



HAL
open science

Structure électronique de matériaux hybrides et poreux : de l'élaboration aux propriétés de surface

Romain Coustel

► **To cite this version:**

Romain Coustel. Structure électronique de matériaux hybrides et poreux : de l'élaboration aux propriétés de surface. Chimie. Université de Lorraine, 2023. <tel-04794298>

HAL Id: tel-04794298

<https://hal.science/tel-04794298v1>

Submitted on 20 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



Université de Lorraine

Ecole doctorale C2MP

Habilitation à Diriger les Recherches

Romain COUSTEL

Structure électronique de matériaux hybrides et poreux : de l'élaboration aux propriétés de surface

Soutenue le 30 juin 2023

Membres du jury :

Présidente :

-Dr. Clotilde BOULANGER, PR, IJL UMR CNRS / Université de Lorraine

Rapporteurs :

-Dr. Corine GERARDIN, DR CNRS, ICGM UMR CNRS / Université de Montpellier

-Dr. Fausto SIROTTI, DR CNRS, PMC UMR CNRS / Ecole Polytechnique

-Dr. Jean JURASZEK, MCF HDR, GMP UMR CNRS / Université de Rouen Normandie / INSA de Rouen Normandie

Examineurs :

-Dr. Corinne CHANEAC, PR, LCMCP UMR CNRS / Sorbonne Université

-Dr. Christian RUBY, PR, LCPME UMR CNRS / Université de Lorraine

Invités :

-Dr. Martine MALLET, MCF HDR, LCPME UMR CNRS / Université de Lorraine

-Dr. Mustapha ABDELMOULA, IR CNRS, LCPME UMR CNRS / Université de Lorraine

Table des matières

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Curriculum vitae, activités pédagogique et administrative | 3 |
| 1.1 | Curriculum vitae | 3 |
| 1.2 | Activité pédagogique..... | 5 |
| 1.2.1 | Enseignements à Polytech Nancy..... | 5 |
| 1.2.2 | Diffusion, rayonnement, activités internationales..... | 8 |
| 1.3 | Activité administrative | 10 |
| 1.3.1 | Présentation synthétique des activités administratives | 10 |
| 1.3.2 | Responsabilités administratives à l'Université de Lorraine | 10 |
| 1.3.3 | Responsabilités administratives à Polytech Nancy | 10 |
| 1.3.4 | Responsabilités administratives au LCPME | 13 |
| 2 | Activité scientifique..... | 15 |
| 2.1 | Introduction..... | 15 |
| 2.2 | Fonctionnalisation organique de surfaces de silicium : géométrie d'adsorption, mécanismes de formation de monocouche et propriétés électroniques..... | 18 |
| 2.2.1 | Géométrie d'adsorption de molécules organiques sur Si(100)-2x1..... | 18 |
| 2.2.2 | Mécanismes de formation de monocouches organiques sur Si(100)-2x1 | 21 |
| 2.2.3 | Propriétés électroniques de surfaces de Si fonctionnalisées..... | 23 |
| 2.3 | Matériaux hybrides a-SiC _x N _y (O):H : membranes pour la séparation des gaz..... | 24 |
| 2.3.1 | Couches minces a-SiC _x N _y (O):H obtenues par PECVD pour la purification de H ₂ | 24 |
| 2.3.2 | a-SiC _x N _y (O):H : liens composition/structure/propriété de transport de gaz..... | 25 |
| 2.3.3 | Stabilité de matériaux hybrides PECVD a-SiC _x N _y (O):H | 26 |
| 2.4 | Oxydes lamellaires : élaboration, hydratation, réactivité | 28 |
| 2.4.1 | Hydratation d'HDL et évolution de sa structure électronique | 29 |
| 2.4.2 | Elaboration et réactivité de la birnessite vis-à-vis de H ⁺ , NH ₄ ⁺ et Fe ²⁺ | 32 |
| 2.5 | Nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'amidon : séquestration de polluants et propriétés magnétiques | 39 |
| 2.5.1 | Lien condition d'élaboration/structure de nano-magnétites fonctionnalisées | 39 |
| 2.5.2 | Lien structure/propriété magnétique de nano-magnétites fonctionnalisées | 42 |
| 2.5.3 | Lien structure/propriété d'adsorption de nano-magnétites fonctionnalisées | 45 |
| 2.6 | Projet de recherche | 46 |
| 2.6.1 | Nano-ferrites hybrides : élaboration/structure électronique/ réactivité | 48 |
| 2.6.2 | Oxydes lamellaires et hybrides associés : structure électronique/réactivité | 54 |
| 2.6.3 | Résumé du projet de recherche | 57 |
| 2.7 | Activité associée à la recherche | 58 |
| 2.7.1 | Encadrement doctoral et scientifique | 58 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.7.2 | Contrats de recherche évalués suite à appel à projet..... | 61 |
| 2.7.3 | Diffusion et rayonnement | 61 |
| 2.8 | Publications et communications | 62 |
| 2.9 | Bibliographie..... | 70 |

1 Curriculum vitae, activités pédagogique et administrative

1.1 Curriculum vitae

Synthèse du parcours professionnel

Maître de conférences en **31^{ème} section** (LCPME-Polytech Nancy-Université de Lorraine) depuis 2012 (HC en 2020)

Elaboration, **structure électronique et propriétés de matériaux hybrides et poreux** à l'aide des outils de la **physico-chimie des surfaces**

- Elaboration des matériaux en solution aqueuse, par PE-CVD ou sous UHV : monocouches organiques, couches minces, oxydes lamellaires, nanoparticules d'oxydes métalliques fonctionnalisées.
- Caractérisation des matériaux et de leur surface par spectroscopies (optiques, FTIR, **photoémission** [XPS, UPS, NAP-XPS, NEXAFS, synchrotron], **Mössbauer du ⁵⁷Fe**), DRX, MEB, MET, STM.
- Simulations numériques DFT.
- Propriétés optique, **électronique, magnétique**, transport membranaire et **réactivité** (adsorption de polluants, hydratation).

Implication dans l'enseignement (260h eq TD/an). Responsabilités pédagogiques et organisationnelles à l'Université de Lorraine.

Situation actuelle

2020-... **Maître de conférences HC** à l'Université de Lorraine (31^{ème} section)

2012-2020 **Maître de conférences** à l'Université de Lorraine (31^{ème} section)

- Polytech Nancy (ex-ESSTIN)

- Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les matériaux et l'Environnement (LCPME)

Doctorat et post doctorat

2010-2012 **Post Doc** à l'Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS, Université Montpellier 2

Membranes PE-CVD hybrides SiC_xN_y(O):H pour la perméation de gaz

A. Julbe, V. Rouessac

2009-2010 **Post Doc** à l'Institut des Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble

Fonctionnalisation et caractérisation électronique de nano-objets de silicium

F. Duclairoir, N. Pauc

2008-2009 **ATER** au Laboratoire Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Simulations DFT : photoémission X (XPS) et absorption X (NEXAFS)

S. Carniato

2005-2008 **Thèse** à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Mécanismes de croissance, structures et propriétés optiques d'assemblages organiques sur surface Si(100)-2x1 nue ou passivée

Y. Borensztein, O. Pluchery

Formation

- 2004-2005** **DEA Matériaux** à l'Université Montpellier 2 (rang : 1^{er} sur 30)
- 2001-2004** Ingénieur chimiste de l'**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier** dont la 3^{ème} année en laboratoire de recherche à l'Université d'Utrecht (Pays Bas)
- Formation complémentaire : **Licence** (2003) et **M1** (2005) **de Physique** à l'Université Montpellier 2
- 1999-2001** Classe préparatoire aux grandes écoles PC* (Toulouse, Lycée Bellevue)

Production scientifique et encadrement doctoral

30 ACL

2 thèses co-encadrées avec ACT

Enseignement

- 2012-...** **Polytech Nancy** (260h eq TD/an)
L1 TD chimie générale
L2 CM/TD cinétique, thermodynamique
M1/M2 CM/TD/TP spectroscopie, physico-chimie pour l'environnement
L/M Enseignement par projet
- 2006-2012** Vacations (253h eq TD) + 1 année d'ATER (160h eq TD) : IUT de Montpellier, universités Grenoble I, Paris V, Paris VI, Paris VII

Responsabilités pédagogiques, scientifiques et organisationnelles

- 2022-...** Membre du bureau du GFSM
- 2020-...** Membre du **Conseil scientifique** de l'Université de Lorraine
- 2020-...** Membre du comité de direction du diplôme EMME de Polytech Nancy
- 2019-...** Membre du CLHSCT du LCPME
- 2019-...** Conseiller en Radioprotection du LCPME
- 2019-...** Membre du Groupe de Travail DDRS de Polytech Nancy
- 2017-...** **Responsable du parcours (M2)** « Industrie et Environnement » de Polytech Nancy
- 2017-2021** Co-animateur de l'axe « Matériaux Fonctionnels » du LCPME
- 2016-...** Membre du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (GFSM)
- 2013-...** Responsable des stages du parcours (M2) « Industrie et Environnement » de Polytech Nancy
- 2013-...** Suivi de stages ingénieur (5 à 10 /an)
- 2006-...** Participation à des événements de médiation scientifique et technique à destination du grand public, des scolaires, des étudiants : fête de la science (2006, 2007, 2008, 2016), finale académique Nancy-Metz de « Course en Cours » 2013, « Semaine d'Ouverture à l'Industrie et à l'Entreprise » de Polytech Nancy 2013-2016, participation régulière à l'accueil au LCPME de collégiens. Participation annuelle aux journées portes ouvertes de Polytech Nancy (2013-...). Forums d'orientation des lycéens vers les études supérieures (2019-...).

1.2 Activité pédagogique

Sur la période **2006-2012** qui correspond à la période de préparation de ma thèse et de mes expériences post doctorales, je me suis donné l'opportunité d'enseigner au niveau universitaire pour un total de 413 h eq TD dans les universités de Montpellier, Grenoble I, Paris V, VI et VII ; TD/TP L1->M2 ; IUT, PACES, facultés des sciences ; chimie générale, chimie des solutions, chimie physique, spectroscopie, physique.

En 2012, j'ai intégré l'Université de Lorraine en tant que maître de conférences et j'ai depuis réalisé l'ensemble de mes enseignements à destination des étudiants de l'école d'ingénieur Polytech Nancy (ex-ESSTIN) qui forme en cinq ans (formation initiale) des ingénieurs généralistes. J'ai réalisé en moyenne 260 h eq TD / an depuis 2012 dans le cycle préparatoire de Polytech Nancy (PEIP) et dans la spécialité Energie Mécanique Matériaux Environnement (EMME) de Polytech Nancy, soit du L1 au M2. A l'exception de la période correspondante à la crise de la COVID, j'ai réalisé mes enseignements en présentiel. Depuis 2017, je suis responsable du parcours de fin d'études Industrie et Environnement d'EMME (M2) qui concerne (15-50 étudiants /an) : cette dernière activité sera détaillée dans la section 1.3 de ce dossier.

1.2.1 Enseignements à Polytech Nancy

Répartition thématique : chimie générale et chimie physique (33%) ; chimie pour l'environnement (18%) ; spectroscopie (10%) ; enseignement par projet avec des industriels (3%) ; suivi de stage (21 %) ; responsabilité de parcours (16 %).

Répartition en type d'enseignement : CM (30%) / TD (27%) / [TP + projets] (5%) / [responsabilités + suivi de stage] (38%)

Répartition en niveau : L (36%) et M (64%)

Responsabilité annuelle de 12 unités d'enseignement :

L2 : 1 UE pour 2 ECTS (110 étudiants / an)

M1 : 2 UE pour 12 ECTS (~20 étudiants / an)

M2 : 8 UE pour 19 ECTS + 1 UE stage de 30 ECTS (~20 étudiants / an)

Détail du service d'enseignement :

| | | | CM | TD | TP | | | Effectif |
|--|---|-----------|------------|------------|------------|------------|-------|-----------------------|
| | | Période | heq TD /an | heq TD /an | heq TD /an | heq TD /an | | nb de gr. x nb d'étu. |
| Enseignement de sciences fondamentales | Chimie générale : structure de la matière | 2012-2021 | | 56 | | | L1 | 2 x 25 |
| | Cinétique chimie - Thermochimie – Solutions | 2016-... | 30 | | | | L2 | 1 x 120 |
| | Techniques de caractérisation des matériaux | 2013-... | 21 | 8 | | | M1 | 1 x 50-70 |
| | Chimie Physique pour l'Environnement | 2012-... | 30 | 9 | 6 | | M1-M2 | 1 x 15-25 |
| Enseignement par projet | Nanothèse : synthèse bibliographique – communication scientifique | 2012-2017 | | 40 | | | L1 | 2 x 25 |
| | Projet ingénieur pour un industriel | 2013-... | | | | 15 | L3-M1 | 2-3 |
| Suivi de stage | Stage ingénieur | 2012-... | | | | 50 | M2 | 8 |
| | Autre | 2013-... | | | | 3 | L1-M1 | 3 |
| Responsabilité | Responsabilité des stages | 2013-... | | | | 20 | M2 | 20 |
| | Responsabilité de parcours | 2017-... | | | | 30 | M2 | 20 |

Chimie générale et chimie physique (L1-L2)

Dès mon arrivée à Polytech Nancy, j'ai intégré l'équipe pédagogique de chimie-physique. J'ai assuré des TD (typiquement 56 h eq TD/an sur 2012-2021) dans l'enseignement de L1 relatif à la structure de la matière (atomes, molécules, interactions intermoléculaires et changements d'état, cristaux). Depuis 2016 et suite à l'intégration de l'école au réseau des écoles Polytech, j'ai pu introduire un nouvel enseignement dans le cycle préparatoire (L2) sur les aspects de cinétique chimique, thermochimie, chimie des solutions. Initialement cet enseignement représentait 16 h CM + 16 h TD. En 2021, j'ai pu porter cet enseignement à 20 h CM + 20 h TD. Responsable de cet enseignement, j'ai élaboré les supports de CM et TD. Depuis 2016, j'assure ces CM s'adressant à des promotions de ~110 étudiants et je coordonne le travail de l'équipe de 3-4 enseignants de TD.

Spectroscopies (M1)

Depuis 2013, je participe à un enseignement relatif à l'interaction lumière matière qui a pour finalité de présenter les techniques spectroscopiques et de radiocristallographie pour la caractérisation de la matière et des matériaux aux étudiants de M1 (50-70 étudiants par an). J'ai pris la responsabilité de cet enseignement à partir de 2015.

Depuis 2018, j'ai convaincu d'accroître le volume de cet enseignement. En effet, ces notions sont notamment nécessaires à la culture scientifique d'étudiants qui se destinent aux métiers de l'environnement. Actuellement cet enseignement compte 6 h de TD en plus des 22 h CM qui étaient proposées à mon arrivée. J'assure 14 h de CM et 4 h de TD par groupe d'étudiants. J'ai élaboré les supports de ces CM et TD qui balayent les techniques spectroscopies infra-rouges/visible/UV/RX appliquées aux atomes, molécules et solides.

Chimie pour l'environnement (M1-M2)

Dans le cadre du master Industrie et Environnement, j'assure depuis 2012 un enseignement visant à décrire les propriétés physico-chimiques présidant au devenir des polluants dans l'environnement. J'ai eu l'occasion de faire évoluer cet enseignement :

- introduction d'un TP conçu à cette occasion (depuis 2013)
- pédagogie inversée (depuis 2016) : les étudiants présentent une partie des notions
- transfert de cet enseignement du M2 au M1 (depuis 2019) pour exposer plus tôt des élèves ingénieurs généralistes à la problématique des polluants et de leur comportement/devenir dans l'environnement
- accroissement de la part des TD pour un enseignement plus interactif (depuis 2020)
- introduction d'une approche thermodynamique de l'électrochimie (absente jusque-là de la formation) pour la description de la spéciation chimique (depuis 2020)

Enseignement par projet (L1-M1)

Sur la période 2012-2017, je suis intervenu dans l'unité d'enseignement « Nanothèse » (typiquement 2 groupes de 25 étudiants niveau L1). Il s'agissait ici de guider des binômes d'étudiants dans des études bibliographiques portant sur des sujets scientifiques et/ou techniques. Au-delà de l'objectif d'étendre la culture scientifique/technique des étudiants, cette unité d'enseignement doit favoriser l'autonomie des étudiants et leur compétence à « apprendre à apprendre ». Cette unité d'enseignement doit également élargir leurs compétences dans le domaine de la communication. Ainsi des éléments méthodologiques nécessaires à la rédaction d'un rapport et à la préparation d'une présentation orale synthétisant leurs recherches leurs sont apportés.

Depuis 2012, j'ai été en moyenne responsable tous les ans d'un groupe d'étudiants (2-4 étudiants L3/M1) travaillant tout au long d'une année universitaire sur des projets pour des industriels (St Gobain-PAM, IRT M2P, ...). L'objectif est ici de guider les étudiants dans

l'apprentissage de la gestion de projets, la recherche bibliographique et la synthèse de celle-ci et les conduire à rendre des livrables les plus aboutis.

Suivi de stages (M1/M2)

Depuis 2012, je suis impliqué dans le suivi des stages des étudiants. J'ai été le tuteur pédagogique de 17 stages ouvrier, de 16 stages assistant ingénieur (M1), mais surtout de 79 stages de fin d'études d'ingénieur (M2) du parcours Industrie et Environnement de Polytech Nancy. Ceci me conduit à accompagner les étudiants tout au long de leurs stages en entreprise, à organiser des réunions de mi-parcours en entreprise en présence de leurs tuteurs industriels, à être le rapporteur de leurs mémoires de stage et à participer au jury de leurs soutenances.

1.2.2 Diffusion, rayonnement, activités internationales.

Enseignement à l'international :

2021-2023 Enseignant invité à Washington State University (**USA**) : 5 h de CM TD / an (spectrométrie Mössbauer)

2019-2021 Mutualisation d'une unité d'enseignement (Chimie Physique à destination des L2) de Polytech Nancy avec deux partenaires internationaux : l'ESSTI (Rabat, **Maroc**) et IUC (Douala, **Cameroun**). Réalisation des CM (24 h eq TD) en distanciel (~150 étudiants de 3 pays), pilotage de l'équipe internationale des enseignants chargés des TD, organisation d'évaluations communes

Autres activités liées à l'enseignement

2021-2023 Implication dans le projet OPEN ING du réseau français des écoles Polytech visant à élaborer des contenus pédagogiques hybrides. L'objectif du projet OPEN ING est d'assurer la continuité entre lycée et université dans le contexte de la dernière réforme du baccalauréat, les « grains » produits visent à donner des compléments à des étudiants qui entrant dans le cycle préparatoire Polytech n'auraient pas suivi la dominante physique-chimie en terminale. Apport : formation aux applications H5P et Genially (Moodle)

Réalisation personnelle : participation au groupe de travail « chimie ». Production de trois grains pédagogiques hybrides (soit 3 séquences d'enseignement de 1,5 h) mis en ligne pour les 17000 étudiants et les 1300 enseignants des écoles du réseau Polytech (15 écoles françaises publiques d'ingénieur).

2013-... Participation annuelle aux journées portes ouvertes en présentiel de Polytech Nancy (et participation aux journées portes ouvertes virtuelles de Polytech Nancy depuis 2021)

2019-... Forums d'orientation des lycéens vers les études supérieures (ORIENTATION, GEIPI)

2013&2014 Présidence de jurys du baccalauréat

Activités de médiation scientifique et technique :

- Fête de la science : animation d'ateliers scientifiques pour des classes de primaire ou pour le grand public (2006, 2007, 2008, 2016)
- Jury de la finale académique Nancy-Metz de « Course en Cours » (2013)
- Participation régulière à l'accueil au LCPME des stagiaires de collège (depuis 2012)

1.3 Activité administrative

1.3.1 Présentation synthétique des activités administratives

| | |
|------------------|---|
| 2020-... | Membre élu du Conseil scientifique de l'Université de Lorraine |
| 2020-... | Membre du comité de direction du diplôme EMME de Polytech Nancy |
| 2019-... | Membre du CLHSCT du LCMPE |
| 2019-... | Conseiller en Radioprotection du LCPME |
| 2019-... | Membre du Groupe de Travail DDRS de Polytech Nancy |
| 2017-... | Responsable du parcours (M2) « Industrie et Environnement » de Polytech Nancy |
| 2017-2021 | Co-animateur de l'axe « Matériaux Fonctionnels » du LCPME |
| 2014-... | Membre de la plateforme Spectroscopies et Microscopies des Interfaces du LCPME |
| 2013-... | Responsable des stages du parcours (M2) « Industrie et Environnement » de Polytech Nancy |

1.3.2 Responsabilités administratives à l'Université de Lorraine

2021-... Membre du Conseil Scientifique de l'Université de Lorraine

- Réunions mensuelles du Conseil Scientifique : plénières et restreintes aux cadres A/B
- Réunions biennuelles du Sénat Académique
- Rapporteur de dossiers de demande de CRCT/Délégation
- Rapporteur de dossiers pour l'AAP Interdisciplinarité de l'Université de Lorraine
- Rapporteur de dossiers de demande d'équivalence à la qualification MCF
- Rapporteur des projets (contrat 2023-2028) des laboratoires du pôle M4 de l'Université de Lorraine

1.3.3 Responsabilités administratives à Polytech Nancy

| | |
|-----------------|---|
| 2013-... | Responsable des stages du parcours Industrie et Environnement de Polytech Nancy |
|-----------------|---|

Au-delà des enseignements académiques, je suis responsable des stages du parcours Industrie et Environnement de Polytech Nancy depuis 2013 (20 h eq TD / an). Il s'agit d'accompagner 20 étudiants / an dans leur recherche de stage de fin d'études : aide à la rédaction de CV, suivi de leur stratégie de recherche, mise en contact avec les industriels, validation du contenu pédagogique des stages, coordination de l'évaluation des stages en associant les industriels.

