process and the electrochemical measurements as done with the gold electrode. The deposition is realized by using the hanging mercury drop in a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ) at pH = 13, which corresponds to a high ionic strength and allows the particles to approach to the mercury surface whatever the potential applied. In these conditions, the saturation of the mercury surface is reached after 5 minutes. Then, the mercury drop is rinsed carefully and plunged into the supporting electrolyte (TMAOH,  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ). The potential scan starts from 0 V toward negative values. The voltammogram in Figure 54a shows several reduction peaks: a broad peak between -0.9 V and -1.2 V (vs Ag/AgCl), and a sharp peak at -1.6 V before the cathodic limit of the electroactive domain (TMAOH decomposition) at -1.9 V. The reoxydation around -0.7 V is linked to the broad peaks around -1 V. By comparison with gold, these latter peaks probably correspond to a partial reduction of the particles, and the sharp peak close to the limit of the electroactivity domain is expected to correspond to the formation of metallic iron.



**Figure 54:** Voltammograms performed at a hanging mercury drop electrode in TMAOH,  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ : The electrode is previously plunged into a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ) in TMAOH pH = 13 during 5 minutes. Scan rate: 100 mV/s, E(V) vs Ag/AgCl. **a)** The scan starts from  $-0.05$  V toward negative values. **b)** Before scanning from  $-0.05$  V, the electrode is maintained at fixed potential ( $-1.6$  V or  $-1.9$  V) during 30 s.

In Figure 54b is shown the influence of a prepolarization of the mercury drop covered by nanoparticles. The electrode is polarized at extreme potential values during 30 s in TMAOH  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , before scanning from  $-0.05$  V toward negative values. When prepolarized at  $-1.6$  V, the shape of the voltammogram is roughly the same as in Figure 54a. On the contrary, after polarizing the electrode at  $-1.9$  V, the voltammogram obtained is similar to the one of the supporting electrolyte. If we consider that no desorption occurs even at extreme potential as shown on the gold electrode, it means that the particles initially adsorbed on the electrode

have been transformed and are incorporated in the mercury electrode. Moreover, the voltammogram shows that no reoxidation peak is associated to the peak at  $-1.6$  V, which means that the entities incorporated in mercury are not reoxidizable.

### *Electrolysis at the mercury electrode*

To produce a sufficient amount of material that can be analyzed implies to switch from analytical experiments toward electrolysis, a change of scale which has several important consequences. Firstly, the mercury drop electrode is no longer used but replaced by a pool (around  $1\text{ cm}^3$ ), the surface of which is stirred with a glass paddle which also stirs the aqueous solution. Secondly, the electrolyte is concentrated so that the pH does not change during the reaction ( $[\text{TMAOH}] = 0.2\text{ mol.L}^{-1}$ ). Note that the colloidal suspensions studied here remain stable at this concentration of TMAOH. At this concentration, the particles approach the electrode whatever the potential applied, however the deposition and the transformation steps are no longer separated as done during the analytical measurements. Thus, to avoid a too fast adsorption of the nanoparticles on the electrode, the electrolysis is performed with a low concentration of iron (around  $2.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ) and electroactive species are evenly added. These preparative electrolyses are performed using three ferrofluids characterized by different mean sizes of the particles and by reduced polydispersities (see Table 3).

Sample in water	$d_0$ (nm)	$\sigma$	Sample in Hg	$\Phi_{\text{vol}}$ (%)	$m_s$ (kA/m)	$T_b$ (K)
L	9.7	0.29	Hg-L	0.095	1510	300
M	6.6	0.22	Hg-M	0.070	1440	200
S	4.8	0.2	Hg-S	0.035	1450	150

**Table 3:** Characteristics of the samples in water used for the electrolysis: mean size  $d_0$  and polydispersity  $\sigma$  characterize the lognormal distribution of the sizes of the nanoparticles determined from magnetization measurements<sup>17</sup>. Characteristics of the samples obtained in mercury: volume fraction of particles  $\Phi_{\text{vol}}$ (%), magnetization of the material  $m_s$  at  $T = 300$  K, and blocking temperature  $T_b$  (see text).

Given the changes of experimental conditions imposed by the electrolysis, the voltammograms performed on the mercury drop directly in the colloidal dispersion (Figure 55a) are first compared to those obtained previously through the two steps process (adsorption/reaction, Figure 54). It shows that similar peaks are observed in both experiments, however the broad peaks around  $-1$ V (partial reduction) in Figure 55 are smaller than expected according to Figure 54a, given the height of the peak at  $-1.7$  V (metallic iron). This difference can be explained by the high variability of these peaks of partial reduction, which can be observed on the different mercury electrodes. For instance on a Hg drop, these peaks indeed increase after repeated voltammetries on the same drop or after the drop has spent a long time in the solution (5 mn to 25 mn). Due to the drastic change in the interface area (from the drop size to the pool size), the heights of the peaks show different dependences with the history of the electrode, which probably result from the evolution of the surface during the electrolysis. Contrary to the mercury drop, the mercury pool being a non renewed-interface, one cannot avoid the multiple and uncontrolled accumulations of foreign species contained in the electrolyte (ionic as well as non-ionic) or generated, especially if it occurs at times longer than the average time of an experiment on a mercury drop. Such contamination of the interface can at least modify the effective area of the working electrode in an unpredictable extent. The differences observed between the two types of experiments could also be linked to

the ratio of the working area of the electrode versus the length of the interface mercury/glass/electrolyte, this length being very small for the hanging drop and well developed around the pool. In this peculiar zone of the interface electrocapillary forces are strongly enough to modify the meniscus with visible convection effects increasing the mass transfer especially at negative potential. However, the changes observed on the voltammograms have no major effect on the potential of the final reduction step, leading anyway to the production of the magnetic fluid.

Concerning the peak at  $-1.7$  V in Figure 55a, there is a strong influence of the size of the nanoparticles on its height: the current increases with the size of the particles although all experimental conditions are identical for the three sizes (potentials, times and equivalent iron concentration). Indeed, for an equivalent iron concentration, the number of small particles is higher than the one of large particles, and their diffusion coefficient is also higher, thus the current should be higher for the smaller particles within this simple analysis. The opposite result obtained thus comes either from the adsorption phenomenon or from the electrochemical transformation.

Let us now focus on the preparative electrolysis. It is necessary to define parameters which are a compromise. Indeed, adsorption and reaction occur at the same time and the ratio of the number of particles adsorbed on the electrode per second to the number of particles transformed per second is crucial. It can be controlled mainly by the concentration of particles and by the potentials applied.