Depuis la rentrée 2017, je suis responsable du parcours (M2) « Industrie et Environnement » (IE) de Polytech Nancy (30 h eq TD /an) qui accueille en moyenne des promotions de 25 étudiants / an. Il s'agit d'un parcours de fin d'études du diplôme généraliste EMME (Energie Mécanique Matériaux Environnement). Schématiquement, ce parcours a pour vocation de former des ingénieurs dans les domaines de l'énergie (production, énergies renouvelables, économie d'énergie, éco-conception, ...), de la gestion des effluents des activités humaines (air, eau, déchets, ...) et/ou du management QHSE (qualité, hygiène, sécurité et environnement). Depuis 2017, sous ma responsabilité le parcours IE a diplômé 128 ingénieurs dont 24 à l'issue d'un contrat de professionnalisation.

En tant que responsable, il me revient de définir le programme des études de cette formation en m'appuyant sur :

- le potentiel recherche des laboratoires adossés à Polytech Nancy (LCPME, LEMTA, GREEN) et à l'Université de Lorraine (LIEC, LRGP, IRENEE) : 15 enseignants chercheurs de l'Université de Lorraine impliqués

- la recherche privée (1 intervenant : Directeur R&D du Groupe Tredi-Séché)

- l'expertise du tissu industriel à l'échelle française (15 intervenants : SUEZ, AFNOR, Efectis, ...) et institutionnel (4 intervenants : DREAL, ADEME, ...)

... et en dialogue avec le comité de direction du diplôme EMME, l'équipe enseignante de Polytech Nancy dans sa globalité, les industriels qui recrutent nos étudiants et enfin les étudiants du parcours. Avec ces derniers, j'organise annuellement une enquête suivie d'une réunion sur le contenu des enseignements et l'organisation pratique du parcours.

Au-delà des ajustements annuels, l'intégration de l'école au réseau Polytech a conduit à la création de la spécialité EMME et la refonte de la maquette d'enseignement pré-existante. J'ai participé à la préparation de cette évolution à l'échelle de EMME. Pour le parcours IE, j'ai préparé et mis en place (à partir de 2019) cette réforme qui s'est traduite par :

- le transfert de deux enseignements du M2 vers le M1

- la suppression de deux UE correspondant à l'apprentissage de compétences qui étaient moins en adéquation avec les débouchés de nos étudiants

- la création de trois UE en adéquation avec l'évolution du marché du travail des ingénieurs sur les thématiques : territoires durables, distribution des énergies renouvelables, dispersion de polluants

- l'évolution du contenu et de la forme pédagogique de 8 autres UE en concertation avec les intervenants conduisant notamment à convertir plus de 70 h de CM en autant d'heures de TD/TP

- l'ajout d'une UE spécifiquement destinée aux étudiants de Polytech Nancy en contrat pro (alternance sur l'année de M2)

La gestion du parcours IE nécessite par ailleurs de :

*assumer directement la responsabilité de 12 unités d'enseignement M1 et M2 correspondant à un total de 33 ECTS d'enseignements académiques et 30 ECTS correspondant à des stages de fin d'études

*élaborer l'emploi du temps du M2 : 15 UE et 34 intervenants. Coordination avec les deux autres parcours de la spécialité EMME et avec l'ensemble des spécialités de Polytech Nancy

*superviser spécifiquement la formation des étudiants en contrats de professionnalisation (M2 en alternance) : 24 étudiants sur la période 2017-2022

*assurer le renouvellement des intervenants (13 recrutements sur la période 2018-2022)

*collecter/synthétiser les résultats académiques des étudiants, préparation et participation aux jurys M1 et M2

*participer au pilotage du diplôme EMME en tant que membre de son comité de direction (1-2 réunions par mois)

*participer au recrutement des étudiants du diplôme EMME (entrée en L3) : analyse de dossiers, entretien de recrutement

*organiser des visites de sites industriels (Dalkia, CNIDEP, Véolia,...)

*accompagner et suivre l'insertion professionnelle des étudiants du parcours (Fig. 1)

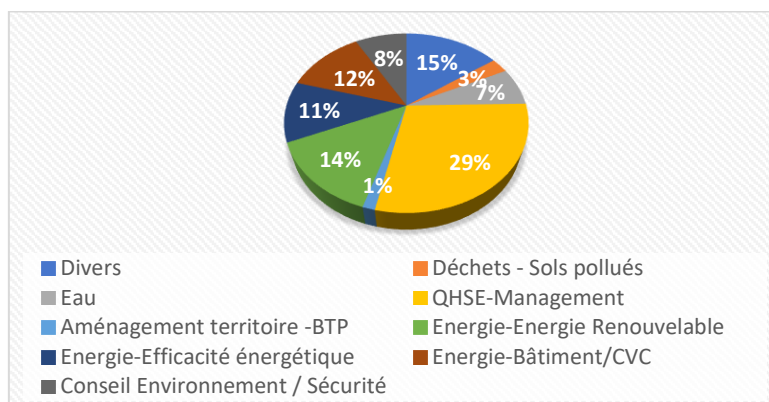


Figure 1 : Devenir des 128 étudiants IE diplômés sur la période 2018-2022 par domaine d'activité

2019-... Membre du groupe de travail « Développement Durable et Responsabilités Sociétales » (DDRS) de Polytech Nancy : réalisation de l'autoévaluation de Polytech Nancy en vue de l'obtention du label DDRS du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur.

1.3.4 Responsabilités administratives au LCPME

2019-... **Conseiller en Radioprotection du LCPME** en lien avec les activités de spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe du laboratoire.

Formation (mars 2019) :

Personne compétente en radioprotection Niveau 2 - Secteur industrie - Option sources scellées. Durée : 9 jours

Missions :

- aspects administratifs : surveillance de la radioprotection des travailleurs avec mise en place et suivi d'une dosimétrie adaptée, suivi dosimétrique du personnel, fiche d'exposition pour le personnel exposé.
- membre du CLHSCT du LCPME
- aspects techniques : organisation de la radioprotection (analyses de postes de travail, délimitation des zones réglementées ...), réalisation des contrôles de radioprotection internes (R.4452-14), gestion des équipements de mesures, formation/information du personnel, gestion des sources radioactives (achat, surveillance, élimination, ...) et des éventuels déchets radioactifs.
- aspect relationnel : contact avec la hiérarchie, la médecine du travail, ASN, IRSN, ANDRA.
- montage du dossier d'enregistrement par l'Autorité de Sécurité Nucléaire (ASN) de l'activité nucléaire du LCPME (2021)

2017-2021 **Co-animateur en binôme de l'axe « Matériaux Fonctionnels »** du LCPME

Cet axe rassemble les activités de recherche d'environ la moitié des membres permanents du LCPME impliqués dans deux équipes de recherche soit 20 enseignants-chercheurs, chercheurs, ingénieurs de recherche, ingénieurs d'étude. Mes activités dans le pilotage de cet axe ont pris les formes suivantes :

- (1) Organisation et animation des journées scientifiques du laboratoire 2018 et 2019, au rythme de deux journées par an
- (2) Restructuration de l'axe « Matériaux Fonctionnels ». Nous avons consulté les membres de l'axe au travers d'une enquête qui permis de mettre re-mettre à jour l'analyse de l'activité scientifique de l'axe. Cela nous a conduit à proposer de redéfinir les actions de l'axe non plus par objets d'étude mais en deux sous thèmes transversaux : Matériaux (synthèse et caractérisation) et Environnement (réactivité aux interfaces et applications). Cette proposition a été validée par les membres de l'axe ainsi que la direction du laboratoire.
- (3) Communication externe (page web)

2014-... Membre de la plateforme Spectroscopie et Microscopie des Interfaces (SMI) du LCPME

- Local contact des services UPS et spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe

- Membre du groupe qualité de SMI (labellisation INFRA+ en 2020) en charge des aspects santé-sécurité (notamment en lien avec la problématique de radioprotection associée à l'activité de spectrométrie Mössbauer) et des activités de formation de la plateforme. En lien avec ce dernier point, j'ai créé un enseignement de travaux pratiques qui s'appuie sur les équipements de pointe de la plateforme SMI et en collaboration avec la plateforme PMD²X du CRM2 (Université de Lorraine). Cet enseignement à destination d'élèves ingénieurs de Polytech Nancy a pour objectif d'offrir une formation par la recherche via les techniques de caractérisation des matériaux d'intérêt environnemental. Il est assuré par six C/EC/IR des LCPME et CRM2. Cet enseignement est intégralement financé (7 k€/an) par le programme ORION de l'I-site Lorrain suite à l'appel à projet TP d'excellence est mis en place à la rentrée 2022.

2 Activité scientifique

2.1 Introduction

Les surfaces et interfaces sont le siège d'échanges (matière et d'énergie) et de transformations (réactivité) exploités dans de nombreux champs d'application : microélectronique, environnement, production/stockage de l'énergie, membrane, catalyse, santé, ... Pour de simples raisons géométriques, le rôle des surfaces se voit exalté lorsque la matière est divisée et il atteint son paroxysme lorsque cette division tend à la limite physique que constitue la nano-structuration de la matière. Cette contribution des surfaces est particulièrement sensible sur les propriétés des matériaux que l'IUPAC dits hybrides ou poreux :

Hybrid material: Material composed of an intimate mixture of inorganic components, organic components, or both types of component (the components usually interpenetrate on scales of less than 1 μm).¹

Porous solid: a solid with pores, i.e. cavities, channels or interstices, which are deeper than they are wide.²

Dans la suite de ce document, je chercherai à illustrer sur la base de mes travaux, comment l'étude de la structure électronique des matériaux hybrides et poreux peut être un fil d'Ariane dans l'exploration des liens qui unissent conditions d'élaboration, structures et propriétés (optique, magnétique, transport, réactivité) des surfaces et interfaces.

Résumé des activités de recherche :

La fonctionnalisation est un outil fondamental pour stabiliser chimiquement les surfaces et moduler leurs propriétés. J'ai consacré ma thèse et mon premier postdoc (au sein de l'INSP (Paris VI) et du LCPMR (Paris VI), respectivement) à la surface Si(100) emblématique de la microélectronique. Il s'agissait d'élucider les modes d'adsorption de composés organiques simples (pyridine) et les mécanismes de formation des monocouches (éthylène, benzène, phénylacétylène) associées. Ces études ont été menées sur des surfaces de monocristaux préparées sous ultra haut vide (UHV) et caractérisées *in situ* grâce aux outils de la science des surfaces (spectroscopies optiques de surface, STM, XPS, NEXAFS, DFT). Dans le cadre d'un second postdoc (INAC, CEA-Grenoble), j'ai mis en évidence que des nano-objets de Si fonctionnalisés (en solution) par un composé organique (chloroundécène) permet de réduire la vitesse de recombinaison des porteurs de charges à leur surface. Les performances atteintes proches de celles obtenues par les procédés industriels traditionnels (passivation par SiO_2) soulignent le potentiel d'une microélectronique basée sur des matériaux hybrides.

Publication représentative sur ce thème :

Coustel R., Borensztein Y., Pluchery O., Witkowski N., Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation, PRL 111 (2013) 096103*

Inversant la proposition précédente où la fonctionnalisation est une étape subséquente à l'obtention d'une collection de nano-objets, j'ai travaillé (troisième postdoc à l'IEM, Université de Montpellier) à l'élaboration en seule une étape de matériaux poreux hybrides. La PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) autorise le contrôle de la nano-structuration d'hybrides $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})\text{:H}$. J'ai montré que des modèles moléculaires des matériaux (contraints quant à leur composition élémentaire par des mesures physico-

chimiques) rendent compte des caractéristiques de leur microporosité (sondées via des mesures de transport de gaz de diamètre cinétique croissant). Une telle démarche est une contribution à la rationalisation de la conception de membranes pour la purification des gaz et notamment du H₂.

Publication représentative sur ce thème :

Coustel R., Haacké M., Rouessac V., Durand J., Drobek M., Julbe A., An insight into the structure-property relationships of PECVD SiC_xNy(O):H materials, Micropor. Mesopor. Mater. 191 (2014) 97*

Depuis mon intégration au LCPME en tant que maître de conférences, j'ai orienté mon activité de recherche vers des matériaux hybrides et poreux d'intérêt environnemental. Il s'agit ici de faire le lien entre les conditions d'élaboration de ces matériaux, leurs structures électroniques et leurs propriétés : électroniques, magnétiques, réactivités en conditions environnementales. Je me suis appuyé sur mes compétences en spectroscopie de surfaces, notamment en spectroscopie de photoémission, et sur des compétences récemment développées en spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe. J'ai organisé mon activité de recherche au LCPME selon essentiellement deux thématiques :

i) Oxydes lamellaires (birnessite, hydroxydes doubles lamellaires)

Les oxydes lamellaires constituent une classe de matériaux qui présente une grande diversité et, grâce aux surfaces développées, un rôle important dans l'environnement.

La dynamique des échanges interfoliaires est couplée à l'état d'hydratation du matériau. Je me suis donc attaché à la compréhension des modifications des propriétés structurales, vibrationnelles mais aussi électroniques de ces matériaux en fonction de l'hydratation. La photoémission X en conditions environnementales (NAP-XPS) m'a notamment permis de mener la première étude expérimentale sur la structure électronique d'un anion hydraté dans l'espace interfoliaire d'un HDL.

Publication représentative sur ce thème :

Coustel R., Boucly A., André E., Di Bitetto A., Bournel F., Gallet J.-J., Rochet F., Carteret C., NAP-XPS Probes the Electronic Structure of the Mg-Al-Cl Layered Double Hydroxide upon Controlled Hydration. J. Phys. Chem. C 127 (2023) 4144-4153*

Pour aborder la réactivité des matériaux lamellaires qui contribuent à la chimie des sols, j'ai travaillé à l'élaboration et la caractérisation de la birnessite (un des oxydes de Mn les plus abondant dans le milieu naturel). Sa réactivité vis-à-vis de NH₄⁺ ou d'espèces du Fe²⁺ met en évidence des mécanismes par lesquels le cycle bio-géochimique du manganèse pourrait être couplé avec ceux de l'azote ou du fer.

Publication représentative sur ce thème :

Boumaiza H., Coustel, R., Despas C., Ruby C., Bergaoui L., Interaction of ammonium with birnessite: Evidence of a chemical and structural transformation in alkaline aqueous medium, J. Solid State Chem. 258 (2018) 543*

ii) Nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

Les nanoparticules magnétiques constituent un sujet de recherche dynamique du fait d'applications pour le stockage de données, la catalyse, la santé ... La réactivité de la magnétite et son innocuité vis-à-vis de l'environnement autorisent son utilisation comme adsorbant dans le traitement des eaux. De plus, ses propriétés magnétiques doivent permettre de séparer aisément l'adsorbant du milieu traité. Dans ce cadre, l'élaboration de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon a été investiguée. La fonctionnalisation contribue à réduire la taille des particules et à accroître leur capacité d'adsorption vis-à-vis d'espèces de l'arsenic utilisées comme molécules sondes. La fonctionnalisation conduit également à modifier les propriétés magnétiques du matériau avec l'apparition de comportement superparamagnétique mis en évidence par spectrométrie Mössbauer ⁵⁷Fe.

Publications représentatives sur ce thème :

Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Mallet M., Coustel R., Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties, J. Solid State Chem. 277 (2019) 587*

Rakotomalala Robinson M., Coustel R., Abdelmoula M., Mallet M., As(V) and As(III) sequestration by starch functionalized magnetite nanoparticles: influence of the synthesis route onto the trapping efficiency, Sci. Techn. Adv. Mater. 21 (2020) 524*

2.2 Fonctionnalisation organique de surfaces de silicium : géométrie d'adsorption, mécanismes de formation de monocouche et propriétés électroniques

Ce travail a été initié lors de ma thèse de doctorat effectuée sous la direction de Y. Borensztein et O. Pluchery à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI). J'ai eu l'opportunité de poursuivre sur cette thématique, d'abord, dans le cadre de deux post doc au Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) et à l'Institut de Nanosciences et Cryogénie (INAC, CEA Grenoble), puis au travers de collaborations. Ce travail a été mené avec N. Witkowski (INSP), O. Pluchery (INSP), S. Carniato (LCPMR), G. Boureau (LCPMR), F. Rochet (LCPMR), Nicolas Pauc (INAC) et Florence Duclairoir (INAC) et il a donné lieu à 11 publications sur la période 2005-2016.

Dans la course à la miniaturisation des composants électroniques, la taille moléculaire apparaît comme une limite physique. L'électronique organique cherche à tirer parti des propriétés des molécules pour élaborer des transistors, des diodes électroluminescentes ... Les atouts de cette classe de matériaux résident dans leur faible coût et leur facilité de mise en œuvre. Cependant, le silicium reste le matériau incontournable de l'industrie des semi-conducteurs, ce qui amène à réaliser des systèmes hybrides combinant les performances des matériaux organiques et inorganiques, pouvant être intégrés à l'électronique traditionnelle. Dans cette perspective, il s'agit de décrire :

- les produits des réactions de chimisorption de molécules organiques sur Si
- les mécanismes aboutissant à la formation de monocouches organiques
- les propriétés électroniques des surfaces ainsi modifiées.

Mes contributions sur ces trois aspects seront présentées dans ce chapitre.

2.2.1 Géométrie d'adsorption de molécules organiques sur Si(100)-2x1

Les dispositifs de la microélectronique sont élaborés sur des wafers silicium orientés selon la direction (100). La surface reconstruite Si(100)-2x1 préparée sous Ultra Haut Vide (UHV) revêt un intérêt tout particulier car elle présente des atomes de silicium appariés organisés en lignes de dimères Si=Si à même de favoriser l'auto-organisation de molécules (Fig. 2). Les modes d'adsorption sur la surface Si(100)-2x1 de molécules ne présentant qu'une fonction chimique comme l'éthylène ou le benzène, ont été élucidés.^{3,4} Ces réactions correspondent à des réactions d'addition sur la liaison Si=Si. Je me suis concentré sur l'adsorption de molécules bi-fonctionnelles telles que le phénylacétylène⁵ et la pyridine⁶⁻¹⁰.

Cette dernière présente, comme le benzène, un cycle aromatique et un doublet non liant susceptible de former une liaison dative avec un Si de surface. L'objectif était ici de comprendre comment le caractère nucléophile de l'azote oriente le greffage du cycle aromatique.

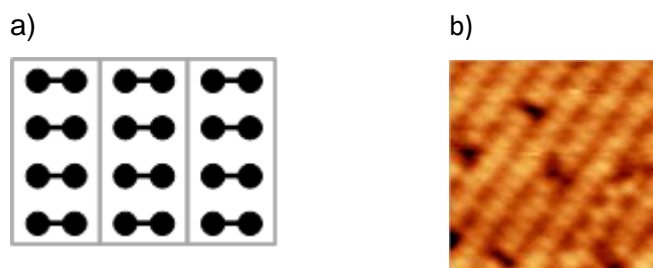


Figure 2 : a) Schéma des lignes de dimères de silicium de la surface Si(100)-2x1 et b) image par Scanning Tunnelling Microscopy (STM, 5x5 nm², états pleins).¹¹

Les produits d'adsorption de la pyridine sur la surface Si(100)-2x1 ont été identifiés grâce aux spectroscopies de surface : X ray photoelectron spectroscopy (XPS) et Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) résolue en angle. La spectroscopie NEXAFS permet de sonder les orbitales vides de molécules adsorbées sur une surface et de déterminer leur orientation en tirant parti de la polarisation linéaire des photons X émis par un synchrotron. La spectroscopie NEXAFS donne ainsi accès à la géométrie des adsorbats. Les spectres NEXAFS et XPS de la pyridine sur Si(100)-2x1 présentent de nombreuses structures qui indiquent la présence de différents modes d'adsorption (Fig. 3).⁹

Le décryptage des spectres a été rendu possible grâce aux outils de la simulation numérique. Les spectres XPS et NEXAFS ont été modélisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Différents modes d'adsorption de la pyridine ont été considérés en modélisant la surface de silicium par un cluster. J'ai pu mettre en évidence des plages d'énergie caractéristiques des transitions N 1s→LUMO associées à chacun des groupements fonctionnels C=N-C, liaison dative N|Si et N_{sp3}-Si (A, B et C respectivement, voir Fig. 3).⁷ Il apparaît que la pyridine se greffe sur Si(100)-2x1 majoritairement à travers des liaisons Si-N ce qui révèle le rôle crucial de l'azote dans le mécanisme réactionnel d'adsorption.