In a first place, note that, if the electrolysis is performed at  $E > -1.5$  V, the mercury obtained has no magnetic properties, which means that there is no metallic iron in the mercury. This confirms that the peak at  $-1.7$  V corresponds to the reduction to metallic iron whereas the peaks around  $-1$  V correspond to partial reduction. However, if the electrolysis is performed at  $E < -1.5$  V, the electrolytic current decreases quickly in time as if the surface was blocked for electrochemical reactions. It is probable that the rate of conversion of the nanoparticles is too slow as compared to their rate of adsorption. As was shown in Figure 54b, the conversion is faster for more negative potentials. Therefore, negative potential pulses have been superimposed to the fixed potential applied. The optimisation of the parameters led to the following values:  $E_{\text{electrolysis}} = -1.7$  V, with negative impulsions  $\Delta E = 0.65$  V (meaning that  $E = -2.35$  V) of duration 300 ms, every 10 s. Under such conditions, the averaged electrolytic current is stable and slowly decreases with the concentration of electroactive species. The impulsions thus allow to accelerate the transformation. As mentioned above, nanoparticles are added when the current decreases in order to keep the iron concentration in the range  $[10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}]$  and in order to obtain a quantity of material high enough at the end of the electrolysis.

The high difference in current for the three samples is also observed during the electrolysis as previously shown in analytical experiments reported in Figure 55a. Indeed, the mean current decreases while decreasing the size of the particles, which means that the electrolysis, thus the achievement of the magnetic material, is time-consuming with small particles. However, the estimation of the electrochemical yield of the electrolysis shows that the direct reaction  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^0$  corresponds to 30 to 50% only of the electrons consumed whatever the size. The nature and the mechanism of the transformation may very likely be similar for the three sizes (the quasi-identical potentials of the peak reduction currents being an indication, not a proof). This observation thus indicates that the difference of current likely results from a difference in the adsorption phenomenon according to the particles sizes.

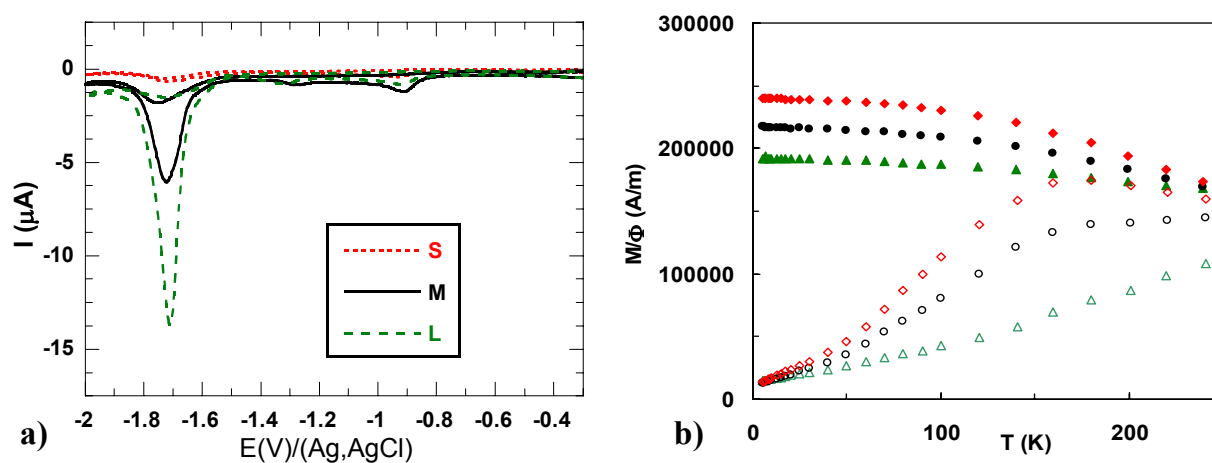
### *Analysis of the materials*

After the preparative electrolysis, the materials are kept frozen at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in order to avoid any evolution, before the analyses are performed in the following days. The amount of iron in mercury is determined, after extraction of the iron with HCl 37%, by flame atomic absorption spectroscopy. The magnetic measurements are performed using a SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Firstly, the measurement at  $T = 300\text{ K}$  (liquid sample) shows a magnetization curve  $M = f(H)$  characteristic of a superparamagnetic sample<sup>17</sup>: each particle is a magnetic dipole so that  $M$  increases with  $H$  and saturates when all the particles are oriented along the field. The magnetization at saturation  $M_s$  is proportional to the volume fraction  $\Phi_{\text{vol}}$  of particles in mercury:  $M_s = m_s \Phi_{\text{vol}}$ , where  $m_s$  is the magnetization of the material. Here we determine  $m_s$  for the three samples (see Table 3). The value, which is around  $1500\text{ kA/m}$ , is lower than the value of  $1700\text{ kA/m}$  for bulk metallic iron, phenomenon which is usually observed with magnetic nanoparticles as iron<sup>25</sup>. However this is much higher than the value of  $300\text{ kA/m}$  obtained for the initial maghemite nanoparticles<sup>17</sup>, which are here electrochemically reduced. It means that the whole volume of the particles is reduced and not only the surface.

Secondly,  $M$  is measured at  $H = 50\text{ Oe} = 4\text{ kA/m}$  as a function of the temperature from  $T = 5\text{ K}$  to  $T = 300\text{ K}$  for two samples prepared in different conditions: (i) in the field cooling (FC) experiment, the sample is frozen under  $H = 50\text{ Oe} = 4\text{ kA/m}$ ; (ii) in the zero field cooling (ZFC) experiment, the sample is frozen under  $H = 0$ . The results are plotted in Figure 55b. The ZFC curve presents a maximum at a temperature  $T_b$ , which depends on the sample. Taking into account the low concentration of the samples and the low field value, this can be interpreted in a first approximation in the framework of the superparamagnetic blocking formalism<sup>17</sup>. The important parameter is then  $E_a/kT$  where  $E_a$  is the anisotropy energy of the particles. If  $E_a/kT \gg 25$ , the magnetic moment is blocked inside the particles and no ZFC magnetization appears under field. If  $E_a/kT \ll 25$ , the magnetic moment can turn inside the particles and a ZFC magnetization is induced under field. The ZFC peak corresponds to a change from one dynamical regime to the other, so that  $E_a/kT \sim 25$ . As  $E_a$  depends on the size of the particle<sup>17</sup>, it means here that the size of the particles in mercury increases when the size of the initial particles increases.

This nicely proves that the nanoparticles can behave as nanoreactors when the conditions are appropriate, as it is the case in the alkaline medium.



**Figure 55:** a) Cyclic voltammetry performed at a hanging mercury drop electrode in a colloidal suspension ( $[\text{TMAOH}] = 0.2\text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Iron}] = 6 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ; Scan rate:  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) with 3 sizes of particles small (S), medium (M) and large (L) (see Table 3). b) Magnetization curves as a function of

the temperature and of the size of the particles: **S** =diamonds, **M** = circles, **L** = triangles.  $H = 50 \text{ Oe} = 4 \text{ kA/m}$ . Open symbols: ZFC, full symbols: FC (see text for details).

### Conclusion and perspectives

In this study, we investigated the properties of iron oxide nanocolloidal particles which have undergone electrochemical modifications. We were interested in particular in the nanoreactor behaviour of the nanoparticles, that is to say the conservation of their size throughout their electrochemical transformation; this property of nanoreactor being researched in the elaboration of a magnetic and conductive liquid that derives from the magnetic colloidal suspension.

For that, we probed the electrochemical behaviour of the particles, after they have adsorbed onto the electrode, as a function of the pH at a gold electrode. The use of complementary tools such as the atomic force microscopy and the Raman spectroscopy allowed probing both the size and the chemical nature of the objects adsorbed at the surface of the gold electrode as a function of the applied potential. Firstly, we observed in acidic medium a modification in the chemical nature of the surface of the particles adsorbed at the surface of the gold electrode that is assimilated to a hydrolysis phenomenon. This phenomenon appears to be reversible in alkaline medium. Secondly, a dissolution process takes place when negative potentials are applied to the electrode that imply deep changes in the size of the particles in acidic medium whatever the potential thus whatever the final oxidation state of the iron (II or 0).

In alkaline medium and at highly negative potential, particles are electrochemically converted at a gold electrode into metallic iron and the integrity of each particle is kept during this transformation which means that each one is a nanoreactor under these conditions. Therefore, we use the alkaline medium to prepare dispersions of particles into mercury by preparative electroreduction of the colloidal suspension. Magnetic measurements performed on the resulting material reveal that the particles are entirely converted into iron and that the size of the dispersed objects can be controlled by the size of the iron oxide particles before their electrochemical transformation; these results are in good agreement with those obtained on the gold electrodes.

### Acknowledgements

We thank V. Dupuis for help with the magnetization measurements.

## References

---

- (1) Bard, A. J., L. R. Faulkner *Electrochemical methods: Fundamental and Applications* (s<sup>nd</sup> ed), John Wiley and sons, INC. **2001**.
- (2) Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J.; Langmuir, **1995**, 11(11), 4288-4292.
- (3) Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J.; Mueller, B. R.; Langmuir, 11(11), **1995**, 4293-4299.
- (4) Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J.; Struplova-Bartackova, M.; Langmuir, 11(11), **1995**, 4300-4308.
- (5) Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J.; Struplova-Bartackova, M.; Langmuir, 11(11), **1995**, 4309-4312.
- (6) Andrade, E. M.; Molina, F. V.; Posadas, D.; J. Colloid Interface Sci., 165 (2), **1994**, 450-458.
- (7) Andrade, E. M.; Molina, F. V.; Gordillo, G.L. J.; Posadas, D.; J. Colloid Interface Sci., 165 (2), **1994**, 259-538.
- (8) Caselli, M.; Lippolis, G.; Gierst, L.; J. of Elect. Anal. Chem. **1972**, 38, 451.
- (9) Mulvaney, P.; Cooper, R.; Grieser, F.; Meisel, D.; Langmuir, 4(5), **1988**, 1206-1211.
- (10) Mulvaney, P.; Swayambunathan, V.; Grieser, F.; Meisel, D.; Langmuir, 6(3), **1990**, 555-559.
- (11) Mulvaney, P.; Swayambunathan, V.; Grieser, F.; Meisel, D.; J. Phys. Chem., 92(23), **1988**, 6732-6740.
- (12) Lucas, I.T.; Dubois, E.; Chevalet J.; Durand-Vidal, S., *Reactivity of nanocolloidal particles  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the charged interfaces: 1-Approach to the electrode*, **2007**, submitted to PCCP.
- (13) Allongue, P.; Joiret, S.; Phys. Rev. B, 71, **2005**, 115407.
- (14) Dubois, E., Chevalet, J., Massart, R.; J. Molecular Liquids **1999**, 83 (1-3), 243-254.
- (15) Dubois, E., Chevalet, J.; Langmuir **2003**, 19(26), 10892-10900.
- (16) Massart, R., Cabuil, V.; J. Chim. Phys. **1987**, 84, 967.
- (17) *Magnetic fluids and Applications Handbook*, Berkovski ed., Begell House Inc. Publ., N. Y. **1996**.
- (18) Massart, R., Dubois, E., Cabuil, V., Hasmonay, E.; J. Mag. Mat. **1995**, 149 (1-2), 1-5.
- (19) Lucas, I. T.; Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Chevalet J., Turq, P., *Surface charge density of maghemite nanoparticles: role of the electrostatics in the protons exchange*, J. Phys. Chem. B., **2007**, accepted.
- (20) Dubois, E., Cabuil, V., Boué, F., Perszinski, R.; J. Chem. Phys. **1999**, 111 (15), 7147.
- (21) Wagner, P., Hegner, M., Guentherodt, H.-J., Semenza, G.; Langmuir **1995**, 11(10), 3867-3875.
- (22) Jbarah, A. A.; Ihle, A.; Banert, K.; Holze, R.; J. Raman Spectrosc., **2006**, 37 (1-3), 123-131
- (23) Davenport, A. J.; Oblonsky, L. J.; Ryan, Toney, M. F.; J. Electrochem. Soc., **2000**, 147, 2162.
- (24) Diez-perez, I., Gorostiza, P.; Sanz, F.; and Müller, C.; J. Electrochem. Soc., **2001**, 148(8), B307-B313.
- (25) D. Fiorani, *Surface Effects on Magnetic Nanoparticles*, edited by Kluwer Academic Publishers, **2005**.





## Conclusions- Perspectives

L'objet de ce travail a été de comprendre la réactivité de nanoparticules chargées d'oxyde de fer aux électrodes. De par la taille et la charge des espèces électroactives (les particules) mises en jeu dans le processus de transformation électrochimique, il convient de redéfinir une électrochimie propre aux colloïdes, c'est-à-dire de comprendre comment un objet de taille nanométrique entouré de sa double couche électrique peut approcher, s'adsorber sur une surface elle-même chargée et être ensuite transformé électrochimiquement.