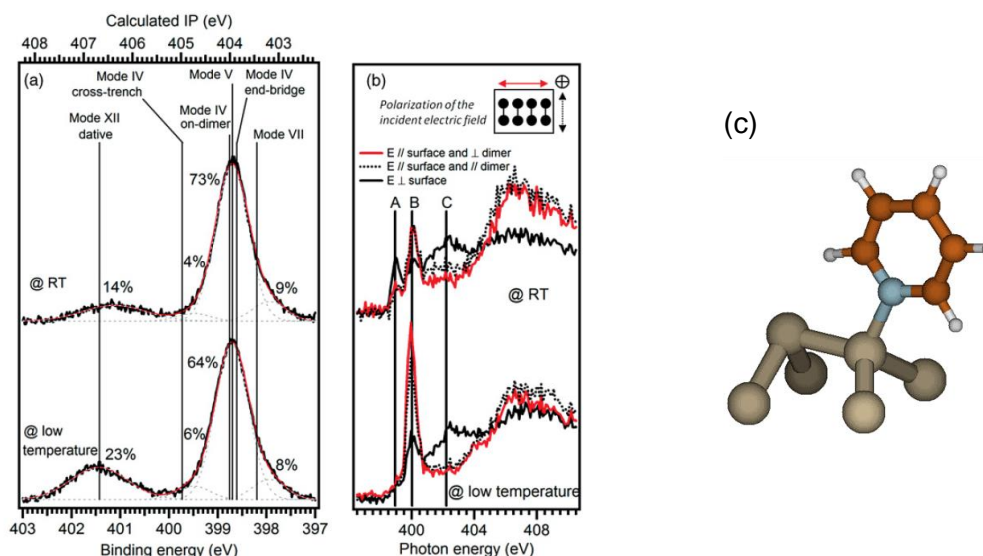


Figure 3 : Spectres (a) XPS N 1s et (b) NEXAFS au seuil N 1s (pour trois orientation de la polarisation du vecteur champ électrique) de la pyridine adsorbée sur Si(100)-2-1 à température ambiante et ~200 K (à saturation de la surface). Les énergies d'ionisation calculées et les énergies de liaison correspondantes (obtenues après soustraction d'un travail de sortie estimé de 5,3 eV) sont indiquées sur les axes supérieur et inférieur, respectivement. (c) Modèle moléculaire de la pyridine adsorbée via une liaison dative sur un dimère de Si(100)-2x1

Au-delà de l'identification des adsorbats, la simulation numérique autorise une description thermodynamique des surfaces. Les énergies d'adsorption de différents modes d'adsorption de la pyridine sur Si(100)-2x1 ont ainsi été calculées (approche DFT en utilisant des conditions aux limites périodiques sur des pavés de Si présentant 8 ou 16 atomes de surface) pour des taux de couverture croissants de la surface. Il a été montré que l'adsorption de la pyridine via une liaison dative est le mode d'adsorption présentant la plus grande énergie d'adsorption à faible taux de couverture (0,125 pyridine par dimère). Néanmoins, les interactions entre adsorbats favorisent l'adsorption selon plusieurs modes de greffage lorsque le taux de couverture augmente en accord avec les résultats expérimentaux.⁸

Enfin, l'expérience montre que l'adsorption via une liaison dative est significativement plus importante à ~200 K qu'à la température ambiante (voir Fig. 3). Cette dépendance en température de l'adsorption peut être expliquée par des considérations thermodynamiques. Il est bien connu que l'aromaticité s'accompagne d'un gain enthalpique considérable ($\Delta H^\circ = -1,7$ eV pour la pyridine), néanmoins elle s'accompagne également d'une réduction de l'entropie du cycle ($\Delta S^\circ = -0,72$ meV K⁻¹ pour la pyridine). Lorsque l'on considère l'équilibre en phase gazeuse entre le cycle aromatique et une forme limite de Kékulé, la contribution entropique est négligeable et l'équilibre largement déplacé vers la formation de l'espèce aromatique. En revanche sur Si(100)-2x1, si l'on considère l'équilibre entre la pyridine liée par

liaison dative (aromatique) et un autre mode de greffage (non aromatique) qui présentent une énergie d'adsorption plus élevée (typiquement 0,1 eV), alors la contribution entropique défavorable de l'aromaticité est significative. On attend alors que l'équilibre soit déplacé dans le sens de la disparition de l'espèce liée par liaison dative pour des températures de l'ordre de 100-200 K, en bon accord avec l'expérience.^{6,8}

Ces résultats concernant la géométrie d'adsorption de la pyridine sur Si(100)-2x1 a abouti à concevoir un interrupteur thermique moléculaire.¹⁰ Le concept proposé est celui d'une molécule présentant deux cycles pyridiniques $\text{NC}_5\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_5\text{H}_5\text{N}$ séparés par une fonction alcyne et connectant deux éléments en silicium (voir Fig. 4). Greffée via des liaisons datives la molécule présente une délocalisation électronique autorisant le transport des électrons entre les contacts (Fig. 4.a). Une élévation de la température favorisant la disparition de l'aromaticité et ainsi le changement de mode d'adsorption (Fig. 4.a) doit aboutir à la rupture de la délocalisation électronique et à une réduction de la conductivité de ce contact moléculaire.

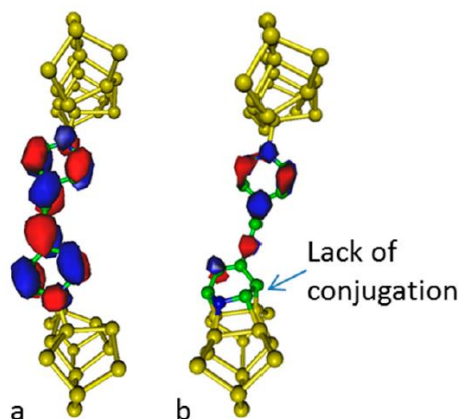


Figure 4 : Jonction Si(100)/ $\text{NC}_5\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_5\text{H}_5\text{N}$ /Si(100) : a) dative-dative et b) dative-tetra- σ .

2.2.2 Mécanismes de formation de monocouches organiques sur Si(100)-2x1

Dans la perspective de maîtriser les propriétés électroniques de surfaces fonctionnalisées par des molécules organiques, il est nécessaire de contrôler la géométrie des adsorbats comme cela a été illustré dans la section précédente. Toutefois, au-delà des adsorbats considérés individuellement, l'obtention de monocouches nécessite de décrire les mécanismes conduisant à ces assemblages moléculaires. L'étude des cinétiques de formation de telles monocouches apparaît comme la démarche naturelle pour accéder expérimentalement à ces mécanismes.

Dans le cas de la surface Si(100)-2x1, les spectroscopies optiques de surface apparaissent comme un outil de choix pour réaliser des mesures de cinétique d'adsorption *in situ* (sous UHV).¹² La reconstruction de la surface (100) du silicium s'accompagne de la formation d'états électroniques de surface. Ces états électroniques sont associés aux liaisons

pendantes des atomes de surface. La chimisorption de molécules organiques entraîne la suppression de ces liaisons pendantes et la modification de la réflectivité de la surface dans le domaine UV-visible. Si les adsorbats considérés ne donnent pas lieu à des phénomènes d'adsorption dans le domaine UV-visible, alors la variation relative de la réflectivité de surface est proportionnelle au seul nombre de dimères de Si accueillant un adsorbat.

La réflectivité différentielle de surface (SRDS) révèle ainsi que la cinétique d'adsorption de l'éthylène sur Si(100)-2x1 présente deux étapes (Fig. 5).¹³ Un premier régime d'adsorption rapide conduit à la saturation alternée d'un dimère sur deux. L'accès aux dimères non occupés restants est alors limité pour des raisons stériques, ce qui explique un second régime d'adsorption beaucoup plus lent mais aboutissant à l'occupation de 100% des dimères de la surface. Des mécanismes d'adsorption multi étapes (ion métallique ou composé organique adsorbés sur métal, semiconducteur ou isolant) ont été décrits dans quatre situations : (i) l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (présentant plusieurs types de sites d'adsorption),¹⁴⁻¹⁷ (ii) la réorganisation de la sub-monocouche,^{18,19} (iii) la formation de multicouches²⁰ et (iv) la diffusion des adsorbats à travers le liquide jusqu'à la surface¹⁶ (dans le cas d'une interface solide/liquide). L'adsorption de l'éthylène sur Si(100)-2x1 en deux étapes est donc particulièrement remarquable car il ne correspond à aucun de ces quatre cas. Ce résultat constitue un cas d'école où la gêne stérique induite par une demi-monocouche réduit de deux ordres de grandeur la vitesse d'adsorption.

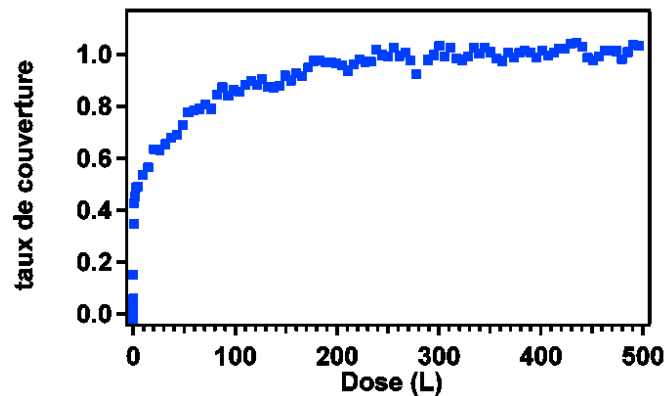


Figure 5 : Suivi cinétique obtenu par SRDS de l'adsorption d'éthylène sur Si(100)-2x1 à T_{amb} . Bas : régime initial d'adsorption, haut : cinétique jusqu'à la saturation de la surface.

2.2.3 Propriétés électroniques de surfaces de Si fonctionnalisées

Dans la microélectronique traditionnelle, les interfaces semiconducteur/isolant, telles que l'interface Si/SiO₂, sont passivées au sens électronique du terme : les liaisons pendantes qui sont autant de pièges pour la recombinaison des porteurs de charges, sont en faible nombre à l'interface. Un des enjeux de l'élaboration de matériaux hybrides pour la microélectronique est le contrôle de ces mêmes propriétés électroniques pour les interfaces inorganique/organique.

La passivation électronique d'interfaces Si/organique a été testée en considérant des couches minces de silicium monocristallin d'épaisseur contrôlée (dans la gamme 90-200 nm) obtenues à partir de wafer de SOI (Silicon On Insulator, Fig. 6.a).²¹ La fonctionnalisation de la face supérieure de la couche mince de Si a été obtenue par hydrosilylation thermique en solution. Il s'agit ici de former une liaison covalente Si-C par réaction d'un alcène sur une surface de silicium préalablement hydrogénée (Si-H). Le choix de l'agent de fonctionnalisation s'est porté sur du 11-chloro-1-undécène (le chlore à l'extrémité de la chaîne alkyle jouant le rôle de marqueur pour des mesures d'XPS). Des mesures de photoluminescence résolues en temps ont permis d'évaluer la vitesse de recombinaison des porteurs libres sur les surfaces fonctionnalisées (Fig. 6.b). Il apparaît que cette dernière n'est que d'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue pour des surfaces passivées industriellement par forming gas montrant la faisabilité de la passivation des surfaces de nano-objets de silicium par fonctionnalisation organique.

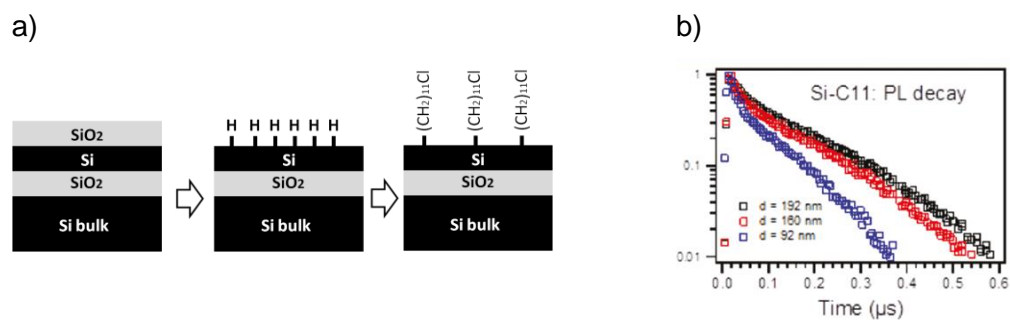


Figure 6 : a) Schéma du principe de fonctionnalisation d'une couche de Si d'épaisseur contrôlée à partir d'un wafer de SOI. b) Décroissance temporelle du signal de photoluminescence d'une couche de Si pour différentes valeurs de son épaisseur (d).

2.3 Matériaux hybrides a-SiC_xN_y(O):H : membranes pour la séparation des gaz

Ce travail correspond aux résultats obtenus sur une thématique que j'ai abordé lors d'un post doc à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM Montpellier) 2010-2012 dans le cadre d'un projet FUI en partenariat avec les entreprises Air Liquide, HEF et CTI. Ce travail a été mené avec V. Rouessac (IEM), A. Julbe (IEM), M. Drobek (IEM), S. Roualdes (IEM) et E. André (LCPME). Ce travail a donné lieu à 4 publications sur la période 2010-2017.

Les matériaux hybrides à base de carbonitride de silicium combinent des propriétés mécaniques et électroniques (haute dureté, faible coefficient de friction, large gap) attractives pour des applications tribologiques ou optoélectroniques. De plus, cette classe de matériaux présente une stabilité (thermique et chimique) qui peut être exploitée pour des applications en conditions agressives. Cela est notamment le cas lors de la séparation de gaz à des température et pression élevées. Les carbonitrides de silicium sont ainsi des candidats crédibles comme matériaux membranaires pour la purification du H₂ issu de la réaction de réformage du méthane ($\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$). Sous forme de couche mince, ils peuvent potentiellement jouer le rôle de tamis moléculaires (transport du seul H₂ de faible diamètre cinétique) stables là où les matériaux à base de silice sont altérés en présence d'eau.²²

2.3.1 Couches minces a-SiC_xN_y(O):H obtenues par PECVD pour la purification de H₂

Les couches minces de carbonitride de silicium amorphe peuvent être obtenues par Physical Vapor Deposition et Chemical Vapor Deposition (CVD). La méthode de dépôt retenue ici est la CVD assistée plasma (Plasma Enhanced CVD, PECVD) qui consiste à générer un plasma froid (excitation par radio-fréquences ou micro-ondes) dans un mélange gazeux d'un (ou plusieurs) précurseur(s) et d'un gaz porteur (e.g. Ar). Les précurseurs activés par le plasma forment alors un dépôt sur le support positionné dans l'enceinte. La nature de la couche mince dépend alors des pressions partielles, de la puissance injectée, de la température du support, ... En particulier, à partir d'un même mélange de gaz (NH₃ / (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ / Ar) le caractère organique/inorganique du matériau peut être ajusté en fonction de la température de dépôt : le profil d'absorbance dans le moyen infrarouge du polymère plasma obtenu à l'ambiante évolue vers celui d'un matériau inorganique à température de dépôt croissante (Fig. 7.a).²³ Une telle couche mince (quelques centaines de nm d'épaisseur) déposée à 300°C sur un support céramique poreux (Fig. 7.b) présente une stabilité thermique appréciable vis-à-vis de ses propriétés de transport de gaz. Le dépôt PE-CVD ferme la porosité du support (réduction de la perméance π à He et N₂) et permet un transport thermiquement activé de l'hélium (Fig. 7.c) conduisant à une sélectivité idéale $\text{He}/\text{N}_2 = \pi(\text{He})/\pi(\text{N}_2)$ supérieure à 50 à 300°C.

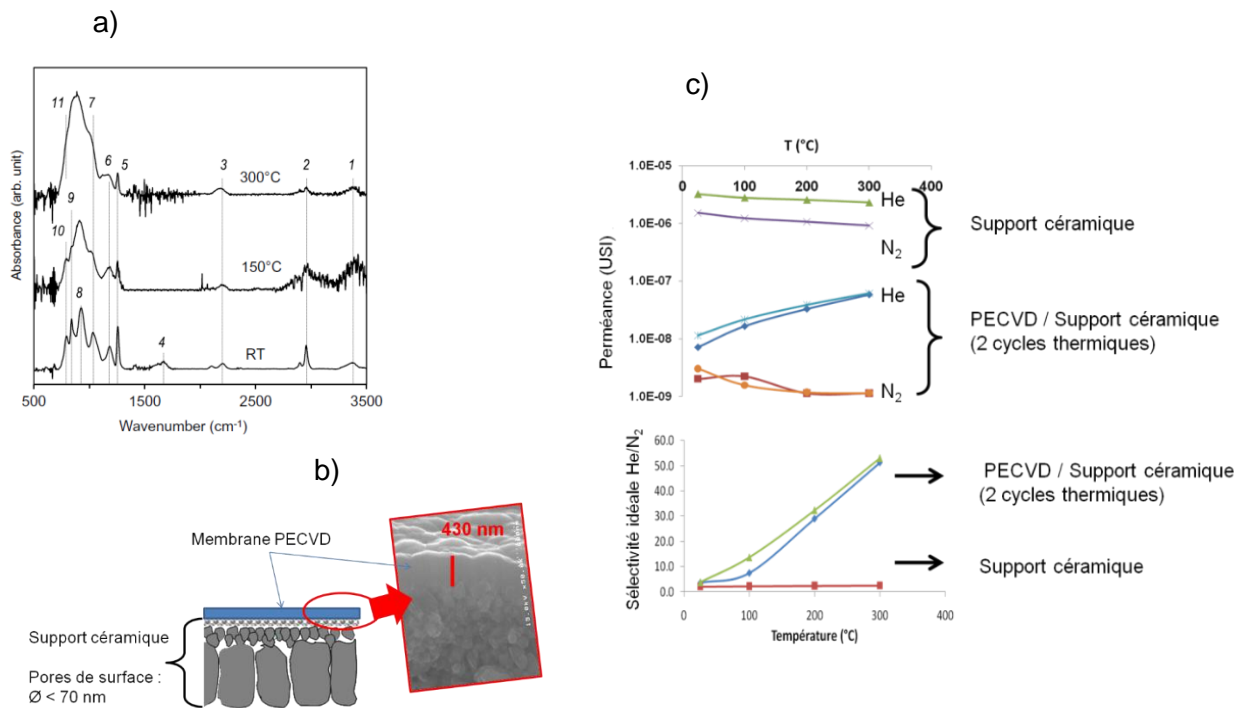


Figure 7 : a) Spectres FTIR de dépôts PECVD (50 kHz) à RT, 150°C et 300°C à partir d'un même mélange de gaz (NH₃ / (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ / Ar). b) Schéma et image MEB d'une membrane PECVD SiC_xN_y(O):H déposée sur support céramique poreux. c) Perméance (He et N₂) et sélectivité idéale He/N₂ en fonction de la température pour une membrane PECVD SiC_xN_y(O):H déposée sur support céramique poreux et pour le support seul.

2.3.2 a-SiC_xN_y(O):H : liens composition/structure/propriété de transport de gaz

La PECVD est une technique versatile de dépôt de couches minces néanmoins son emploi pour l'élaboration de matériaux reste empirique. Les liens entre conditions de synthèse et structure du matériau obtenu mais aussi les liens entre structure et propriétés restent largement à rationaliser, notamment pour les matériaux a-SiC_xN_y(O):H. Dans cette perspective, j'ai proposé de faire le lien entre composition et propriétés de transport de gaz via des modèles moléculaires.²⁴ Il s'agit : i) d'établir le modèle moléculaire du matériau à partir de sa composition (éléments, fonctions chimiques) évaluée par des méthodes physico chimiques (XPS, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et réflectivité des rayons X) et ii) de corrélérer les propriétés de transport de gaz de diamètre cinétique croissant à la porosité du modèle. Cette démarche a été appliquée à deux matériaux a-SiC_xN_y(O):H PECVD présentant un fort contraste du point de vue de leurs perméances à l'He et de leurs sélectivités idéales He/N₂ (85 vs 15 à 150°C). Le modèle moléculaire du matériau le plus perméable et le plus sélectif (Fig. 8) indique que sa porosité est susceptible d'accueillir des atomes d'He mais pas des molécules de N₂ de volume supérieur. Ceci autorise le transport de l'He mais pas celui

du N₂. Inversement, la porosité du second matériau ne peut accueillir ni He ni N₂ en cohérence avec ses faibles performances pour le transport de gaz.