Nous avons dû pour cela tout d'abord étayer les connaissances relatives aux interactions développées en solution entre particules chargées, en décrivant les phénomènes de charge et décharge des particules. Nous avons pour cela déterminé la charge structurale des particules  $Z_b$ , la charge effective  $Z_{eff}$  et le potentiel d'interaction  $\psi_d$  grâce à l'association de différentes techniques, en attachant un soin particulier à la préparation des suspensions colloïdales pour en contrôler les propriétés physico-chimiques (pH, force ionique et fraction volumique des échantillons, distribution en taille des particules). L'utilisation d'un modèle thermodynamique simple nous a permis de décrire précisément la variation de ces trois paramètres  $Z_b$ ,  $Z_{eff}$ ,  $\psi_d$  avec la force ionique et le pH du milieu. Nous avons en plus révélé la présence d'acidités de  $pK_a < 2$  à la surface de la particule non prises en compte dans les études antérieures sur la charge des particules (modèle 2  $pK_a$ ) et également une variation de la charge effective, du potentiel d'interaction et la charge structurale avec la fraction volumique en colloïde.

La meilleure compréhension de la double couche électrique des particules au-delà de son importance dans la stabilisation des suspensions colloïdales, nous a permis dans un deuxième temps d'aborder la réactivité des particules aux électrodes. Si l'approche de la particule de l'électrode est une condition nécessaire à leur transformation électrochimique, nous avons montré en plus que l'approche, lorsqu'elle est possible, est toujours suivie d'une adsorption des particules sur l'électrode.

En étudiant l'effet d'une variation des conditions de pH et de force ionique on a montré que la possibilité d'approcher des particules apparaît indépendante de la charge du substrat mais est fonction de sa nature. De plus lorsque l'adsorption est possible, le recouvrement tend vers une saturation aux temps longs contrôlée par les interactions des particules à l'approche avec les particules déjà adsorbées. Les résultats sont cohérents avec les variations de la charge effective et du potentiel zêta des particules observées avec le pH et la force ionique du milieu.

Une fois les conditions de dépôt bien maîtrisées sur or, nous avons pu étudier la transformation électrochimique des particules. Le processus de transformation électrochimique atteint le cœur des particules nanométriques tout en conservant leur propriété de taille. Le caractère "nanoréacteur" des particules a été en effet mis en évidence sur or dans des conditions physico-chimiques précises, grâce aux mesures couplées d'AFM et de spectroscopie Raman in situ (pour la première fois réalisées sur des couches denses de particules d'oxyde de fer sur électrode d'or). L'électroréduction des particules sur électrode de mercure permettant d'obtenir un matériau magnétique, les conditions qui confèrent leurs propriétés de "nanoréacteur" aux particules ont été appliquées sur électrode de mercure afin d'optimiser les propriétés magnétiques du matériau obtenu.

L'aboutissement de ce travail a été possible grâce au développement de collaborations internes au laboratoire notamment pour les aspects théoriques, mais aussi des collaborations externes. Ces dernières nous ont permises d'utiliser des techniques expérimentales et des savoirs faire qui n'étaient pas présents au laboratoire: la réflectométrie au laboratoire de Chimie des

Matériaux et Interfaces de l'université de Franche-Comté et la spectroscopie Raman au Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de université de Paris6. Le sujet abordé dans ce travail est nouveau au laboratoire et demande à être poursuivi sur le long terme. Divers efforts aussi bien sur le plan expérimental que théorique sont à fournir. Sur le court terme, cinq peuvent être développés:

- la détermination systématique de la charge structurale en fonction de la force ionique, du pH et de la fraction volumique. Le développement de modèles plus fins (résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann au lieu de la résolution analytique proposée par Ohshima par exemple) permettant de corrélérer  $Z_B$  et  $Z_{eff}$ .
- la détermination de la charge effective grâce aux mesures de conductivité des suspensions colloïdales avec sel ajouté en milieu acide et alcalin en tenant compte de la conductivité de surface des particules et en développant la théorie MSA-transport pour quatre espèces.
- la détermination du potentiel zêta avec le développement d'un appareil d'acoustophorèse afin de contrôler les différents paramètres de mesure (en cours). Le développement de théorie type MSA-transport pour le calcul du potentiel zêta et la prise en compte de la formation d'agrégats.
- la poursuite de l'étude sur le dépôt avec l'étude de la charge des substrats par AFM (mesures de courbes de forces) et mesures de potentiels d'écoulement. La détermination du taux de recouvrement exact des substrats à partir du signal obtenu en réflectométrie (publication en cours) et la modélisation des cinétiques de dépôt de particules.
- la poursuite de l'étude sur les transformations électrochimiques sur mercure et également sur le gallium, avec l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires telles que la spectroscopie Mössbauer.

## Index

- $\sigma_0$  densité surfacique de charge en ( $C\ m^{-2}$ ) 26
- $\kappa a$  paramètre d'écrantage ..... 40
- $\theta_{jam}$  **jamming limit** ou limite d'encombrement ..... 38
- $\Phi_{vol}(\%)$  fraction volumique des particules 25
- $a_{eff}$  rayon effectif des particules ..... 39
- AFM** Atomic force microscopy ..... 34
- AMA** Diméthylaminoethyl methacrylate 34
- APTES** 3-aminopropyltriéthoxysilane ... 35
- As facteur de sensibilité ..... 46
- BSA** bovine serum albumine ..... 34
- $C_T$  concentration totale de sites protonnables présents à la surface des particules en  $mol\ m^{-3}$  ..... 26
- CTAB** Cetyltriméthylammoniumbromide 35
- CVI** colloïd vibration current ..... 32
- DAB-64** 1,4-diaminobutane poly(propylène imine (DAB-dendr- $(NH_2)_{64}$ )) ..... 34
- DETA** triméthoxysilylpropyldiéthylentriamine 35
- $D_0$  coefficient de diffusion des particules en  $m^2\ s^{-1}$  ..... 17
- ECS** électrode au calomel saturé ( $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$  saturé) ..... 51
- $f_p$  et  $f_s$  facteurs de perte ..... 46
- G** la conductance en Siemens S) ..... 28
- HOPG** Highly oriented pyrolytic graphite 51
- I** force ionique en  $mol\ L^{-1}$  ..... 19
- K** la constante de cellule de conductivité en  $m^{-1}$  ..... 28
- $K_b$  constante de Boltzmann ..... 17
- $L_B$  longueur de Bjerrum ..... 39
- Ludox ..... 34
- PEI** Polyéthylèneimine ..... 34
- pHe** plan externe de Helmholtz ..... 20
- poly-L-lysine** ..... 35
- PVI** Polyvinylimidazol ..... 34
- PVP** Polyvinylpyridine ..... 34
- R** résistance en Ohm ( $\Omega$ ) ..... 28
- RBS** Rutherford backscattering spectroscopy ..... 57
- $r_p$  et  $r_s$  coefficients de réflexion ..... 46
- $R_p$  et  $R_s$  réflectivités parallèle et perpendiculaire ..... 45
- RSA** model d'adsorption séquencée de façon aléatoire ..... 38
- $S_0$  rapport des intensités réfléchies des composantes parallèle et perpendiculaire 46
- SDS** Sodium dodecyl sulfate ..... 34
- SERS** Surface-enhanced Raman scattering ..... 56
- $u(r)$  potentiel Coulombien ..... 39
- $Z_b$  charge structurale des particules ..... 20
- $Z_{eff}$  charge effective des particules ..... 21
- $\Delta\psi$  différence de potentiel appliquée entre l'électrode et la solution ( $\psi^{El} - \psi^{sol}$ ) ..... 18
- $\zeta$  potentiel zêta ..... 22
- $\eta_0$  viscosité de l'eau  $8.91\ 10^{-4}\ Kg\ m^{-1}$  à  $25^\circ C$  ..... 17
- $\theta$  recouvrement de surface ..... 36
- $\kappa^{-1}$  distance de Debye ..... 19
- $\lambda_i$  conductivités molaires spécifiques propres à chaque espèce chargée en solution ..... 29
- $\mu_i$  mobilité électrophorétique des particules exprimée en  $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$  ..... 21
- $\chi_{spéc}$  la conductivité spécifique en  $S\ m^{-1}$  ..... 28
- $\psi^d$  potentiel au plan externe de Helmholtz (modèle de Gouy-Chapman-Stern) ..... 19
- $\psi^{El}$  potentiel de l'électrode ..... 17
- $\psi^H$  potentiel au plan de Helmholtz ..... 18
- $\psi^{pHe}$  potentiel au plan externe de Helmholtz ..... 18
- $\psi^{pHi}$  potentiel au plan interne de Helmholtz 20
- $\psi^{pO}$  potentiel au plan formée par les oxydes surface ..... 20
- $\psi^{sol}$  potentiel de la solution ..... 18



## Table des figures

Figure 1: Suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de fer magnétique (maghémite : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dite ferrofluide, et son comportement sous champ magnétique. ....	15
Figure 2: Liquide magnétique conducteur obtenu par réduction de ferrofluide sur électrode de mercure et son comportement sous champ magnétique.....	15
Figure 3 : La double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau. ....	18
Figure 4: Mobilité réduite $\tilde{\mu} = [3\eta e / 2\epsilon k T] \mu_E$ calculée pour une particule sphérique dans KCl en fonction du potentiel Zêta réduit $\tilde{\zeta}$ : a) pour $ka \leq 2.75$ , la mobilité croît avec le potentiel Zêta b) pour $ka \geq 3$ , les courbes de mobilité présentent un maximum. (O'Brien and White) .....	23
Figure 5: Description schématique des interfaces chargées .....	24
Figure 6: Comparaison de la taille de la double couche à deux forces ioniques $I=10^{-3}$ et $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> avec la taille de la particule. ....	25
Figure 7: Montage utilisé pour réaliser simultanément la titration potentiono-conductimétrique des suspensions colloïdales et la mesure de potentiel Zêta. ....	27
Figure 8: cellule de conductivité fermée de faible constante de cellule ( $K=0.185\text{cm}^{-1}$ ) constituée de deux plaques de platine brillant.....	29
Figure 9: Principe de l'acoustophorèse: Différence de potentiel en solution apparaissant lorsque une onde de pression ultrasonore est appliquée à une suspension colloïdale. Le mouvement des espèces chargées, fonction de leur taille, est plus ou moins important; une séparation de charge apparaît alors localement. ....	32
Figure 10: Différentes techniques mises en oeuvre pour déterminer la charge effective des particules .....	33
Figure 11: Le recouvrement théorique à saturation $\theta_{\max}$ est tracé en fonction du paramètre d'écrantage $ka$ pour deux tailles de particule $a=6\text{nm}$ et $a=60\text{nm}$ . Les valeurs de recouvrement à quatre forces ioniques différentes sont reportées sur les courbes associées aux deux tailles de particules et mettent en évidence l'effet important de la taille de la double couche $\kappa^{-1}$ sur le taux de recouvrement des plus petites particules. ....	39
Figure 12: Courbe de force réalisée par AFM avec une pointe en nitrure de silicium et une surface d'or lors des descentes et montées successives de la pointe par rapport à l'échantillon sondé. Le phénomène d'hystérésis observé est lié à l'intervention des forces électrostatiques répulsives (dues à l'interpénétration des nuages électroniques des atomes de surface et des atomes de la pointe) et des forces attractives (force de van de Waals) se manifestant aux distances de séparation pointe échantillon plus importantes. ....	41
Figure 13: Principe de l'AFM. A une déflexion du levier (A) correspond une tension $U_{AB}$ sur le photodétecteur (C). Une boucle d'asservissement permet de faire varier la hauteur du transducteur (B) de $\Delta Z$ et ainsi amener la tension $U_{AB}$ à 0. Un balayage sur l'échantillon selon les axes X et Y permet, en enregistrant les variations de Z, de reconstituer une image dans les trois dimensions .....	41
Figure 14: Le principe du mode oscillant consiste à faire osciller le levier à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude dite « libre » (quelques dizaines de nanomètres) lorsque la pointe est éloignée de la surface. La pointe vibre au-dessus de l'échantillon et lorsqu'elle se rapproche, les différentes forces d'interaction induisent une modification de l'amplitude (amplitude réduite). Lorsque la pointe balaye la surface, les variations de hauteur du scanner pour maintenir l'amplitude réduite constante sont enregistrées afin de donner une image topographique de l'échantillon. ....	42
Figure 15: Cellule AFM liquide conçue pour être adaptée au scanner "Molecular imaging". Electrochimie in-situ ou polarisation du substrat possible.....	43
Figure 16: Reflexion à la surface du substrat couvert par une couche de particules.....	45
Figure 17: Variation du facteur de sensibilité $A_s$ en fonction de l'épaisseur de métal pour trois métaux, l'or, le zirconium et le zinc (Thèse T. Roques-Carmes Université de Franche-Comté 2002).....	48
Figure 18: a) Image AFM ( $6\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ) réalisée en mode oscillant sur un échantillon d'HOPG préalablement clivé sur lequel des nanoparticules d'oxyde de fer ont été déposées. La structure particulière des dépôts	