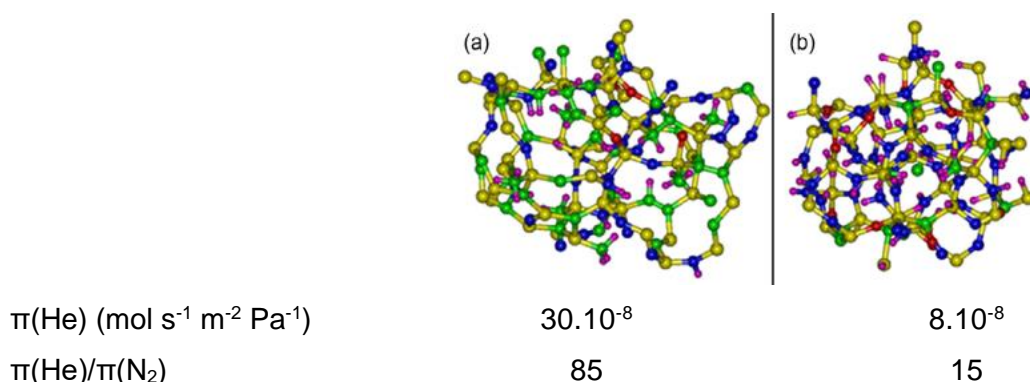


Figure 8 : Perméance He et sélectivité idéale He/N₂ à 150°C de deux matériaux SiC_xN_y(O):H et leurs modèles moléculaires respectifs (Si : jaune ; C : vert ; N : bleu ; O : rouge ; H : rose)

2.3.3 Stabilité de matériaux hybrides PECVD a-SiC_xN_y(O):H

L'utilisation de a-SiC_xN_y(O):H comme matériau membranaire pour la purification du H₂ issu du réformage du méthane nécessite une stabilité thermique et chimique (voir ci-dessus). Des tests préliminaires en conditions hydrothermales indiquant une dégradation du matériau, sa stabilité en conditions ambiantes a été abordée.²⁵ Le suivi du vieillissement par FTIR montre qu'une élévation de la température de dépôt (500 K vs 300 K) favorise la stabilité du matériau, toute chose étant égale par ailleurs. En dépit d'une adsorption d'eau comparable au cours du vieillissement (accroissement de la bande à 3200-3500 cm⁻¹), le matériau obtenu à 500 K ne présente pas, contrairement à celui obtenu à 300 K, d'évolution de son spectre FTIR dans la région 1040 cm⁻¹ caractéristique des liaisons Si-O. Cette observation suggère une moindre sensibilité à l'oxydation du Si. Bien que significative, l'évolution de la bande centrée vers 2180 cm⁻¹ est également moindre pour le dépôt à haute température. Cette bande, due aux modes d'élongation Si-H ou C≡N selon la littérature, apparaissant comme un marqueur du vieillissement du matériaux des simulations numériques ont été menées pour lever l'ambiguïté sur son attribution.²⁶ Les calculs DFT (B3LYP / 6-311++G(3df,3pd)) confirment son attribution aux modes d'élongation Si-H et plus particulièrement pour une hybridation sp² du Si. La liaison X=Si_{sp²}H (X : Si, C, N) pouvant être le siège d'une addition, ces résultats suggèrent qu'une cause du vieillissement des matériaux SiC_xN_y(O):H est associée à la présence de Si_{sp²}. Il apparait donc qu'une piste pour accroître la stabilité du matériau est de réduire sa teneur en Si_{sp²}.

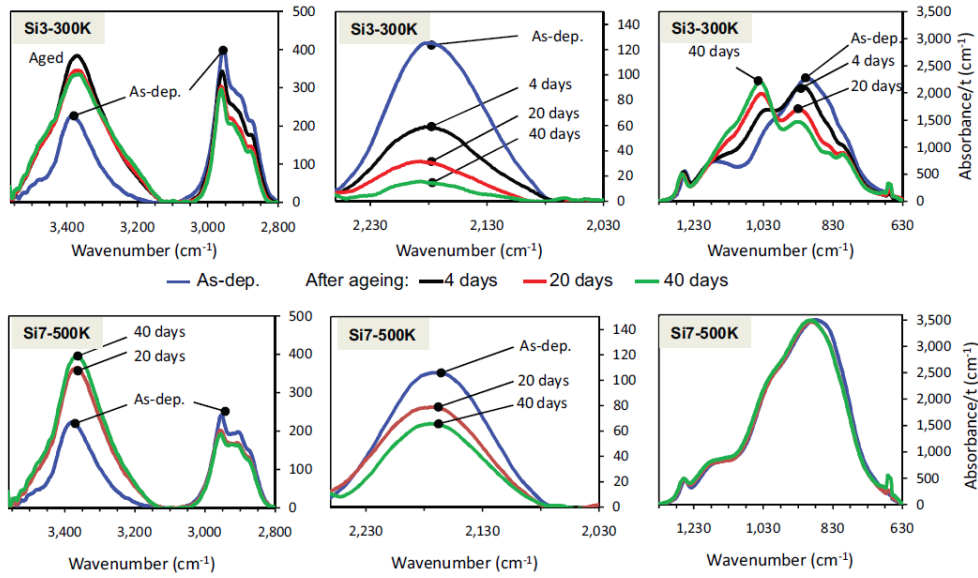


Figure 9 : Suivi par FTIR du vieillissement de couches minces PECVD a-SiC_xN_y(O):H déposées à 300 K (haut) et 500 K (bas) toute chose étant égale par ailleurs.

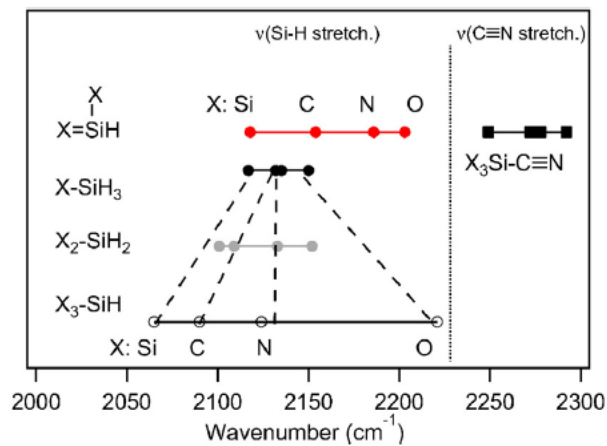


Figure 10 : Positions des modes d'élongation Si-H et C≡N calculées par DFT (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) pour différents environnements chimiques (symboles).

2.4 Oxydes lamellaires : élaboration, hydratation, réactivité

Ce travail sur les HDL et la birnessite a été mené au sein LCPME en collaboration avec E. André, D. Cornu, A. Di Bitetto, F. Humbert et C. Carteret. Il s'agit pour partie de travaux réalisés dans le cadre de la thèse d'H. Boumaiza dirigée par C. Ruby (LCPME) et L. Bergaoui (INSAT, Tunis) que j'ai co-encadrée dans le cadre d'une Autorisation à Co-diriger une thèse. A. Doggaz a également contribué à ces travaux au cours d'un ATER au LCPME. Les caractérisations DRX ont été réalisées avec l'aide précieuse de G. Medjahdi (IJL, Université de Lorraine) et Pierrick Durand (CRM2, Université de Lorraine). Les caractérisations par XPS et NAP-XPS ont été réalisées en collaboration avec A. Renard (LCPME), A. Boucly (LCPMR, Sorbonne Université), F. Bournel (LCPMR, Sorbonne Université), J.-J. Gallet (LCPMR, Sorbonne Université) et F. Rochet (LCPMR, Sorbonne Université). Ce travail a donné lieu à 6 publications sur la période 2017-2023.

Les matériaux lamellaires sont particulièrement attractifs pour un physico-chimiste des surfaces attendu qu'au-delà de la surface externe développée par ces solides (souvent sous forme divisée) leur microstructure leur confère une surface d'échange démultipliée. Les propriétés qui en résultent sont par ailleurs porteuses de nombreuses applications pour la catalyse,^{27,28} la santé,^{29,30} l'environnement,^{31,32} etc.

Parmi les oxydes lamellaires on distingue les argiles cationiques et les argiles anioniques qui présentent des feuillets d'oxydes dont la charge électrique est respectivement compensée par des cations ou des anions hydratés. La mobilité de ces ions dépend de l'état d'hydratation des matériaux qui, en contact avec une phase aqueuse, sont alors susceptibles d'échanges ioniques. Des propriétés de rétention/relargage de principes actifs/polluants en découlent. En particulier, ces matériaux jouent un rôle central dans le contrôle de la teneur en eau et de la chimie des sols. Ces capacités d'échanges peuvent également être mises à profit pour réaliser des hybrides en internalisant des espèces organiques.

Les exemples présentés dans la suite de ce document portent, d'une part, sur l'hydratation d'argile anionique (un HDL) avec une attention particulière portée à l'évolution de la structure électronique des matériaux pour des teneurs croissantes en eau. D'autre part, la réactivité de la birnessite vis-à-vis des espèces NH_4^+ et Fe^{2+} est discutée avec l'objectif de questionner le rôle de cet oxyde de manganèse dans les cycles biogéochimiques de l'azote et du fer.

N.B : Dans ses recommandations, l'IUPAC précise que les pores d'un matériau peuvent être dus à : an inherent feature of particular crystalline structures, e.g. zeolites and some clay minerals². Interlayer porosity renvoie ainsi la porosité interne des argiles.³³⁻

³⁵ *Bien que plus communément désignés comme lamellaires, birnessite et HDL sont également des matériaux poreux, en cohérence avec le titre du présent manuscrit.*

2.4.1 Hydratation d'HDL et évolution de sa structure électronique

Les propriétés des argiles dépendant de leur teneur en eau, de nombreux travaux fondamentaux ont ainsi visé à décrire les phénomènes associés à leur hydratation. Néanmoins, si leurs propriétés, et notamment leur réactivité, découlent de la structure électronique du matériau celle-ci n'a pas pu être explorée en fonction de l'hydratation. En effet, la photoémission qui est la méthode reine pour ce type d'études a longtemps été limitée à la caractérisation de systèmes sous ultra vide. Les développements expérimentaux réalisés depuis deux décennies autorisent l'analyse d'échantillons sous une pression de quelques mbar (la diffusion des photoélectrons par la phase gaz est limitée par un pompage différentiel maintenant l'analyseur sous ultravide). Les caractérisations par NAP-XPS de la structure électronique d'HDL qui sont présentées ci-dessous sont ainsi les premières qui concernent ces matériaux.

Les HDL constituent une classe de matériaux synthétiques et naturels formés de feuillets brucitiques eux même composés d'octaèdres d'hydroxydes de cations di (M^{II} : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ...) et tri-valent (M^{III} : Al^{3+} , Fe^{3+} ...). La charge électrique positive des feuillets due aux cations trivalents est compensée par des anions hydratés (A^{n-} : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...). De grande flexibilité de composition, les HDL ont pour formule générale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}, y H_2O]$ avec une densité de charge (x) dans l'intervalle 0.20-0.33 pour la plupart des couples cationiques.

Emblématique de cette classe de matériaux, l'HDL $[Mg_2Al(OH)_6]^+[Cl^-, y H_2O]$ (noté MgAl-Cl-HDL) a été considéré du point de vue de son hydratation. Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) indiquent un gonflement des feuillets avec l'hydratation, la distance interfoliaire passant de 7,44 Å sous vide secondaire à 7,69 Å en condition ambiante (humidité relative (RH) ~ 30 %). Ces valeurs sont en cohérence avec les distances interfoliaires calculées par DFT de 7,37 Å et 7,64 Å pour l'HDL déshydraté et présence d'une molécule d'eau par chlorure (Fig. 11).

Des mesures de NAP-XPS au seuil Mg 2p et O 2s permettent de suivre l'évolution du rapport atomique O/Mg dans MgAl-Cl-HDL pour des RH croissantes dans l'intervalle 0,000 et 0,044. Le choix deux pics de photoémission proches en énergie cinétique permet de s'affranchir des effets de diffusion des photoélectrons par la phase gaz (lors de leur trajet entre la surface de l'HDL et l'entrée de l'analyseur). L'accroissement du rapport O/Mg avec RH est attribué à l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire. Le bon accord quantitatif de ces données avec celles obtenues par adsorption volumétrique d'eau valide l'utilisation du NAP-XPS pour établir des isothermes d'adsorption.

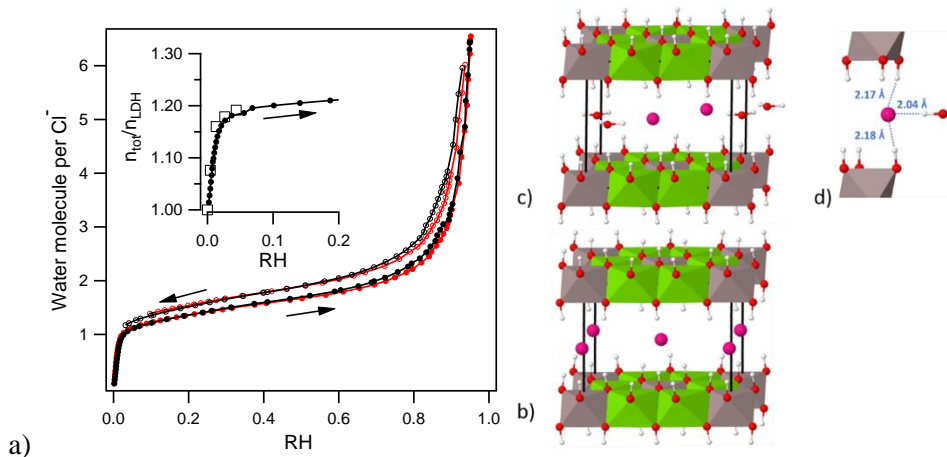


Figure 11 : a) Isotherme (298 K) d'adsorption (symbole plein)/désorption (symbole vide) d'eau pour MgAl-Cl-HDL avant (noir) ou après (rouge) traitement thermique (100°C). Encart : n_{tot}/n_{HDL} vs RH obtenu par des mesures volumétriques (cercles) ou NAP-XPS (carrés) avec n_{tot} et n_{HDL} la quantité d'oxygène pour MgAl-Cl-HDL hydraté et déshydraté, respectivement. Structure de MgAl-Cl-HDL : b) déshydraté et c-d) avec une molécule d'eau par chlorure (calculs DFT : code périodique CRYSTAL14, base gaussienne 3 ζ , fonctionnelle B3LYP-D*).

La bande de valence de MgAl-Cl-HDL sous UHV est dominée par une composante à basse énergie de liaison (4,2 eV) attribuée aux orbitales Cl 3p des chlorures quand le massif à plus haute énergie de liaison correspond aux orbitales O 2p (Fig. 12). Le poids de ce dernier tend à croître avec RH et la prise d'eau du matériau alors que la composante Cl 3p est légèrement déplacée vers les hautes énergies de liaison (4,5 eV à $RH=0,044$). Ces évolutions sont en accord avec l'évaluation par DFT de la densité d'états qui prévoit la formation de liaisons hydrogène entre le chlorure et l'eau. L'environnement asymétrique du chlorure dans l'espace interfolaire conduisant alors à la levée de dégénérescence des orbitales Cl 3p. Si les effets de l'hydratation sont sensibles sur les niveaux de valence des chlorures, ils n'ont en revanche que peu d'impact sur les niveaux de cœur Cl 2p.

Lorsque l'HDL est exposé à une forte RH (0,7), les mesures de NAP-XPS mettent en évidence une surface dépourvue d'aluminium mais contenant de l'oxygène (eau) et des espèces du magnésium et du chlore. Le ratio atomique O:Mg:Cl (21:1:0,6) déterminé expérimentalement est aussi celui d'une région du diagramme ternaire MgO-MgCl₂-H₂O où est attendu un hydrogel de Mg²⁺ et Cl⁻. Il apparaît qu'à forte RH une fraction du magnésium de l'HDL s'hydrate pour former un film aqueux à la surface de l'HDL. Ce film masque alors toute contribution provenant de l'aluminium sous-jacent du fait du faible libre parcours moyen inélastique des électrons en phase condensée (quelques nm). Ce résultat est à mettre en regard du comportement des HDL MgAl en solution (pH ~7) qui relarguent des ions Mg²⁺ alors que la formation d'hydroxyde d'aluminium passive la surface des cristallites d'HDL et limite la solubilisation des ions divalents.³⁶ Cette observation jette un jour nouveau sur la description des surfaces d'HDL à forte RH . Elle devra être prise en compte dans les futures études portant sur les propriétés de séquestration/relargage de polluants/principes actifs ou les propriétés

antimicrobiennes des HDL, en particulier lorsque des interactions de contact entre microorganisme et HDL interviennent.

Enfin, une attention particulière doit être donnée aux effets de radiolyse susceptibles de se produire au cours de mesures de NAP-XPS. L'irradiation X de MgAl-Cl-HDL sous forte *RH* s'accompagne de la formation d'espèces oxydées du chlore (HClO/ClO^-). Cet effet apparaît plus marqué pour des mesures réalisées avec des photons de 420 eV que pour celles réalisées avec des photons de 1000 eV. Les mécanismes conduisant à l'oxydation des chlorures n'ont toutefois pas été clairement identifiés. Une étude explorant systématiquement le rôle de l'énergie des photons, du flux de photon et des durées d'irradiation apparaît nécessaire.

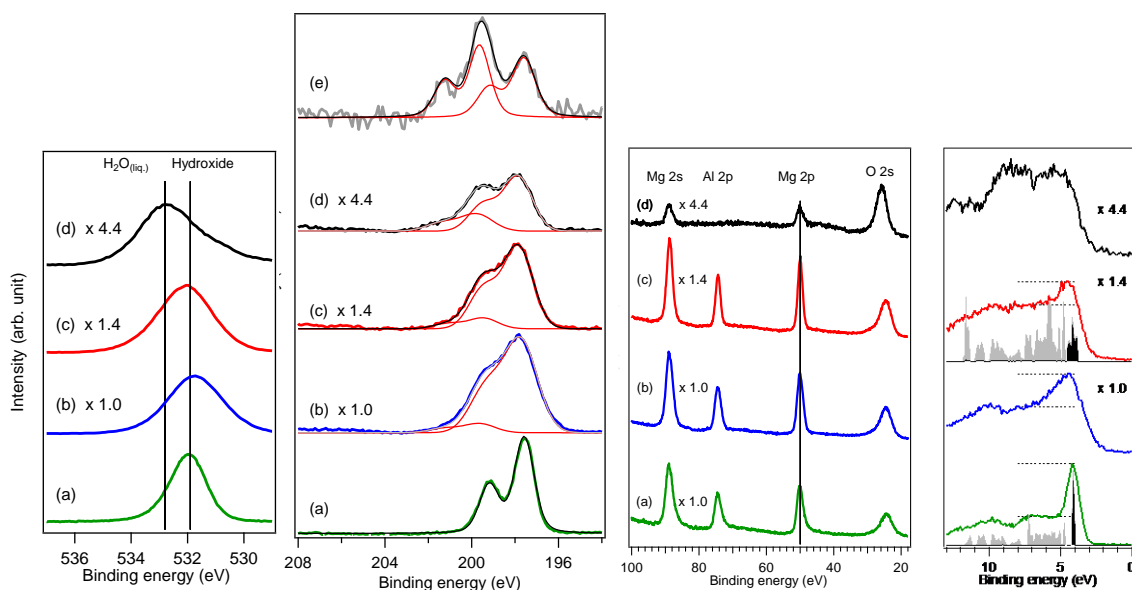


Figure 12 : Spectres NAP-XPS de MgAl-Cl-HDL pour *RH* croissantes (*RH* = 0,000 (vert, $h\nu = 1100$ eV/1487 eV) ; 0,004 (bleu, $h\nu = 1100$ eV) ; 0,044 (rouge, $h\nu = 1100$ eV) ; 0,7 (noir, $h\nu = 1100$ eV) ; gris, $h\nu = 420$ eV). Dans la région de la bande de valence, les spectres de photoémission sont présentés en regard des densités d'états calculées pour les matériaux déshydraté et hydraté (une molécule d'eau par chlorure). Calculs DFT : code périodique CRYSTAL14, base gaussienne 3 ζ , fonctionnelle B3LYP-D* ; densité d'états totale en gris et du chlore en noir.

2.4.2 Elaboration et réactivité de la birnessite vis-à-vis de H⁺, NH₄⁺ et Fe²⁺

Le manganèse est le 10^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre et ses oxydes/hydroxydes constituent plus d'une trentaine de minéraux³⁷ parmi lesquels la birnessite est un des plus abondants. Il s'agit d'une argile dont les feuillets de charge électrique positive sont constitués d'octaèdres MnO₆ séparés par des cations (M : Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺) hydratés. Elle a pour formule générale M_xMnO₂, y H₂O.³⁸ Cet oxyde mixte Mn^{III}/Mn^{IV}(Mn^{II}) présente plusieurs analogues cristallographiques et une large flexibilité de composition. Ce phylomanganate est présent au niveau des sols, des sédiments, des nodules de manganèse du plancher océanique ou des vernis du désert où il prend la forme de fines particules peu cristallisées. Ses propriétés redox et sa capacité d'échange cationique élevée en font un composé réactif de l'environnement.