## Table des figures

- constitués d'amas de particules, en 2 voire 3 dimensions révèle la propriété d'hydrophobicité de l'HOPG. b) Section transversale de l'image AFM mettant en évidence la structuration en marches de l'HOPG, et l'organisation des particules déposées selon trois dimensions (deux couches de particules)..... 52
- Figure 19: a) Image AFM ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) d'un substrat d'or obtenu par réplique d'une surface de mica et sur laquelle des particules sont adsorbées (tâches claires). b) section transversale: la faible rugosité du substrat permet de distinguer nettement les particules de taille nanométrique (12nm) en surface. c) ce protocole de fabrication de ces surfaces peut faire apparaître des trous au niveau de la surface d'or (zones sombres) qui nuisent à la détermination statistique en taille et en nombre des particules adsorbées (tâches claires). ..... 53
- Figure 20: Left: Histogram representing the size distribution of maghemite nanoparticles determined from AFM images. The solid line represents a lognormal law fitted to the histogram with a median diameter  $d_0 = 12 \text{ nm}$  and a polydispersity  $\sigma_0 = 0.280$ . Right: Example of cross section of an AFM image, which shows the height of the particles, and allows us to build the histogram presented. .... 70
- Figure 21: Potentiometric titration of colloidal suspensions  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$ , with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (open symbols) and in  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} = 1.9$  with NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (full symbols). Determination of the equivalence points, EP1 and EP2, and therefore of the number of protons ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ ) bound to the particles, from the conductimetric curves ( $\chi(\text{S/m})$ : circles)..... 76
- Figure 22: Potentiometric titration of colloidal suspensions ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ) dispersed in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 1.9$  (open symbols) and  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$  (full symbols), with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). The conductimetric measurements (circles) performed in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  emphasize the non negligible difference in the amount of protons bound to the surface of the particles ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ ). ..... 78
- Figure 23: Surface charge density of the particles  $\sigma_0(\text{C m}^{-2})$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  (full line) and  $\text{HClO}_4$  (dashed line) calculated with Eq. 7 ( $\text{HNO}_3$ :  $\text{pKa}_1 = 4.6$ ,  $\text{pKa}_2 = 9.3$ ;  $\text{HClO}_4$ :  $\text{pKa}_1 = 4.78$ ,  $\text{pKa}_2 = 9.6$ ) and hypotheses (I) to (VI) (see text). Squares: Zeta potential determined from acoustophoresis during titrations with TMAOH beginning from  $\text{pH} = 2.0$  for both systems ( $\text{HNO}_3$ : open symbols,  $\text{HClO}_4$ : full symbols)..... 79
- Figure 24: Potentiometric titrations of colloidal suspensions  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} 2$  (forward: open symbols) and TMAOH at  $\text{pH} 12$  (backward: close symbols), with TMAOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) and  $\text{HClO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) as respective reagents.  $[\text{H}^+_{\text{ads}}]$  determined from conductivity (circles) measurements is different in the forward ( $[\text{H}^+_{\text{ads}}] = 32 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and backward ( $[\text{H}^+_{\text{ads}}] = 47 \text{ mmol L}^{-1}$ ) titration although the species brought into play are the same in the two systems. The surface charge density  $\sigma_0^{\text{sat}}$  of particles dispersed in TMAOH is equivalent to  $\sigma_0^{\text{sat}}$  determined in  $\text{HNO}_3$ . ..... 80
- Figure 25: Potentiometric titrations with NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ): Comparison between a colloidal suspension (open symbols)  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$  dispersed in  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$  and a solution of  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NH}_4^+$  ( $23 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$  (full symbols):  $\text{pKa NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9$ ,  $\text{pKa CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = 4.75$ . The amount of weak acidities ( $n\text{H}^+$ ) is compared with the amount of protons bound to the surface of the particles ( $n\text{H}^+_{\text{ads}}$ )..... 81
- Figure 26: Amount of alkaline reagent that has reacted with the particles in the suspension or with the independent weak acids (system  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  in  $\text{HNO}_3$ ) in solution as a function of  $\text{pH}$ . Open symbols: particles dispersed in  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} = 2.0$ , full symbols: particles dispersed in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 1.9$ , line:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $23 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and  $\text{HNO}_3$  at  $\text{pH} = 2.0$ . ..... 82
- Figure 27: Surface charge density of particles as a function of the  $\text{pH}$ : ..... 83
- Figure 28: Procedure followed to calculate the dependence of the diffuse layer potential  $\psi_d$  and of the bare charge  $Z_b$  with the  $\text{pH}$ .  $\text{pKa}_i^0$ ,  $N_s$  (charges  $\text{m}^{-2}$ ) and  $c$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) are the input parameter. .... 85
- Figure 29: Dependence of the structural charge  $\sigma_d(\text{C m}^{-2})$  with the  $\text{pH}$ : open symbols:  $\sigma_0$  determined experimentally from the potentiometric titration. Full line: Simulation of  $\sigma_0$  during the titration:  $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pKa}_1^0 = 5.4$  and  $\text{pKa}_2^0 = 9$ ,  $N_s = 2.1 \text{ charges nm}^{-2}$ . Dashed line:  $\psi_d(\text{mV})$  the surface potential determined from the Poisson-Boltzmann equation for a spherical particle. .... 85
- Figure 30: Comparison between Zeta potential of the particles ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.5$ ) determined by acoustophoresis (squares) during a titration starting from the PZC with  $\text{HNO}_3$  (blue square) and TMAOH (black circle) as reagent ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) and the potential of diffuse layer calculated from the bare charge of the particles (red full line). ..... 88