2.4.2.1 Elaboration de la birnessite

La birnessite est un minéral qui peut aisément être synthétisée en laboratoire, mais son obtention sous forme d'une phase pure est délicate. Plusieurs voies de synthèses de ce composé présentent des inconvénients de mise œuvre (consommation élevée d'O₂, durée de synthèse, mise en œuvre de solution acide et oxydante à ébullition). La méthode la plus souvent retenue est donc une méthode de chimie douce consistant à faire réagir Mn²⁺ et MnO₄⁻ dans un milieu alcalin aéré.³⁹ Néanmoins, les protocoles proposés dans la littérature divergent quant à l'ordre de mélange des réactifs, les durées d'ajout ou la température de synthèse. De plus, le degré d'oxydation moyen de la birnessite étant supérieur à celui du mélange initial de Mn, il apparaît que le dioxygène ambiant participe à l'oxydation du Mn²⁺. Une étude systématique des paramètres de synthèse a été réalisée pour la synthèse de birnessites sodiques et potassiques. La synthèse où la solution alcaline (NaOH ou KOH) est ajoutée au mélange MnCl₂/NaMnO₄ (ou MnCl₂/KMnO₄) conduit à la formation de birnessite et à l'absence de produit secondaire (Mn₃O₄ ou MnOOH) détectable par des mesures de DRX (Fig. 13.a) ou de FTIR. Il apparaît que l'ajout final d'hydroxyde favorise la précipitation de Mn(OH)₂ et son oxydation rapide (par MnO₄⁻ et O₂) en birnessite alors même que ces conditions limitent la formation de Mn₃O₄ (Fig. 13.b). Cette synthèse mène à la formation de birnessite sodique triclinique de formule [Mn^{III}_{0.35}Mn^{IV}_{0.65}O₂][Na⁺_{0.35}; 0,7 H₂O].

La structure électronique des produits obtenus dépend du mode de préparation : la formation d'hausmannite (Mn₃O₄ = Mn^{II}Mn^{III}₂O₄) identifiée comme phase minoritaire par DRX est corrélée à la présence d'une composante Mn^{II} dans les spectres XPS Mn 2p_{3/2} (Fig 14). Par ailleurs, la proportion Mn^{III}:Mn^{IV} 0,35:0,65 mesurée par dosage de la birnessite sodique (préparée par ajout final de solution alcaline) est supérieure à celle déterminée par XPS 0,57:0,43 suggérant que la surface des agrégats de cristallites ont un degré moyen d'oxydation moindre que celui du matériau pris dans son ensemble.

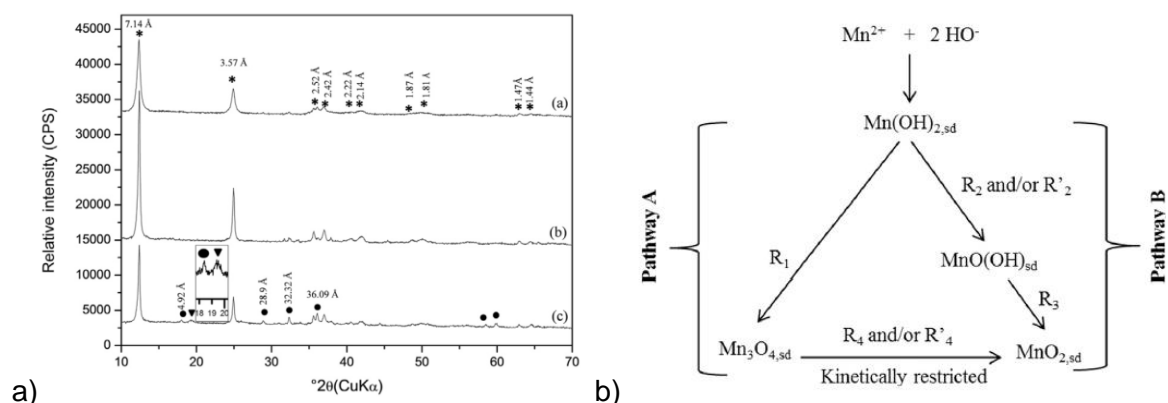


Figure 13 : Diffractogrammes de birnessites sodiques préparées par ajout final a) du réducteur (Mn^{2+}), b) de la solution alcaline et c) de l'oxydant (MnO_4^-). *birnessite, •hausmannite et ▼ feiticnechtite. d) Mécanisme de formation de la birnessite et de l'hausmannite.

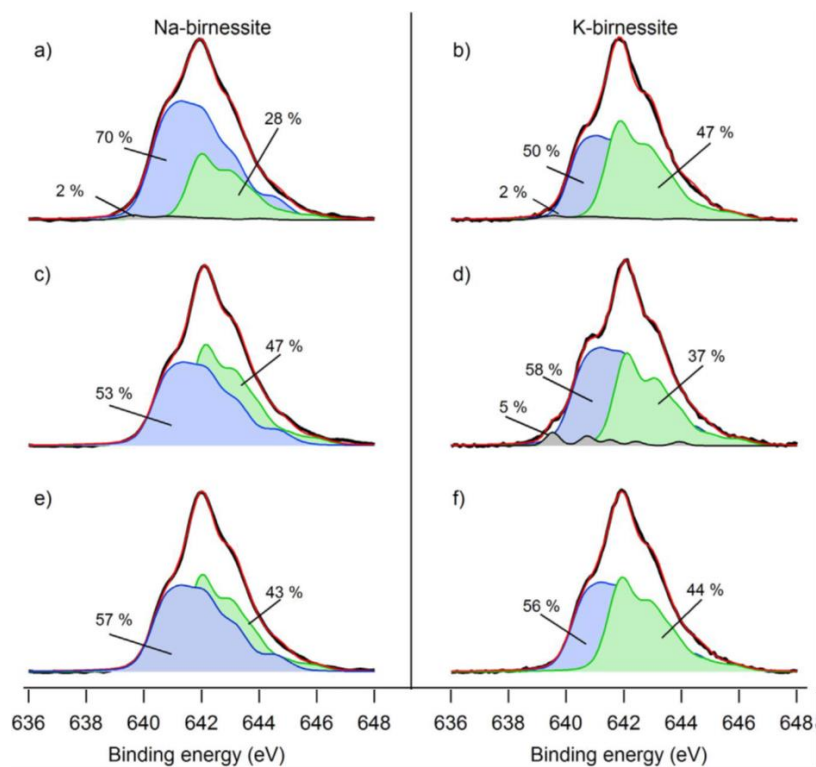


Figure 14 : Spectres XPS Mn $2p_{3/2}$ (noir) de birnessites sodiques et potassiques préparées par ajout final a-b) de l'oxydant (MnO_4^-), c-d) du réducteur (Mn^{2+}) et e-f) de la solution alcaline. L'ajustement (rouge) des spectres a été réalisé à l'aide de multiplets : Mn^{II} (gris), Mn^{III} (bleu) et Mn^{IV} (vert).

2.4.2.2 Réactivité de la birnessite sodique vis-à-vis de H⁺

La transformation de la birnessite sodique en milieu acide permet d'illustrer la flexibilité de composition et de structure cristallographique de ce minéral. Maintenu pendant 24 h à pH acide (3,5), la birnessite sodique triclinique $[\text{Mn}^{\text{III}}_{0.35}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.65}\text{O}_2][\text{Na}^{+}_{0.35}, 0.7 \text{ H}_2\text{O}]$ subit une conversion en birnessite hexagonale (Fig. 15). Cette transformation s'accompagne d'une modification de sa composition avec l'élimination des Na⁺ interfoliaires confirmée par XPS (Fig. 16). Par ailleurs, la littérature indique que cette conversion s'accompagne d'une dismutation des Mn^{III} en Mn^{IV} et Mn^{II} (ces derniers étant éliminés du solide par solubilisation sous forme de Mn^{2+aq}). La charge négative des feuillets résulte alors de la présence de lacunes de Mn compensée par des H⁺ dans l'interfoliaire. Nos analyses XPS aux seuils Mn 2p et Mn 3p confirment en partie seulement cette description (Fig. 17). Il apparaît effectivement que le nombre d'oxydation moyen du Mn tend à augmenter (de 3,45 à 3,60) mais, contrairement aux descriptions précédentes, les surfaces de birnessite présentent une teneur en Mn^{III} et Mn^{II} suggérant une ré-adsorption de Mn^{2+aq} depuis la solution sur le solide.

Ce travail de caractérisation systématique des birnessites sodique triclinique et hexagonale a abouti à un ensemble de diffractogrammes et de spectres FTIR, Raman, RMN et XPS de référence mis à la disposition de la communauté travaillant sur les composés lamellaires.⁴⁰

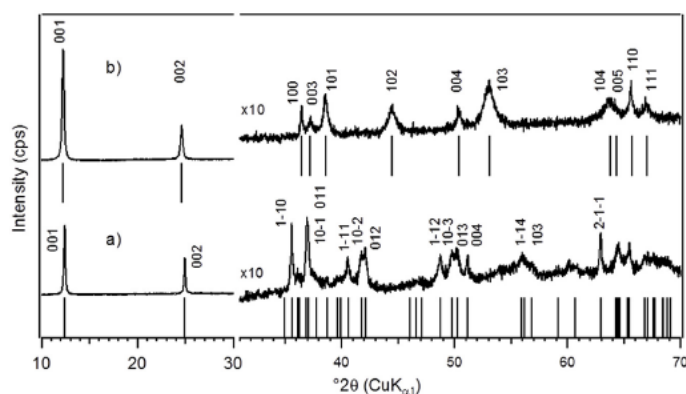


Figure 15 : Diffractogrammes de birnessite (a) sodique triclinique et (b) hexagonale.

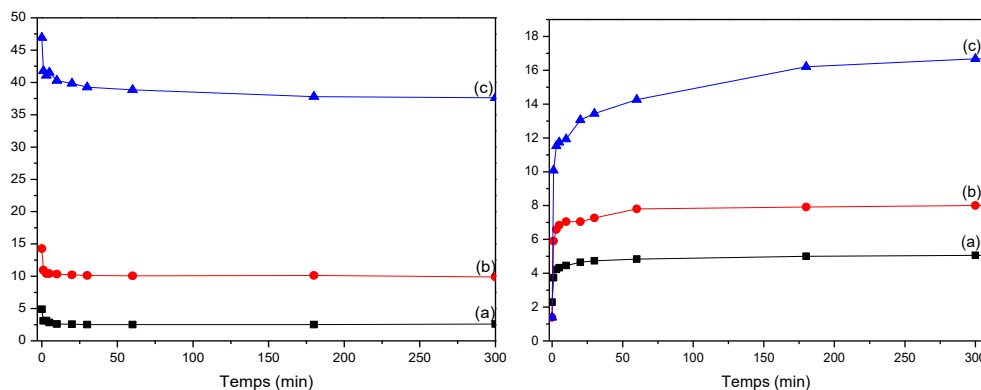


Figure 16 : Evolution de solutions de NH₄⁺ en contact avec de la birnessite sodique : droite [NH₄⁺] et gauche [Na⁺] pour des concentrations initiales en NH₄⁺ de (a) 5, (b) 15 et (c) 50 mM ([Na-bir] = 6 g L⁻¹ ; pH = 8,0 ; T = 25 °C).

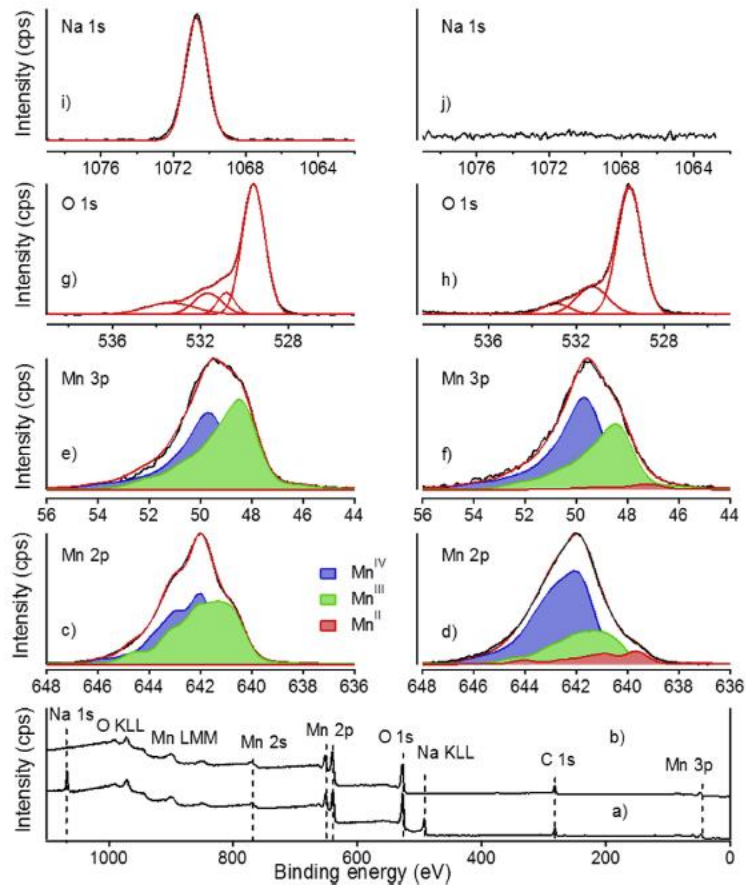
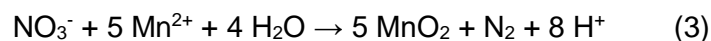
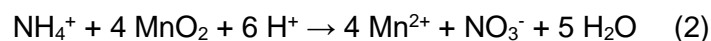
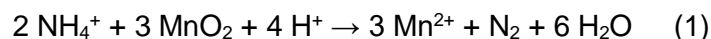


Figure 17 : Spectres XPS de birnessites (a, c, e,g, i) triclinique sodique et (b, f, h, j) hexagonale.

2.4.2.3 Réactivité de la birnessite sodique vis-à-vis de NH_4^+

Dans le cycle biogéochimique de l'azote (Fig. 18), les processus biotiques de nitrification-dénitrification ou d'oxydation anaérobie de l'ammonium (anammox) dominent la conversion de l'azote lié en diazote. Des processus abiotiques sont toutefois suspectés d'intervenir et pourraient expliquer le déficit d'ammonium dans des sédiments marins riches en oxyde de manganèse. Luther et al.⁴¹ ont suggéré que deux mécanismes pourraient être impliqués : l'oxydation de l'azote organique/ NH_4^+ par des oxydes de Mn^{IV} en i) N_2 selon l'équation 1 ou en ii) NO_3^- selon l'équation 2 (suivi d'une dénitrification selon l'équation 3). Ce cycle catalytique devrait alors affecter le cycle marin de l'azote.



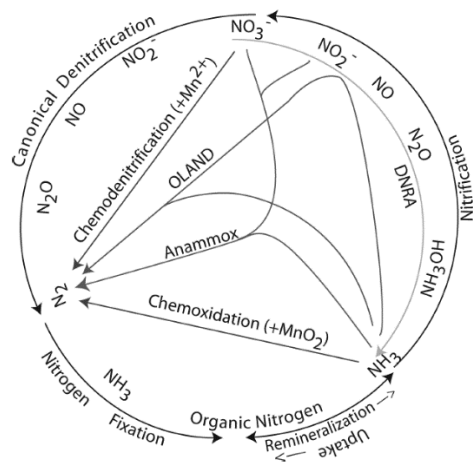


Figure 18 : Cycle biogéochimique de l'azote d'après ⁴²

La birnessite sodique en contact avec une solution de NH_4^+ donne lieu à une réaction d'échange conduisant la diminution de la concentration en NH_4^+ et à l'augmentation de celle en Na^+ à une échelle de temps de quelques minutes à quelques heures. Cette réaction n'est cependant pas une simple réaction d'échange comme l'indique des traces de NO_3^- et NO_2^- observées en solution. De plus, l'analyse XPS des échantillons après échange met en évidence deux environnements de l'azote (Fig. 19). Le premier correspond à de l'ammonium en interaction électrostatique avec les feuillettes (401,0 eV) et le second à une espèce (399,0 eV) de l'ammoniac adsorbée sur un site de type $\text{Mn}^{+\delta}$ ($2 < \delta < 3$). Cette dernière espèce suggère une réaction de NH_4^+ avec le solide.

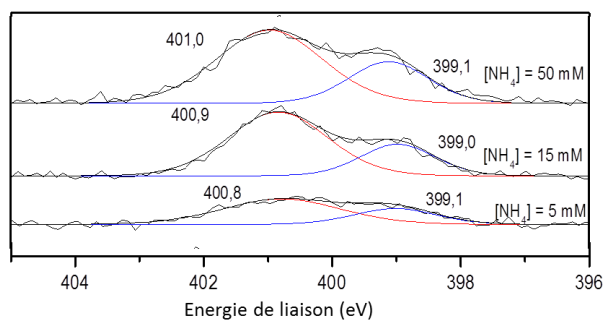


Figure 19 : Spectres XPS au seuil N 1s de la birnessite triclinique après réaction avec NH_4^+ ($[\text{Na-bir}] = 6 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 8,0$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; temps de contact 24 h).

2.4.2.4 Réactivité de la birnessite sodique vis-à-vis de Fe^{II} en conditions alcalines

Les propriétés oxydantes de la birnessite vis-à-vis des molécules organiques⁴³ ou des ions métalliques (e.g. As(III), Cr(III)^{44,45}) en font une espèce réactive de l'environnement. Son implication dans le cycle biogéochimique du fer a également été étudiée au travers de sa réactivité en milieu acide vis-à-vis de Fe²⁺_{aq} ou des minéraux contenant du Fe^{II}. Les conditions de pH et d'aération du milieu autorisent ou non la précipitation du Fe^{III} et la ré-oxydation des espèces réduites du Mn. Elles influent *in fine* sur la nature des oxydes de Fe obtenus.⁴⁶⁻⁴⁸ Notre attention s'est portée sur la réactivité entre la birnessite triclinique et les espèces du Fe^{II} (Fe(OH)₂ ; Fe²⁺_{aq}) en milieu alcalin qui ont donné lieu à peu d'études.

L'oxydation en milieu aéré d'une suspension de Fe(OH)₂ (ratio (R) Fe^{II}/OH⁻ égal à 0,5), conduit essentiellement à la formation de magnétite (voir Fig. 20). La présence de birnessite n'altère pas l'évolution du potentiel de la suspension, imposé par l'équilibre entre Fe(OH)₂ et la magnétite (voir Fig. 21). L'analyse par diffraction des rayons X des produits finaux ne permet pas de mettre en évidence d'autres phases que la magnétite et la birnessite. La birnessite ne participe donc pas à l'oxydation du solide Fe(OH)₂ qui intervient ici par la seule action de l'oxygène dissout.

Aérer une suspension de {Fe(OH)₂ ; Fe²⁺_{aq}, R = 0,6} conduit, dans une première, à la formation de rouille verte comme attestée par le diffractogramme du produit obtenu au terme du premier plateau de potentiel (voir Fig. 20). La formation de rouille verte qui est un hydroxyde double lamellaire Fe^{II/III} de formule [Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_x(OH)₂]^{x+}[Aⁿ⁻_{x/n}.yH₂O]^{x-} où Aⁿ⁻ est un anion et où x varie entre ~0,25 and 0,33.⁴⁹ L'ajout de birnessite dans le milieu hâte la formation de rouille verte comme produit intermédiaire d'oxydation (voir Fig. 21). En présence ou non de birnessite, la magnétite est la phase majoritairement obtenue comme produit final d'oxydation (voir Fig. 20). La modification des paramètres de maille aussi bien de la rouille verte (produit intermédiaire) que de la magnétite (produit final) lors de l'ajout de birnessite dans le milieu est compatible avec un dopage au Mn de ces produits. La caractérisation des produits finaux par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe est en accord avec cette analyse (Fig. 22). Elle indique en particulier que la spinelle dopée au Mn obtenue présente un comportement superparamagnétique cohérent avec la diminution de la taille des cristallites obtenues et de l'affaiblissement des interactions Fe-Fe au sein du solide. Enfin, en milieu désaéré, l'oxydation par la seule birnessite d'une suspension {Fe(OH)₂ ; Fe²⁺_{aq}, R = 0,6} conduit également à la formation de rouille verte. Ces résultats suggèrent que les réactions redox entre les espèces du Mn et du Fe puissent conduire à la formation de rouille verte dans les sols hydromorphes.