- Figure 31: Theoretical determination of the variation of the bare charge  $Z_b$  and of the diffuse layer potential  $\psi_d$  of the particles, as a function of the ionic strength of the medium at pH=3. .... 89
- Figure 32: Structural charge  $Z_b$  of maghemite nanoparticles determined from protonation experiments. .... 97
- Figure 33: Determination of the effective charge of the particles (left scale) as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$ , from high precision conductivity measurements (right scale) of colloidal suspensions dispersed in  $HNO_3$  at pH=3.1 ..... 98
- Figure 34: Contribution of the individual conductivity of the particles, their counter ions and their co ions to the total conductivity of the suspensions as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$ . .... 99
- Figure 35: Zeta potential ( $\zeta(mV)$ ) determined by acoustophometry as a function of the volume fraction  $\Phi_{vol}(\%)$  of the particles dispersed in  $HNO_3$  pH=3.1. .... 99
- Figure 36: Ion concentration around the nanoparticles as a function of the distance to the center. Solide line: anions (Poisson Boltzmann equation), Dashed line: cations (PB equation). In the inset: results of the Monte Carlo simulation for anions concentration (Diamonds) compared with numerical PB solution (plain line) for short distances. The vertical dotted line visualizes the contact distance. .... 102
- Figure 37: Electrostatic potential around the particle obtained from PB equation (numerical resolution). Dashed line: linearized P.B. (see equation (5)). The vertical dotted line is to visualize the particle radius. .... 102
- Figure 38: a) AFM image of maghemite nanoparticles adsorbed on mica substrates near saturation (Area: 500nm x 500nm and zoom on an area of 100nm x80nm in the inset). b) size distribution of the particles and a cross section of the AFM image in the inset..... 114
- Figure 39: Hanging mercury drop electrode: Cyclic voltammograms in a suspension of iron oxide nanoparticles in a tetramethyl ammonium hydroxide solution pH =10 (negatively charged particles,  $\Phi_{vol}(\%) = 10^{-3}$ , [iron] =  $6 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Prior to the cycle, the mercury drop potential is maintained to a fixed value  $E_{wait}$  during 5 minutes. The dashed line corresponds to  $E_{wait} = -0.8$  V and the full line to  $E_{wait} = 0$  V. The scan in potential starts at  $E_{start} = -0.8$  V towards more negative values. E(V) / Ag/AgCl, platinum counter electrode, sweep rate: 100 mV/s. .... 119
- Figure 40: Hanging mercury drop electrode: The inset shows the cyclic voltammograms performed at a hanging mercury drop electrode in a colloidal suspension ( $\Phi_{vol}(\%) = 0.05$  %) pH = 12.0 (tetramethyl ammonium hydroxide solution): just prior to cycle from  $E_{start} = -1.5$  V, the electrode is polarized during 60s at a fixed potential value E(mV) between 0 V and -0.7 V vs Ag / AgCl. The peak current values ( $i_{red}$ ) measured at  $E_{peak} = -1.75$  V, equivalent to the adsorption rate at the electrode, are plotted as a function of the electrode polarization. .... 120
- Figure 41: a) zeta potential values of iron oxide nanoparticles for different pH (adjusted by  $HClO_4$ ) and ionic strengths (ajusted by  $NH_4ClO_4$ ) using laser zetametry and acoustophoresis. b) double layer potential of a bare gold electrode at the open circuit potential (OCP: +150mV vs Ag /AgCl) in KCl 1mmol L<sup>-1</sup> (Giesber and al) or  $KNO_3$  1 mmol L<sup>-1</sup> (Barten and al). .... 121
- Figure 42: a) Results obtained by AFM measurements for the deposition of particles on the substrates in different conditions. The charge of the substrate is indicated. Modified substrate signifies modified by poly-L-lysine leading to positive charge. For gold at the OCP, the charge is given in Figure 41b. Symbol (X): no deposit, Symbol (✓): existence of a deposit. b) Image AFM (3  $\mu m$  x 3  $\mu m$ ) of particles deposited onto ultra flat gold surfaces at the OCP. The inset plots the height measured along a line in this image..... 121
- Figure 43: Cyclic voltammetry performed in  $HClO_4$  pH = 2.0 on a polycrystalline gold electrode (scan rate: 100 mV s<sup>-1</sup>, E(mV) / SCE) a) before (base line) and after addition of iron oxide nanoparticles (10<sup>-3</sup>%, [Fe] =  $6.4 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>): the electrode is maintained at the open circuit potential during increasing times t before cycling from 0V to negative potential values. The inset: voltammogram performed in  $HClO_4$  at pH = 3 on the whole electroactivity domain b) Full line (blue): voltammogram of Figure 43a with t = 5min. Dotted and dashed black lines: First and second cycle after addition of  $FeSO_4$  to the suspension ([Fe] =  $6.4 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) leading to the precipitation of the suspension..... 123
- Figure 44: Kinetics of deposition of iron oxide nanoparticles onto gold indirectly evaluated a) from electrochemical measurements after deposition onto gold in a colloidal suspension ( $\Phi_{vol} = 10^{-3}\%$ ) diluted in  $HClO_4$  pH = 3.0 (black squares) and  $HClO_4$  pH = 3.0 +  $NH_4ClO_4$  0.01 mol L<sup>-1</sup> (open squares), b) by reflectometry measurements at pH = 2.0 (open squares) and 3.0 (black squares) ( $\Phi_{vol} = 2.8 \cdot 10^{-3}\%$ )..... 124