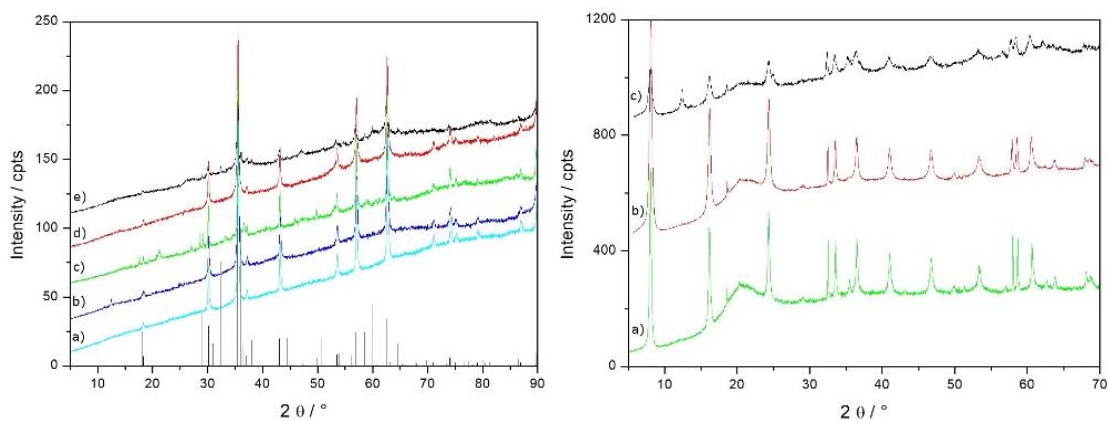


Figure 20 : Diffractogrammes des produits d'oxydation finaux (à gauche) et intermédiaires (au terme du premier plateau de potentiel [voir Fig. 21], à droite) de suspensions $\{\text{Fe}(\text{OH})_2 ; \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}\}$ aérées. $R = 0,5$ avec $[\text{Bir}] = 0 \text{ g L}^{-1}$ (cyan) ou 5 g L^{-1} (bleu) ; $R = 0,6$ avec $[\text{Bir}] = 0 \text{ g L}^{-1}$ (vert), 2 g L^{-1} (rouge) et 5 g L^{-1} (noir). Lignes verticales : magnétite (noir, ICSD: 01-075-0033) et hausmannite (gris, ICSD: 01-089-4837).

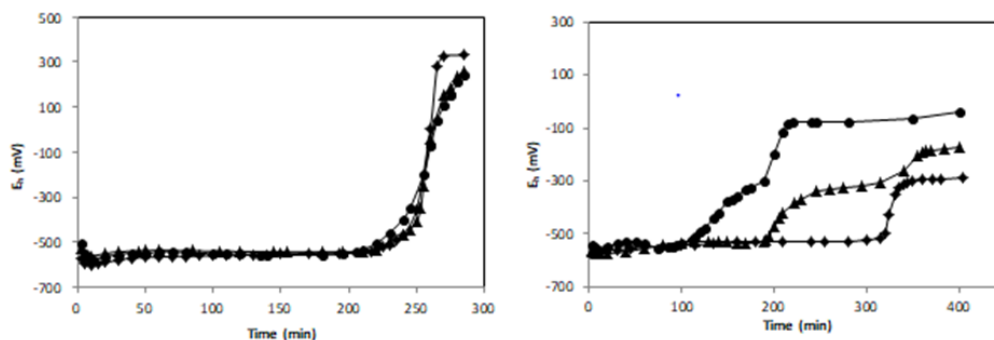


Figure 21 : Evolution du potentiel redox (ESH) de suspensions $\{\text{Fe}(\text{OH})_2 ; \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}\}$ aérées avec $R = 0,5$ (à gauche) ou $0,6$ (à droite) ($[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ M}$). Losanges, triangles et cercles correspondent à $[\text{Bir}] = 0, 2$ et 5 g L^{-1} , respectivement.

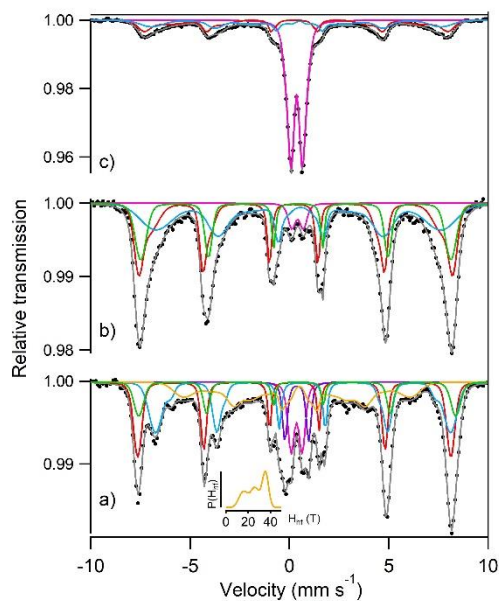


Figure 22 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe des produits d'oxydation finaux de suspensions aérées $\{\text{Fe}(\text{OH})_2 ; \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} ; R = 0,6\}$ avec $[\text{Bir}] = 0 \text{ g L}^{-1}$ (a), 2 g L^{-1} (b) ou 5 g L^{-1} (c).

2.5 Nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'amidon : séquestration de polluants et propriétés magnétiques

Ce travail a été initié dans le cadre de la thèse de M. Rakotomalala-Robinson dirigée par M. Mallet (LCPME) et que j'ai co-encadrée dans le cadre d'une Autorisation à Co-diriger une thèse. Ces études ont été menées en étroite collaboration avec M. Abdelmoula (LCPME). Les caractérisations par spectroscopie XPS, Raman, DRX et MET ont été réalisées avec l'aide précieuse d'A. Renard (LCPME), C. Carteret (LCPME), G. Medjahdi (IJL, Université de Lorraine), Pierrick Durand (CRM2, Université de Lorraine), Corine Bouillet (IPCMS, Université de Strasbourg), S. Migot (IJL, Université de Lorraine) et J. Ghanbaja (IJL, Université de Lorraine). Ce travail a donné lieu à 5 publications sur la période 2018-2023.

La pollution des eaux par des espèces solubles, d'origine anthropique ou non, nécessite le développement de procédés de traitement éco-conçus. Il s'agit notamment d'élaborer de nouveaux matériaux présentant des propriétés d'adsorption significatives susceptibles d'être aisément séparés de la phase aqueuse traitée. Les solides divisés développent une surface autorisant l'adsorption de ce type d'espèces et ces propriétés sont accrues lorsque l'on tend à réduire jusqu'à leur limite physique la taille des objets. Néanmoins, un fractionnement de la matière à l'échelle nanométrique se traduit en retour par coût thermodynamique associé à l'extension des interfaces. La minimisation de ce coût est alors la force motrice conduisant à l'agglomération des nano-objets et donc à la perte des propriétés. Dans ce cadre, la maîtrise des surfaces apparaît comme un outil fondamental pour stabiliser la nano-structuration de la matière.

La fonctionnalisation de surfaces de nanoparticules par des composés éco-compatibles et peu onéreux a ici été retenue et le choix s'est porté sur le polysaccharide abondant qu'est l'amidon. Par ailleurs, coupler des propriétés de surface contrôlées aux propriétés magnétiques des objets ouvre la possibilité d'extraire ceux-ci du milieu traité. La magnétite avec son innocuité vis-à-vis de l'environnement, sa réactivité et son aimantation élevée (92 emu g⁻¹, la plus importante au sein de la famille des oxydes de fer) satisfait à ces exigences.

2.5.1 Lien condition d'élaboration/structure de nano-magnétites fonctionnalisées

La magnétite Fe₃O₄ est un oxyde mixte Fe^{II}/Fe^{III} de structure cubique où les ions fer occupent une fraction des sites tétraédriques (Tet) et octaédriques (Oct). La formule de la magnétite stœchiométrique Fe³⁺_{Tet}[Fe²⁺Fe³⁺]_{Oct}O₄ indique que les sites octaédriques accueillent des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ entre lesquels interviennent à température ambiante des échanges électroniques (electron hopping) responsables de la conductivité électrique de ce

minéral. A la température de Verwey^{50,51} (~120 K) la magnétite subit une transition semiconducteur/métal en deçà de laquelle les sauts électroniques sont interrompus. Pour identifier les chemins réactionnels menant à la formation de magnétite, il est éclairant d'utiliser le diagramme proposé par Jolivet *et al.*⁵² qui disposent les espèces du Fe^{II} et du Fe^{III} dans le plan [OH/Fe ; Fe^{III}/(Fe^{II} + Fe^{III})] (voir Fig. 23). Il apparaît que la magnétite peut être obtenue par alcalinisation d'une solution Fe³⁺/Fe²⁺ (ratio atomique 2/1) ou par oxydation d'une solution de Fe^{II} en milieu alcalin. Ces deux voies correspondent respectivement aux synthèses de nano-magnétites reportées par Massart⁵³ et Schwertmann⁵⁴, désignées dans la suite comme synthèse par co-précipitation (CP) et par oxydation précipitation (OP).

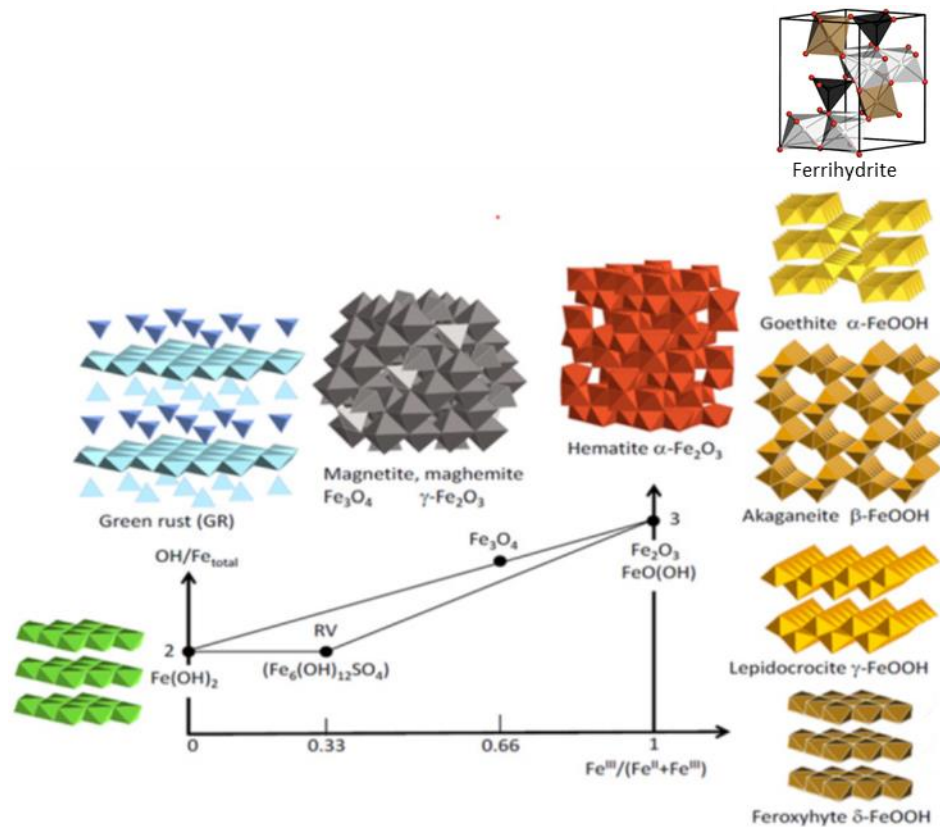


Figure 23 : Représentation des phases formées en solution dans le système ferreux/ferrique, d'après ^{52,55}.

Les polysaccharides, et en particulier l'amidon, présentent une affinité avec les oxydes de fer, ce qui conduit à utiliser ce dernier dans le domaine de l'hydrométallurgie des oxydes de fer.⁵⁶ Toutefois, il convient de noter que la nature des interactions amidon/oxydes de fer restent discutées.⁵⁷⁻⁶¹

Afin d'obtenir, un matériau nano-structuré hybride amidon/magnétite, des synthèses CP et OP ont été mises en œuvre en présence de quantités croissantes d'amidon gélatinisé dans le milieu réactionnel (R le ratio massique amidon/fer). Les analyses morphologique et microstructurale (Microscopie Electronique en Transmission [MET] et DRX) montrent qu'en absence d'amidon, OP conduit à la formation de nanoparticules $\langle d \rangle = 67 \pm 5$ nm cubiques

alors que CP conduit à des particules de forme arrondie de taille significativement plus petite $\langle d \rangle = 13,7 \pm 0,4$ nm (Fig. 24). La diminution de la taille des cristallites (spinelle d'oxyde de fer) avec l'augmentation de R (12 ± 4 nm pour OP et $8,8 \pm 0,4$ nm pour CP à R = 10) met en évidence l'influence du polysaccharide sur la formation du solide divisé. Des analyses FTIR et XPS montrent que la composante organique des hybrides obtenus présente les caractéristiques de l'amidon et que le poids de celle-ci croît avec R. Les spectroscopies Raman et surtout Mössbauer du ^{57}Fe confirment quant à elles que la composante oxyde correspond à de la magnétite. Les spectres Mössbauer enregistrés à basse température (< 20 K) présentent un profil comptant six lignes caractéristiques d'un composé magnétique (Fig. 25). Comme attendu pour la magnétite en deçà de la température de Verwey, ces spectres peuvent être déconvolués en considérant cinq sites. Un site (déplacement isomérique ~ 1 mm s $^{-1}$) combinant un faible champ hyperfin (~ 35 T) et un fort déplacement quadrupolaire (> 1 mm s $^{-1}$) est attribué à du Fe $^{\text{II}}$ octaédrique. Le poids significatif de cette composante confirme l'obtention de magnétite (Fe $^{\text{II}}$ Fe $^{\text{III}}$ $_2$ O $_4$) et non de maghémite (Fe $^{\text{III}}$ $_2$ O $_3$), cette dernière correspondant à la spinelle totalement oxydée.

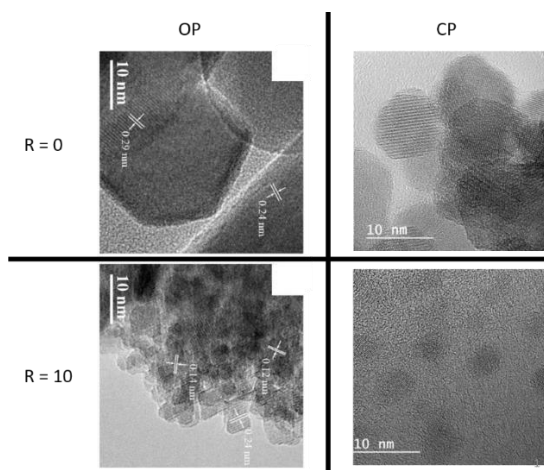


Figure 24 : Micrographies MET de nano-magnétites OP et CP avec R = 0 ou 10.

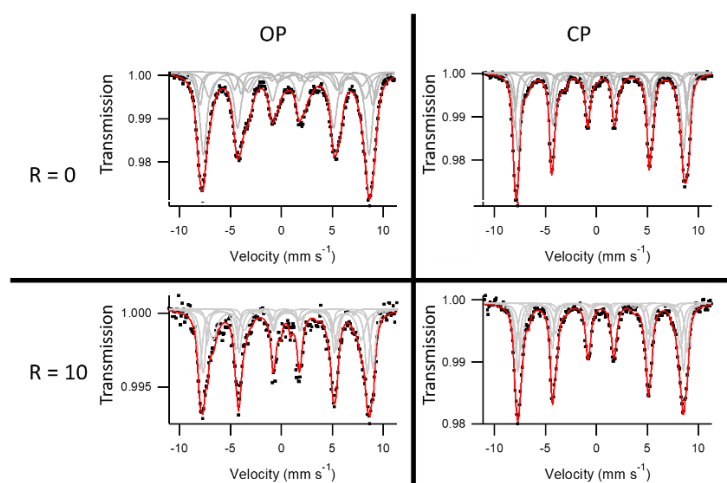


Figure 25 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe basse température (< 20 K) de nano-magnétites OP et CP avec R = 0 ou 10.

2.5.2 Lien structure/propriété magnétique de nano-magnétites fonctionnalisées

La synthèse de la magnétite par les méthodes OP ou CP lorsqu'elle est menée en présence d'amidon permet de réduire la taille des cristallites d'oxyde, ce qui s'accompagne de la réduction de la taille des domaines magnétiques. En tendant vers des objets mono-domaines, les propriétés magnétiques sont drastiquement modifiées^{62,63} comme le traduisent les spectres Mössbauer ⁵⁷Fe enregistrés à température ambiante. En effet, si à basse température (< 20 K) les spectres des matériaux sont semblables (voir Fig. 25), à température ambiante une diversité de profils est observée (Fig. 26).

Deux cas extrêmes peuvent être pointés. Le premier correspond au spectre de la magnétite OP sans amidon qui est reproduit par deux sextets associés, respectivement, aux ions en site tétraédrique (Fe³⁺) et octaédrique (Fe²⁺/Fe³⁺). Les poids relatifs de ces composantes sont proches de ceux attendus pour une magnétite stœchiométrique Fe³⁺_{Tet}[Fe²⁺Fe³⁺]_{Oct}O₄ massive (par opposition à nano-magnétite), en cohérence avec les tailles relativement élevées des particules (<d> = 67 ± 5 nm).

Le second cas extrême correspond au spectre du produit de CP avec R = 10 qui ne présente qu'une seule ligne. L'évolution du profil Mössbauer avec la température (Fig. 27) indique que l'aimantation des particules à basse température tend à disparaître à l'ambiante. Ce comportement doit être interprété dans le cadre de la théorie du superparamagnétisme. L'aimantation d'une particule magnétique isolée bascule entre ses axes de facile aimantation en franchissant une barrière énergétique dont l'amplitude est proportionnelle à son volume (V). Le temps de relaxation associé (τ_N) est donné selon Néel⁶⁴ par :

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T}\right)$$

Avec τ_0 une constante de l'ordre de 10⁻⁹-10⁻¹² s, K la constante d'anisotropie magnétique et k_B la constante de Boltzmann.

Lorsque τ_N est plus petit (faible volume V et haute température) que le temps caractéristique de la mesure Mössbauer (3 10⁻⁸ s), la moyenne temporelle nulle du champ perçu par les noyaux de fer conduit à la disparition du profil magnétique (six lignes) du spectre. Le comportement du matériau CP avec R = 10 est en bon accord avec cette tendance, ce qui est cohérent avec des particules de taille limitée en faible interaction les unes avec les autres car dispersées dans une matrice polymère.

Le matériau obtenu par la synthèse CP en l'absence d'amidon présente un spectre dont le profil magnétique est maintenu. Au-delà d'effets de taille et de morphologie des objets, le comportement superparamagnétique dépend d'effets de surface et d'interactions magnétiques inter-particules (interactions dipôle-dipôle et d'échange).^{65,66} Ces derniers

conduisent ici à bloquer l'aimantation à température ambiante et explique un profil élargi par rapport à celui d'une magnétite massive.

Le matériau obtenu via une synthèse CP pour laquelle l'amidon gélatinisé (R = 10) n'est introduit dans le milieu réactionnel qu'après la précipitation de l'oxyde, présente un spectre Mössbauer proche de celui de la magnétite CP obtenue en l'absence d'amidon. Ceci indique que l'introduction d'amidon *a posteriori* conduit à des agglomérats de particules et par contraste met également en évidence que, présent lors de la précipitation, il favorise la dispersion des particules d'oxyde.

La spectrométrie Mössbauer est ainsi une sonde à même de révéler le rôle de l'amidon dans la formation de nano-magnétites : réduction de la taille des objets et dispersion favorisée. Plusieurs mécanismes (éventuellement concomitants) peuvent être suspectés : le polymère peut (i) réduire la diffusion des espèces et limiter la croissance des particules, (ii) stabiliser leurs surfaces et/ou (iii) se comporter comme des points de nucléation pour l'oxyde. Comme cela a été proposé dans le cas de l'emploi de carboxyméthylcellulose, l'inclusion de chaînes d'amidon dans l'oxyde pourrait réduire sa cristallinité et, affaiblissant les interactions Fe-Fe, favoriser les phénomènes de relaxation superparamagnétique.

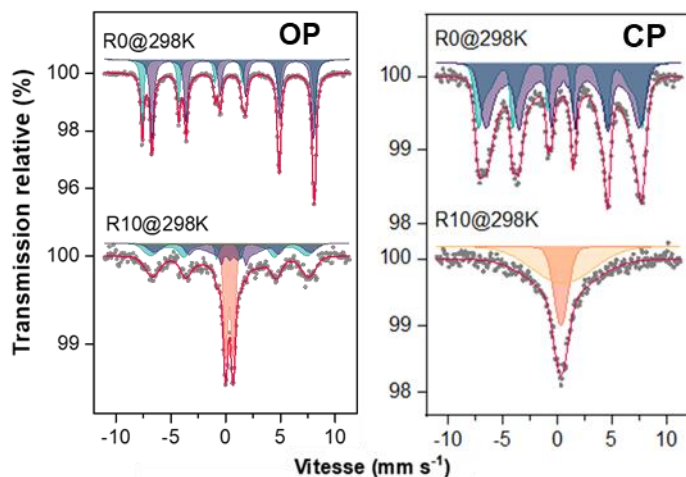


Figure 26 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe à 298 K de nano-magnétites obtenues par synthèse OP ou CP avec $R = 0$ ou 10.