## Table des figures

- Figure 45: Cyclic voltammograms in  $\text{HClO}_4$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  of iron oxide particles (positively charged) adsorbed onto polycrystalline gold electrode. The electrode is plunged during 5 minutes at the open circuit potential in colloidal solutions at different pH and ionic strength values and then rinsed just prior to cycle. A)  $I = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , B)  $I = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , C)  $I = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ..... 126
- Figure 46: AFM picture of iron oxide nanoparticles, adsorbed onto a gold surface (mean roughness  $< 0.5 \text{ nm}$ ), performed in oscillating mode (area:  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , coverage:  $200 \text{ particles } \mu\text{m}^{-2}$ ). The size distribution of the particles established on 2000 particles exhibits a peak that corresponds to the most probable diameter  $d = 12 \text{ nm}$  (maximum of the distribution)..... 137
- Figure 47: a) Raman spectroscopy performed in the colloidal suspension ( $\text{pH} = 1.65$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 1.65$ ), the inset shows a spectrum of bulk maghemite as reference. b) Raman spectroscopy performed on a gold electrode with iron oxides particles deposited on its surface, covered with  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$ . ..... 139
- Figure 48: Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline gold electrode. The potential scan is performed from  $+0.05 \text{ V}$  toward negative values. (Scan rate:  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs SCE). Dashed line: supporting electrolyte, full line: the electrode is dipped into the colloidal suspension ( $\text{pH} = 1$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ) during 5 minutes and then rinsed prior to cycle in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$  and in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 2$  (see the Inset). ..... 140
- Figure 49: a) Effet of the polarisation at  $-0.2 \text{ V}$ : image AFM ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) of an ultra flat gold surface after deposition of particles ( $30 \text{ s}$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 10^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$ ) and polarisation 5 minutes at  $-0.2 \text{ V}$  in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$ . b) Influence of the potential scan (increasing: + or decreasing: -) on the reversible peak around  $0.5 \text{ V}$  in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 2$  with or without orthophenantroline (o-PNT) after deposition of particles ( $300 \text{ s}$ ,  $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ,  $\text{pH} = 1$ ), scan rate  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs SCE. .... 141
- Figure 50: Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline Au electrode in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$  as a supporting electrolyte (scan rate  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})/\text{SCE}$ ). a) particles are adsorbed at the surface of the gold electrode: the potential is scanned from  $+0.2 \text{ V}$  to  $E = -0.9, -1.2, -1.5 \text{ V/SCE}$  and from  $-1.5 \text{ V}$  toward positive potentials after a polarization at  $-1.5 \text{ V}$  during  $30 \text{ s}$  b) ferrous ions ( $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) in  $\text{HClO}_4$   $\text{pH} = 3$ : the potential is scanned from  $0 \text{ V}$  to  $E = -1 \text{ V}$  and  $-1.5 \text{ V}$ . ..... 142
- Figure 51: (Left) Image AFM  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  performed in oscillating mode on a gold surface after the gold substrate covered with particles (deposition at the OCP:  $200 \text{ particles } \mu\text{m}^{-2}$ ) has been polarized  $300 \text{ s}$  at  $-1.7 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) in  $\text{HClO}_4$  at  $\text{pH} = 3$ . (Right) size distribution of the particles before and after polarization. .... 143
- Figure 52: Cyclic voltammetry performed on a polycrystalline electrode a) in TMAOH at  $\text{pH}=11$  and b) in borate buffer solution at  $\text{pH}=8.4$  as supporting electrolyte. The potential is scanned from  $0 \text{ V}$  toward negative values. (Scan rate:  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs SCE). The electrode is dipped during 5 minutes in the colloidal suspension ( $\text{pH}=1$ ,  $0.5\%$ ) and then rinsed prior to cycle (full line). Insets: Raman spectra (intensity in cps as a function of the wave number  $\text{cm}^{-1}$  indicated on each spectrum) at different potentials applied at the gold electrode..... 144
- Figure 53: AFM picture  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  of iron oxide nanoparticles adsorbed onto a gold surface (mean roughness  $< 0.5 \text{ nm}$ ;  $200 \text{ particles } \mu\text{m}^{-2}$ ) after polarization of the substrate at  $-1.7 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), and the size distribution of the particle adsorbed. The inset represents a cross section of the AFM image. .... 145
- Figure 54: Voltammograms performed at a hanging mercury drop electrode in TMAOH,  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ : The electrode is previously plunged into a colloidal suspension ( $\Phi_{\text{vol}}(\%) = 0.5$ ) in TMAOH  $\text{pH} = 13$  during 5 minutes. Scan rate:  $100 \text{ mV/s}$ ,  $E(\text{V})$  vs Ag/AgCl). a) The scan starts from  $-0.05 \text{ V}$  toward negative values. b) Before scanning from  $-0.05 \text{ V}$ , the electrode is maintained at fixed potential ( $-1.6 \text{ V}$  or  $-1.9 \text{ V}$ ) during  $30 \text{ s}$ . ... 146
- Figure 55: a) Cyclic voltammetry performed at a hanging mercury drop electrode in a colloidal suspension ( $[\text{TMAOH}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Iron}] = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Scan rate:  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) with 3 sizes of particles small (S), medium (M) and large (L) (see Table 3). b) Magnetization curves as a function of the temperature and of the size of the particles: S =diamonds, M = circles, L = triangles.  $H = 50 \text{ Oe} = 4 \text{ kA/m}$ . Open symbols: ZFC, full symbols: FC (see text for details)..... 149

***Annexes***





## Résumé

La dispersion de nanoparticules de fer dans des métaux liquides à température ambiante (mercure et gallium) permet d'obtenir un liquide à la fois magnétique et conducteur. Ceci est réalisé par réduction électrochimique de suspensions colloïdales de nanoparticules d'oxyde de fer sur une électrode liquide. Les mécanismes intervenant dans la transformation électrochimique de particules chargées constituées de milliers d'atomes sont mal connus. Nous avons choisi ici de décrire la réactivité de nanoparticules à l'instar d'espèces ioniques électroactives en traitant d'abord l'approche de la particule chargée vis-à-vis d'une surface chargée et ensuite le transfert électronique entre la particule et l'électrode. Il a fallu dans un premier temps comprendre les mécanismes de charge et décharge des particules en fonction des conditions expérimentales de pH, de force ionique et de fraction volumique. Cela a été possible en couplant aux méthodes de titrations chimiques, les méthodes électrocinétiques et en utilisant les outils théoriques adaptés. Ensuite, l'association de la microscopie à champ proche, des techniques optiques (réflectométrie) et des mesures électrochimiques, réalisées sur des substrats métalliques solides de très faible rugosité, nous a permis d'interpréter les résultats obtenus sur électrode liquides (mercure) et d'envisager l'adsorption contrôlée des particules. Enfin, l'étude détaillée des transformations électrochimiques montre que sous certaines conditions, les particules gardent leurs propriétés de taille et de forme après avoir subi la réaction électrochimique justifiant leur utilisation dans la préparation d'un liquide magnétique conducteur.

## Abstract

The synthesis of a liquid displaying both magnetic properties and electronic conduction is possible by dispersing electrochemically and at room temperature iron nanoparticles in liquid metals (mercury and gallium) starting from iron oxide nanocolloidal particles. However, the mechanisms involved in the electrochemical transformation of charged thousand-atom particles are poorly known. For that purpose, the nanoparticles are described as electroactive ionic species by considering first the approach of the charged particles near charged surfaces and then the electron transfer between the particle and the electrode. The understanding of the charging and discharging mechanisms of the particles depending on the experimental conditions of pH, ionic strength and volume fraction is a necessary step in the study of the approach. This was achieved by coupling titration experiments, electrokinetic methods and suitable theoretical tools. Then, the association of atomic force microscopy, with optical techniques (reflectometry) and electrochemical measurements, carried out on solid metal substrates of very low roughness, enabled us to interpret the results obtained on liquid electrodes (mercury). Finally the detailed study of the electrochemical transformations showed that under suitable conditions, the particles keep size and shape properties after they underwent the electrochemical reaction, thereby justifying their use in the preparation of a conducting magnetic liquid.