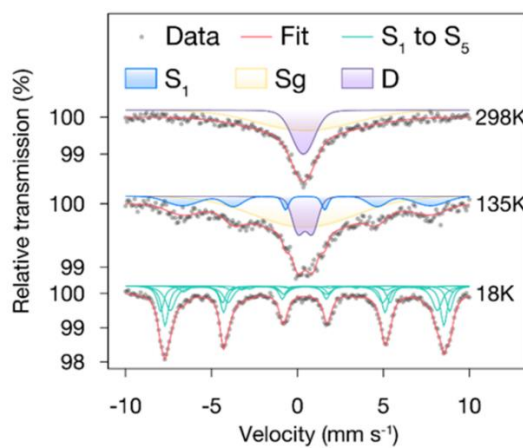


Figure 27 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe à 18, 135 et 298 K de nano-magnétites CP avec $R = 10$.

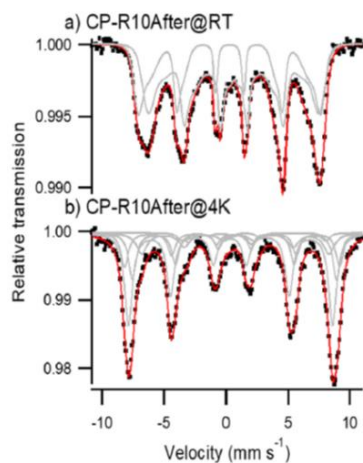


Figure 28 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe à 4 K et 298 K de nano-magnétites CP avec $R = 10$ pour une introduction de l'amidon postérieure à l'alcalinisation du milieu réactionnel.

2.5.3 Lien structure/propriété d'adsorption de nano-magnétites fonctionnalisées

Dans l'environnement, la présence d'arsenic dans les eaux est due à dissolution des roches ou aux activités humaines. Ce polluant a été classé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans les 20 polluants prioritaires et la même organisation préconise des concentrations inférieures à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux destinées à la consommation humaine. Fort de ce constat, les propriétés d'adsorption des matériaux obtenus par les voies CP et OP ont été évaluées vis-à-vis des sondes que sont les oxoanions d'arsenic. La figure 29 montre que la capacité d'adsorption de l' As^{V} augmente avec R pour les matériaux OP et CP. De simples considérations géométriques permettent de rationaliser ce résultat. En faisant l'hypothèse de particules de forme identique (e.g. sphérique), leur aire spécifique et donc leur capacité d'adsorption doit varier de façon inversement proportionnelle à leur taille caractéristique (évaluée par DRX). Dans le cas de la voie OP, on attendrait alors une multiplication de la capacité d'adsorption par un facteur ~ 6 pour R variant de 0 à 10, contre un facteur ~ 13 déterminé expérimentalement. De même pour la voie CP, un accroissement de la capacité d'adsorption d'un facteur inférieur à 2 est attendu contre un facteur mesuré de ~ 5 . Dans les deux cas, la limitation -grâce à l'amidon- de l'agrégation des particules explique une exaltation des capacités d'adsorption qui atteint une valeur de $1,3 \text{ mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$ pour CP et OP avec $R = 10$. Pour des particules sphériques de 10 nm de diamètre ($133 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1}$), le nombre de sites d'adsorption est donc de $5,9 \text{ nm}^{-2}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du nombre d'ions Fe à la surface de la magnétite ($5,7$ et $9,8 \text{ Fe}_{\text{Oct}} \text{ nm}^{-2}$ pour un plan dense orthogonal aux directions [100] et [111], respectivement). Il apparaît donc que l'amidon permet de préserver la surface disponible de la nano-magnétite pour l'adsorption d' As^{V} .

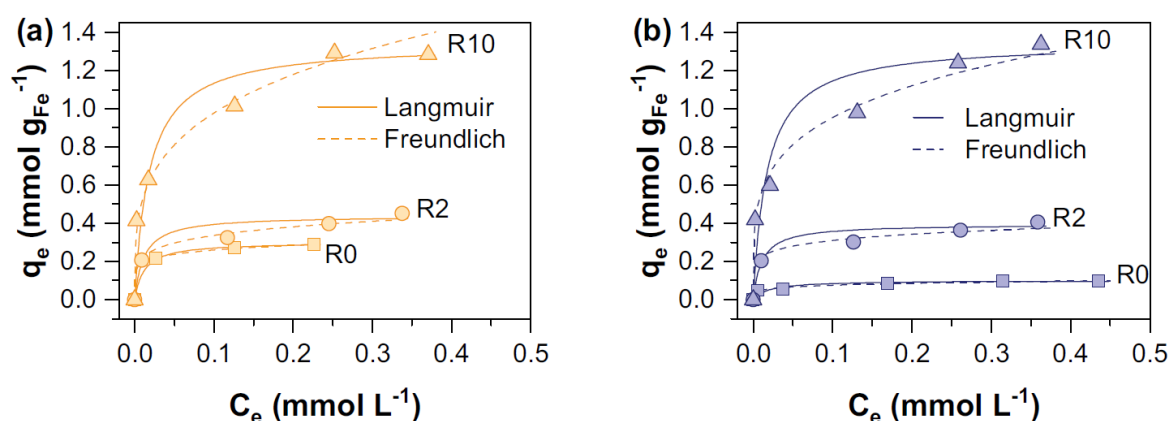


Figure 29 : Isothermes d'adsorption d' As^{V} (298 K) sur les matériaux (a) CP et (b) OP (R = 0, 2 et 10) [0,1 M KCl ; pH = 6 ; dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$]

2.6 Projet de recherche

Les surfaces et interfaces correspondent à la frontière entre la matière et son environnement. Les atomes y présentent un environnement chimique distinct de celui des atomes de volume et en conséquence une structure électronique spécifique⁶⁷ dont découle les propriétés de surface. La science des surfaces s'est épanouie à partir des années 1960 au cours desquelles les technologies du vide ont autorisé des avancées dans la physique des interactions électron/solide. La structure et la composition des surfaces ont alors pu être déterminées à l'aide de techniques telles que la diffraction d'électrons de faible énergie et les spectroscopies d'électron (Fig. 30.a&b). Au cours de décennies suivantes, la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est appuyée sur l'accroissement des puissances de calcul disponibles pour fournir une description quantitative des surfaces (Fig. 30.c) alors que les microscopies de champs proche, et en particulier la microscopie par effet tunnel, donnaient accès à la résolution atomique⁶⁸ (Fig. 30.d&e). La contribution de la surface aux propriétés d'un objet se renforce lorsque sa taille décroît. Aux échelles où la division de la matière atteint les limites physiques, cette contribution est exaltée et l'étude des phénomènes associés a donné naissance aux nanosciences (Fig. 30.f,g&h). Enfin, depuis une vingtaine d'année, les méthodes d'analyse des surfaces (photoémission, microscopies) ont été étendues aux systèmes maintenus non plus seulement sous vide mais aussi en condition ambiante⁶⁹ (Fig. 30.i). Ces avancées accompagnent désormais l'investigation des interfaces environnementales et en particulier des interfaces solide/solution.

Le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) s'inscrit dans cette démarche en se donnant pour objet « *l'étude des interfaces minérales et biologiques en milieux aqueux* » dans l'objectif « *de mieux comprendre la réactivité de surfaces solides (phases minérales, hybrides organo-minéraux, nanomatériaux ou objets biologiques) au contact de milieux aqueux, avec des retombées potentielles dans le domaine de l'environnement et des matériaux.* »

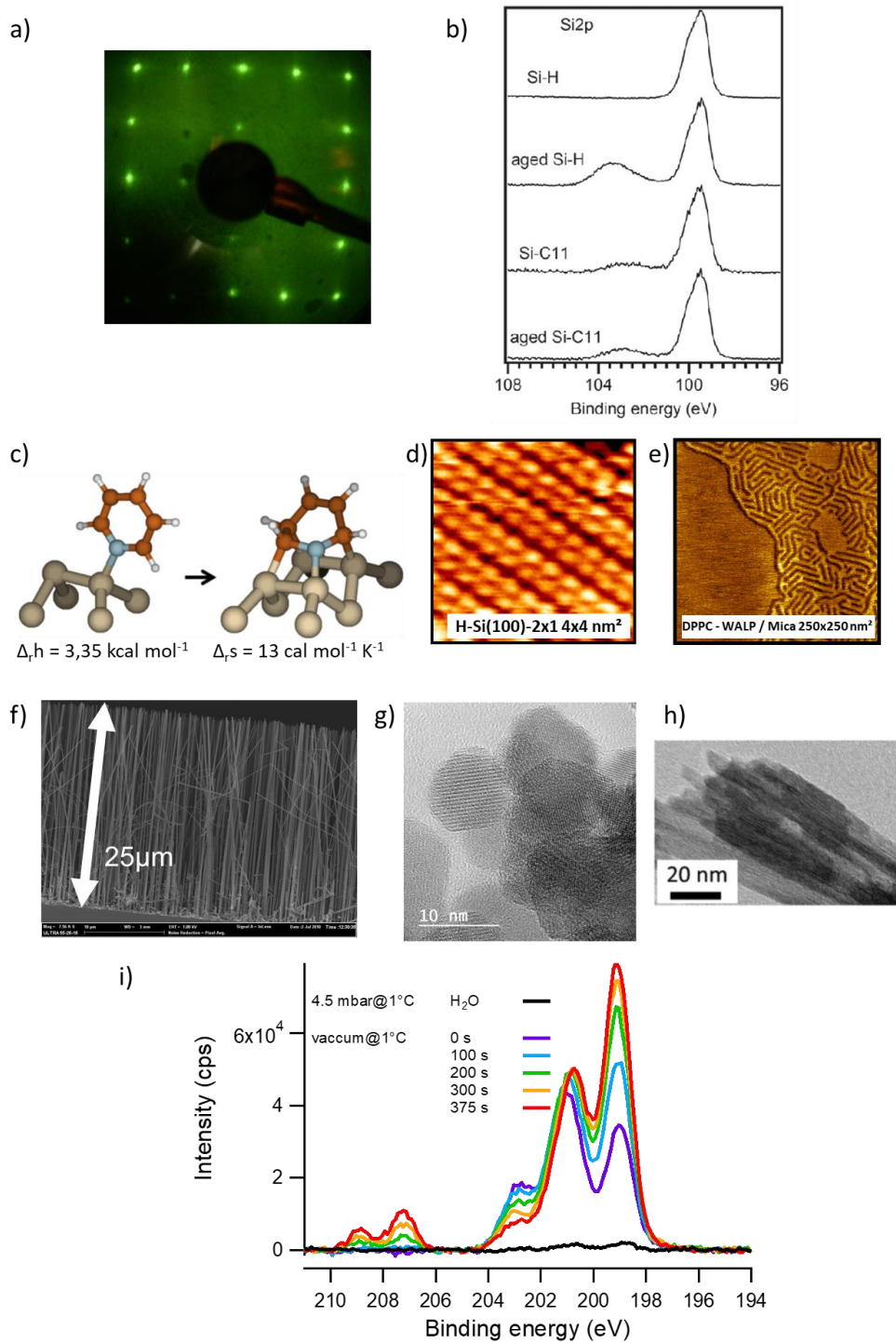


Figure 30 : a) Cliché LEED (50 eV) de la surface Si(100)-2x1,⁷⁰ b) Spectres XPS Si 2p de surfaces Si(100) hydrogénée ou fonctionnalisée par du chlorundécène,²¹ c) Géométrie (DFT) de modes d'adsorption de la pyridine sur Si(100)-2x1,⁶ d) Image STM de la surface H-Si(100)-2x1 sous UHV, e) Image de microscopie à force atomique (AFM) sous eau de DPPC / WALP sur mica,¹¹ f) Cliché MEB de nano-fils de Si, ¹¹ g) Micrographie MET de nano magnétites,⁶³ h) Micrographie MET de Na-birnessite après traitement acide,⁴⁰ i) Spectres NAP-XPS Cl 2p d'un film d'eau sur l'HDL Mg₂Al(OH)₆Cl.¹¹

Les sciences des surfaces ont été le moteur d'avancées technologiques (catalyse, industrie du Si, santé, tribologie, corrosion) et de leurs substantielles retombées économiques.⁶⁹ A présent, les concepts du développement durable s'imposent à nos sociétés qui s'orientent vers des modes de fonctionnement plus frugaux. Les ressources renouvelables et recyclables doivent être privilégiées. L'écoconception de produits viables sur le plan économique et présentant un impact le plus réduit possible sur l'environnement à tous les stades de leurs cycles de vie (fabrication, usage, fin de vie) s'affirme comme une nécessité et une source d'innovation. Dans ce contexte, les polysaccharides et le fer apparaissent comme des briques élémentaires de matériaux peu onéreux, biocompatibles et éco-compatibles. Exploiter les propriétés de surface plutôt que celles de volume permet de faire des économies substantielles d'atomes à la condition de diviser la matière jusqu'aux limites physiques. Maîtriser ces processus est une des perspectives qu'offre la physico-chimie des interfaces et les nano sciences.

Avec une approche de science des surfaces et en cohérence avec le projet de recherche du LCPME et les enjeux de la transition socio-écologique, mes travaux porteront sur les **hybrides organique/oxyde et les oxydes lamellaires à base fer**. Mon ambition est d'explorer l'effet de la réduction de la taille de ces objets sur leur **structure électronique** et leur **réactivité en condition environnementale**. Pour ce faire, il s'agira de mettre en œuvre une caractérisation multi technique des matériaux où toutefois les potentialités de la spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe et de la photoémission seront exploitées en tout premier lieu.

2.6.1 Nano-ferrites hybrides : élaboration/structure électronique/ réactivité

Les études réalisées sur le développement de nano magnétites pour la dépollution des eaux ont permis de corrélérer le taux de fonctionnalisation (amidon) à une diminution de la taille des particules d'oxyde, à l'accroissement de leur capacité d'adsorption et à une modulation des propriétés magnétiques (superparamagnétisme).^{62,63,71} Néanmoins, les mécanismes qui conduisent à la simple évidence expérimentale de la réduction de la taille des particules de ferrites en présence de polysaccharides n'ont pas été détaillés et la littérature sur cette question est relativement réduite.

Le processus de formation des cristaux implique des étapes de nucléation et de croissance.⁷² Les fonctions organiques des chaînes polymériques (carboxylate, amine, ...) peuvent complexer les ions $Fe^{2+/3+}_{(aq)}$ ou se lier aux nano particules (NP) d'oxide. Elles constituent alors des points de nucléation et autorisent la formation des NP au sein de gels d'alginate⁷³, de chitosan⁷⁴, mais aussi de réseaux interpénétrés (carboxyméthyl cellulose/chitosan).⁷⁵ De même la complexation du fer explique la formation de NP dans des brosses d'acide polyacrylique⁷⁶ ou le long de brins d'ADN⁷⁷. L'auto organisation des polymères en solution est également soupçonnée de conduire à la formation de « nano-réacteurs » dans

le milieu réactionnel et ainsi à la croissance des particules dans des zones localisées.^{78,79} En particulier, la croissance doit être entravée par une moindre diffusion des espèces métalliques au sein du gel conduisant à des objets nanométriques. Le polymère stabilise également les NP en limitant leur agrégation.⁷⁸ Néanmoins, si la force des interactions polysaccharide/oxyde de fer est largement admise (et mise à profit industriellement⁵⁶), en revanche la nature de ces interactions reste discutée. Dans le cas de l'amidon, complexation^{58,59}, liaisons hydrogène^{57,60,61} et interactions hydrophobes⁵⁹ ont été invoquées. Une étude DFT récente propose que l'adsorption de l'amidon sur l'hématite intervienne via des liaisons C-O-Fe et des liaisons hydrogène impliquant des molécules d'eau.⁵⁷

A ce stade, il apparaît que la question de la rationalisation des mécanismes de formation de NP de ferrites en présence de polymères (notamment des polysaccharide) reste largement ouverte. Noqta *et al.* notaient récemment : « in-depth understanding about the formation mechanisms remains unclear and challenging ».⁸⁰ Au-delà de la légitime curiosité scientifique que la question suscite, il n'est pas anodin de rappeler que si cette classe de matériaux présente un potentiel dans le traitement des eaux, elle a également des débouchés pour des applications biomédicales⁸⁰ (agent de contraste, hyperthermie), en catalyse (déshydrogénation oxydative^{81,82}, décomposition des alcools,^{83,84} oxydation,⁸⁵ décomposition du CO₂⁸⁶ et des COV,⁸⁷ réduction des NO_x,⁸⁸ water gas shift reaction⁸⁹) ou dans le stockage d'information.⁹⁰ Fort de ce constat, je propose d'interroger les liens entre conditions d'élaboration / structure / propriété de nano-ferrites fonctionnalisés par des polymères.

2.6.1.1 Synthèse de matériaux hydrides à base de biopolymères pour l'obtention de ferrites

L'objectif est ici l'obtention de ferrites fonctionnalisées dont les paramètres structuraux varient continuellement pour *in fine* corrélérer ces variations à leurs structures électroniques, leurs propriétés magnétiques et leurs réactivité (adsorption).

Plusieurs stratégies de synthèses (en solution) de ferrites de compositions variées en présence de polysaccharides seront explorées. Il s'agit d'obtenir un hybride par i) coprécipitation ou par ii) oxydation-précipitation de cations métalliques en présence de polysaccharides en milieu alcalin. J'ai exploré ces voies de synthèse pour l'obtention de magnétites en présence d'amidon. Des polymères tels que l'alginate, le chitosan ou le κ-carrageenan seront mis en œuvre afin d'évaluer le rôle de leurs fonctions carboxylate, amine ou sulfonate sur l'obtention de ferrites. L'influence de paramètres de synthèse que sont la quantité de polymère et sa masse molaire (notamment jusqu'à l'emploi de monomère) permettra d'évaluer le rôle de l'interconnexion des NP via des chaînes polymériques.

Il s'agira également de moduler la nature des interactions polymères / cations (avant précipitation) et polymère / NP (après précipitation) sur les étapes de nucléation et croissance. Ces interactions pourront être ajustées par la nature du solvant (par exemple eau/EtOH en

proportion variable), la force ionique ou la présence de complexant dans le milieu réactionnel (composé carboxylé, EDTA). Par exemple, dans le dernier cas, l'interaction EDTA/Fe^{2+/3+} doit concurrencer l'interaction polysaccharide/Fe^{2+/3+}, amoindrissant le rôle du polymère dans la formation de l'oxyde. La modification de ces paramètres en cours de synthèse permettra d'évaluer leurs impacts sur les différentes étapes de formation des NP.

La nature des ferrites obtenues (M_xFe_{3-x}O₄, M : Mn, Cu, Zn, ...) sera ajustée. Les différences entre les interactions Fe^{2+/3+}/polymère, Mⁿ⁺/polymère, NP/polymère offrent la perspective d'obtenir des structures de type cœur/coquille. Le contrôle des conditions d'alcalisation et/ou l'ajout successif de cations pourraient amplifier les contrastes de composition entre cœur et coquille.

2.6.1.2 *Caractérisation physico chimique des matériaux hybrides et des ferrites*

Les solides obtenus devront être caractérisés avec les outils de la physico-chimie pour évaluer l'impact de la fonctionnalisation sur l'oxyde. EDX (spectroscopie X à dispersion d'énergie) et ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif) donneront accès à leurs compositions. Il s'agira surtout de coupler les résultats des caractérisations structurales et microstructurales (MEB, MET, DRX) à ceux des caractérisations spectroscopiques. La spectrométrie Mössbauer ⁵⁷Fe (4-300 K) apparaît comme une technique de choix pour caractériser ces ferrites. Elle donnera accès à des informations structurales (phase en présence, ordre cationique) et électroniques (valence du fer, hopping Fe²⁺_{octa}-Fe³⁺_{octa} dans Fe₃O₄). L'étude de la structure électronique sera complétée par photoémission (XPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy [UPS]). De plus, les propriétés de surface sont cruciales pour des matériaux destinés à l'adsorption. Là encore la photoémission est une technique incontournable pour caractériser la composition et l'état d'oxydation des surfaces des ferrites ainsi que les espèces adsorbées (fonctionnalisation organique mais aussi espèces sondes). Les spectroscopies vibrationnelles Raman et FTIR seront mises à profit comme sonde locale notamment sensible à la distribution cationique ou à la phase organique.

Cette approche multi technique conduira à établir des corrélations entre les conditions de préparation des matériaux et leurs propriétés physicochimiques pour *in fine* affiner la compréhension des mécanismes présidant à leur formation en solution. Un enjeu reste de caractériser directement ou indirectement les interactions polymère/oxyde difficilement accessibles par les techniques conventionnelles de caractérisation du solide. Des mesures de spectroscopie de force réalisées sur des NP de ferrites nues à l'aide d'une pointe AFM, elle-même fonctionnalisée par le polymère, doivent permettre de caractériser directement ces interactions. La sensibilité de la spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe aux interactions Fe-Fe sera mise à profit pour sonder indirectement la nature des interactions entre différents polysaccharides (notamment l'amidon et ses dérivés) et l'oxyde. La distribution de fonction de

paires (Pair Distribution Function) a également le potentiel d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation sur les distances Fe-Fe. Ce potentiel est en cours d'évaluation sur le système amidon/magnétite dans le cadre d'une collaboration avec le CRM2 (Université de Lorraine). Cette méthode d'analyse pourra être étendue aux ferrites préparées dans les conditions détaillées ci-dessus.

2.6.1.3 Evaluation de la réactivité et des propriétés magnétiques d'hybrides ferrite / polymère

Dans l'ambition de saisir les liens entre les conditions de synthèse, structures et propriétés d'hybrides ferrite / polymère, il conviendra de compléter l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matériaux par celles de leurs réactivités et de leurs comportements magnétiques.

La réactivité en solution sera évaluée vis-à-vis de molécules sondes d'intérêt environnemental. L'adsorption d'As^{III} et d'As^V par des magnétites fonctionnalisées avec de l'amidon a été étudiée. Dans le cas des ferrites, on pourra étendre la gamme des métaux lourds (Sb, Cr, ...) et considérer des espèces organiques, notamment celles relevant des Contaminants d'Intérêt Emergent (CIE). Il s'agira de répondre aux questions relatives à la sélectivité de l'adsorption de telle ou telle espèce (dans des « eaux de synthèse » complexes voire dans des « eaux réelles »), aux cycles d'adsorption-désorption et au recyclage des matériaux. La magnétite est un oxyde de valence mixte Fe^{II/III} susceptible de présenter une activité redox qui n'a pas été mise en évidence vis-à-vis d'As^{III} et d'As^V. L'exploitation de ce potentiel devra être questionnée.

Les résultats obtenus sur le système amidon/magnétite ont démontré que l'ajustement des conditions de synthèse conduisait à des NP présentant une diversité de propriétés magnétiques. L'emploi de dérivés de l'amidon et/ou le dopage de la magnétite par des cations métalliques (Mn, Ni, ...) ouvrent la perspective d'élargir encore la gamme des propriétés magnétiques. Les mesures d'aimantation seront mises à profit. La spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe (4-300 K) est un outil unique pour sonder les propriétés superparamagnétiques des oxydes de fer et cette étude offre la perspective de collecter une substantielle quantité de données sur le profil de relaxation de nanoferrites. La variation continue de la composition, du taux de fonctionnalisation et des propriétés structurales des ferrites ouvrent la possibilité de rationaliser la dynamique des interactions magnétiques dans cette classe de matériaux.

2.6.1.4 Autres perspectives

L'élaboration de nano-ferrites en présence de polymères et le questionnement des mécanismes à l'œuvre dans leur formation, doit aboutir à une compréhension fine de l'évolution des propriétés structurales/électroniques/magnétiques de ces oxydes avec la diminution de la

taille des objets. Au-delà d'applications dans le domaine du traitement des eaux, ces systèmes hybrides pourront, par exemple, être exploités pour :

-la conception de matériaux multifonctionnels autocicatrisants / magnétiques

Les gels de polymères auto-cicatrisants (e.g. gélatine et d'alginate, voir Fig. 31) doivent trouver des applications dans la fabrication d'implants médicaux à durée de vie accrue délivrant des principes actifs.⁹¹ Les méthodes de fonctionnalisation détaillées précédemment pourraient être mises en œuvre sur ce type de gels afin de leur conférer des propriétés magnétiques et ainsi l'aptitude de réagir à un champ magnétique (stimulus) extérieur. La maîtrise de la fonctionnalisation de ces matériaux et l'impact de l'effet d'hyperthermie magnétique sur leur intégrité et leurs propriétés (auto cicatrisation, relargage) posent question.

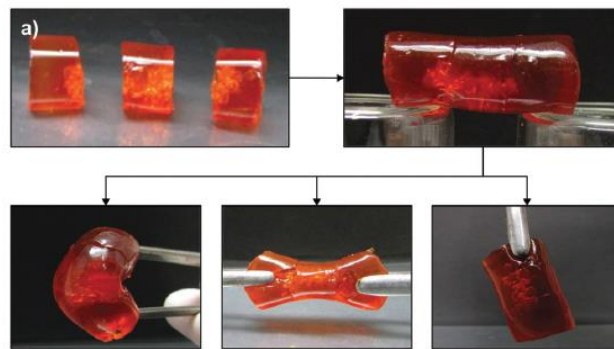


Figure 31 : Résistance d'un gel de type alginate/gélatine lors de différentes sollicitations mécaniques.⁹¹

-l'élaboration de catalyseurs

Le développement de catalyseurs et des procédés associés pour la transformation de la bio-masse ou la dépollution est un domaine de recherche dynamique dans le monde et en France.⁹²⁻⁹⁴ Les NP de ferrites sont des candidats efficaces, durables, chimiquement et thermiquement stables, recyclables, non corrosifs, présentant une grande aire spécifique et peu onéreux. Par ailleurs, leurs propriétés magnétiques permettent de les séparer aisément du milieu réactionnel.

La distribution des cations qui est dépendante des conditions de préparation, a un impact sur les propriétés redox du solide et donc sur ses propriétés catalytiques. Celles-ci dépendent également de la texture du matériau et des sites de surfaces disponibles. La méthode de synthèse de NP de ferrites que j'entends développer pourrait être adaptée à l'obtention de catalyseurs en introduisant une étape de calcination de l'hybride à une température suffisamment basse pour autoriser la décomposition du polysaccharide tout en maintenant une aire spécifique élevée.⁹⁵ Le spectre extrêmement large des réactions qui peuvent être catalysées par des ferrites (déshydrogénation oxydative^{81,82}, décomposition des alcools,^{83,84} oxydation,⁸⁵ décomposition du CO₂⁸⁶ et des COV,⁸⁷ réduction des NO_x,⁸⁸ water gas shift reaction⁸⁹) laisse entrevoir l'opportunité de nouer de futures collaborations.

-la mobilisation de CIE lors de l'évolution de boues station d'épuration

Le questionnement du rôle des polymères dans la formation de ferrites trouve un écho dans les processus de transformations minéralogiques d'oxydes de fer en condition réductrice. Ce type de processus se rencontre lors de l'évolution de boues de station d'épuration qui contiennent de la matière organique (polysaccharides, protéines) et des oxydes ferriques (introduits lors des traitements physico-chimiques des eaux usées). En condition anaérobie, les bactéries ferri-réductrices « respirent » le Fe^{III} conduisant à la solubilisation de Fe^{II} puis sa re-précipitation et la formation d'oxydes ferreux ou mixtes $\text{Fe}^{\text{II/III}}$. Ces transformations minéralogiques constituent un processus dynamique où la sorption du Fe est suivie d'étapes de transfert d'électrons puis de conduction électronique dans le solide, mécanismes qui peuvent être modifiés par la présence de matière organique⁹⁶. Piégés dans ces boues, les polluants peu ou pas traités par les stations d'épuration,⁹⁷⁻⁹⁹ tels que des Contaminants d'Intérêt Emergent (CIE), sont susceptibles d'être mobilisés par les transformations minéralogiques des oxydes. La dispersion des polluants constitue alors un risque environnemental, notamment lors des épandages agricoles qui représentent une voie de valorisation des boues.

Répondre à la question du devenir de CIE dans l'environnement nécessite d'identifier les mécanismes (bio)-physicochimiques associés. i) Il s'agira de déterminer les propriétés d'adsorption des CIE (e.g. l'ibuprofène, le sulfaméthoxazole ou l'acésulfame, respectivement anti-inflamatoire, antibiotique et édulcorant) sur la ferrihydrite (Fh) choisie comme modèle des oxydes de Fe^{III} pour son aire spécifique importante. ii) La réactivité du système Fh+CIE vis-à-vis de $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ sera envisagée en milieu abiotique et en présence de bactéries ferri-réductrices (*Shewanella oneidensis* MR-1). La mobilisation des CIE (solubilisation / séquestration / dégradation) et les transformations du solide (DRX et spectrométrie Mössbauer) seront examinées. iii) Le rôle de la matière organique sur l'évolution du système sera explorée en considérant un hybride biopolymère/Fh+CIE. Le contenu des boues sera mimé en introduisant, par exemple, de la gélatine. iv) Enfin, le devenir des CIE sera corrélé aux transferts à l'interface solide/solution. Pour cela, on tirera parti de la sensibilité isotopique de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe : pour un système initialement constitué d'un oxyde $^{56}\text{Fe}^{\text{III}}$ et de $^{57}\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$, seul le ^{57}Fe adsorbé/précipité pourra être caractérisé dans le solide final. Un changement de valence du ^{57}Fe serait alors l'évidence de transferts électroniques dans le solide. Parallèlement, l'analyse isotopique par MC-ICP-MS (spectromètre de masse à plasma à couplage inductif à multicollecteur) donnera les ratio $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ dans les solides et solutions permettant de quantifier les transferts de masse à l'interface.

Ce projet (collaboration LIEC et CRPG (Université de Lorraine) financée par l'ICEEL Carnot) conduira à caractériser les interactions FeO_x/CIE et la dynamique de ces interactions (milieu réducteur biotique/abiotique). L'influence de la matière organique sur les mécanismes à l'œuvre sera sondée par l'analyse de systèmes à la distribution isotopique contrôlée.

2.6.2 Oxydes lamellaires et hybrides associés : structure électronique/réactivité

2.6.2.1 HDL-FeMn

Une expertise historique de l'équipe CSI concerne les rouilles vertes qui sont des HDL dont les cations divalents et tétravalents sont les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ce minéral^{49,100} se forme notamment sous l'action de bactéries ferro-réductrices sur des oxydes ferriques. Ses propriétés réductrices lui confèrent un rôle prééminent dans le contrôle de la chimie des sols hydromorphes. En 2022, le LCPME a obtenu l'HDL $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$, homologue de la rouille verte à base de manganèse.¹⁰¹ Il est légitime de s'interroger sur la réactivité et la présence dans l'environnement de cette espèce et, compte tenu de l'intrication des cycles biogéochimiques du Fe et du Mn, des espèces de composition intermédiaire entre l'HDL $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ et l'HDL $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Pour ma part, je m'attacherai à donner la première caractérisation de la structure électronique de cette nouvelle famille de composés à l'aide de mesures de photoémission. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe doit permettre de caractériser les interactions Fe-Mn en leur sein et notamment d'explorer le rôle du Mn dans les transitions de phase magnétique de rouilles vertes.

2.6.2.2 Rouilles vertes et origines de la vie

Du point de vue thermodynamique¹⁰², le « vivant » est subtilement ordonné. Parce qu'il induit un accroissement global du désordre du système dans lequel il est inclus (le vivant et son environnement), sa pérennité est compatible avec le second principe.¹⁰³ Néanmoins, se pose la question des conditions d'émergence de la vie. La formation de systèmes localement ordonnés peut apparaître soit comme le fruit d'une conjonction d'événements hautement improbables, soit comme le produit de phénomènes compatibles avec le second principe mais qui restent à élucider.

L'exergie nécessaire au fonctionnement du vivant est fournie par la lyse de polyphosphates (ATP ou PPI : pyrophosphate) en excès en son sein. La force motrice qui maintient hors équilibre les ratio ATP/ADT ou PPI/Pi est le déséquilibre électrochimique entre les compartiments du vivant (typiquement réducteur) et de son environnement (oxydant), voir Fig. 32. A l'interface entre ces compartiments, des structures couplent les réactions redox :

i) au transfert vers l'environnement d'électrons, nécessaires aux réactions, accompagnés de H^+ , nécessaires à la balance des charges

ii) à la formation de polyphosphates qui aboutissent dans le compartiment « vivant ».

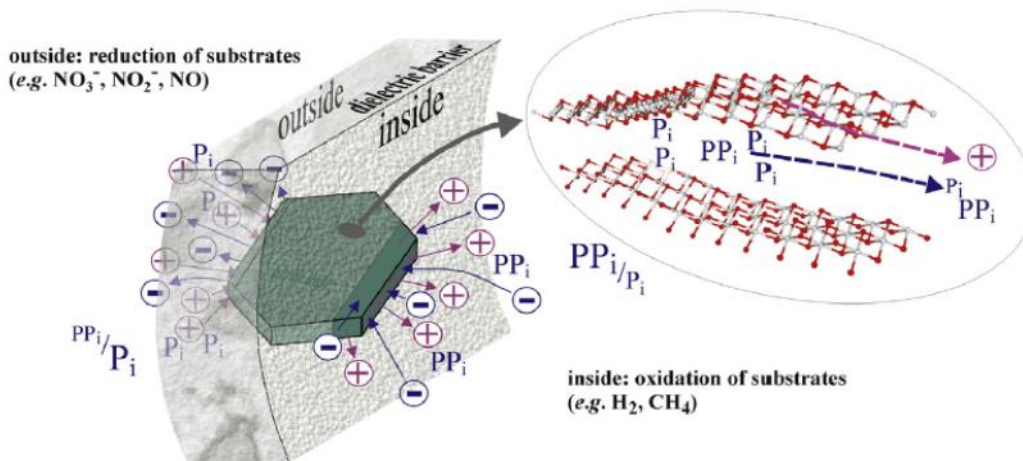


Figure 32 : Schéma de l'interface entre deux compartiments au voisinage d'une cheminée hydrothermale au sein de laquelle est enchâssée une cristallite de rouille verte. Les réactions redox envisagées dans chaque compartiment ainsi que les transferts électroniques, ioniques (balance $\text{Fe}^{2+/3+}$) et chimiques (P_i , PP_i), sont précisés. D'après ¹⁰².

Formé au niveau de cheminées hydrothermales de l'océan primitif et séparant des compartiments de l'environnement aux caractéristiques électrochimiques contrastées, un minéral aurait pu coupler les processus i) et ii) et contribuer à la mise en place d'un mécanisme crucial du vivant. L'ANR deltaG2Life (début janvier 2023) portée par le laboratoire BIP (Marseille) a pour ambition d'explorer cette hypothèse. Dans cette hypothèse, les rouilles vertes (HDL $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) apparaissent comme un candidat crédible : leur oxydation s'accompagne d'une perte de proton compatible avec le transfert de cette espèce¹⁰⁴ et leur structure lamellaire autorise transferts électroniques parallèlement aux feuillets et internalisation d'anions.

Il s'agira pour le LCPME d'évaluer la réactivité des rouilles vertes vis-à-vis des espèces du phosphore et en premier lieu, leurs propriétés d'internalisation des phosphates. La synthèse directe de rouille vertes phosphatées semble délicate car les conditions de synthèse (par coprécipitation de Fe^{2+} , Fe^{3+} en milieu alcalin ou par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence de phosphates) nécessaires sont favorables à la formation d'autres composés Fe-PO_4 tels que la vivianite. Une voie alternative consiste à réaliser des échanges anioniques à partir de rouilles vertes contenant CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ou Cl^- en suspension dans un excès de phosphate. La rouille verte chlorurée apparaît comme un point de départ intéressant attendu que la charge de HPO_4^{2-} supérieure à celle de Cl^- doit favoriser son intercalation. On pourra moduler la structure électronique de la rouille verte pour favoriser l'intercalation de phosphates, notamment le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ qui contrôle la charge des feuillets, mais aussi la taille des cristallites ou le dopage des feuillets (Ni^{2+} , ...). La quantification des échanges sera réalisée en évaluant l'évolution du contenu en espèces ioniques de la solution (ICP, chromatographie ionique). Les caractérisations des solides obtenus (DRX, Raman, FTIR, ^{57}Fe Mössbauer, XPS) devront établir le maintien de la phase HDL après échange mais aussi quantifier la valence du fer et le contenu en phosphore.

La même stratégie sera mise en œuvre pour tester l'aptitude des rouilles vertes à internaliser des pyrophosphates. L'affinité préférentielle du solide pour l'une ou l'autre espèce devra être déterminée par des expériences de sorption compétitive.

Enfin l'hypothèse explorée dans ce projet est que les rouilles vertes pourraient être capables de coupler des réactions redox à la formation de PPI à partir de Pi. Les interconversions entre ces espèces seront donc scrutées. Notamment, la RMN sera à même de quantifier le ratio PPI/Pi au sein de la solution et du solide. La question du devenir d'une rouille verte contenant Pi (ou PPI) lors de son oxydation ou de sa réduction mérite également d'être posée. L'oxydation (par O₂, H₂O₂, ...) d'une suspension d'un tel composé pourrait aboutir à une rouille verte ferrique (Fe^{II}/Fe^{III} = 0, structure lamellaire de l'HDL et contenu en phosphore maintenus) ou bien à des mélanges d'oxydes/sels ferriques. La spectrométrie Mössbauer permettra de distinguer ces situations. La spectroscopie XPS a montré que l'oxydation à l'air d'une rouille verte carbonatée s'accompagne d'une déprotonation des feuilletts nécessaire à la balance des charges. De la même manière, le comportement de rouilles contenant Pi et/ou PPI sera élucidé. De plus, le NAP-XPS serait un outil de choix pour suivre *in situ* et en conditions environnementales ce type de transformation. En effet, si l'XPS caractérise une rouille verte déshydratée, le NAP-XPS autorise sa caractérisation sous forme hydratée et en présence d'oxydant (sous pressions d'eau et de O₂). De telles mesures doivent donner accès, pour une exposition croissante à O₂, à l'évolution simultanée des ratio Fe³⁺/Fe²⁺ et O²⁻/OH, ainsi qu'à l'évolution de la teneur en P et de la bande de valence du solide.

2.6.3 Résumé du projet de recherche

Le projet de recherche proposé se donne pour objectif d'explorer le lien conditions d'élaboration / structure (électronique) / propriétés (réactivité, magnétique) de matériaux hybrides et poreux à base d'oxyde fer. Il s'agit d'ajuster et d'exalter les propriétés physico-chimiques des oxydes en maîtrisant la réduction des tailles des objets et leurs interfaces. Les applications visées sont en premier lieu d'ordre environnemental.

Ce projet sera décliné sur deux volets :

- Hybrides ferrite/polysaccharide : L'élucidation de la nature des interactions polymère/ion et polymère/oxyde permettra contrôler les mécanismes de formation (en solution) et de stabilisation de nano-ferrites. Le contrôle de la composition (ordre cationique), de la structure (taille, cœur coquille) et des propriétés de surface (fonctionnalisation) conditionnera la structure électronique de l'oxyde et *in fine* les propriétés magnétiques et la réactivité des hybrides.
- Rouilles vertes : La teneur en Fe^{II} et la structure lamellaire des rouilles vertes leurs confèrent une extrême réactivité qui reste à exploiter. Dopage (Mn, Ni, ...), ratio Fe^{III}/Fe^{II} ou cristallinité seront ajustés pour moduler la structure électronique de l'oxyde, ses propriétés magnétiques et orienter sa réactivité notamment vis-à-vis des espèces du phosphore dans une perspective d'étude des conditions d'émergence de la vie.

La caractérisation physico-chimique des matériaux hybrides et poreux, des interactions organique/oxyde, des interfaces matériau/solution et de leurs réactivités nécessitera une approche multi technique. Spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe et spectroscopie de photoémission seront exploitées en tout premier lieu pour révéler des matériaux la structure électronique.

2.7 Activité associée à la recherche

2.7.1 Encadrement doctoral et scientifique

Encadrement de stages

2012 : Stage M2 Haacké M.

2013 : Stage L1 Fall P.A.

2015 : Stage M1 Génois R.

2018 : Stage L3 Chevigny R.

2019 : Stage Elève ingénieur (M1) Maupoix M.-A.

2021 : Stage Elève ingénieur (M1) Jacquemin E.

2022 : Stage Elève ingénieur (L3) Mangin H.

Encadrement doctoral

J'ai participé à la direction de deux thèses en tant que co-encadrant dans le cadre d'une Autorisation à Co-diriger une Thèse (ACT).

Thèse 1 : Mme Hella BOUMAIZA du 01/10/2014 au 23/02/2018

% encadrement : 33% avec Pr C. Ruby 33% et Pr. L. Bergaoui 33%

Titre : Synthèse de matériaux lamellaires à base de manganèse pour la dépollution des eaux

| | |
|--|---|
| Publications | Boumaiza H., Renard A., Rakotomalala Robinson M., Kervern G., Vidal L., Ruby C., Bergaoui L., Coustel R., A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites Journal of Solid State Chemistry 272 (2019) 234–243 |
| | Boumaiza H., Coustel R., Despas C., Ruby C., Bergaoui L., Interaction of ammonium with birnessite: Evidence of a chemical and structural transformation in alkaline aqueous medium Journal of Solid State Chemistry 258 (2018) 543–550 |
| | Boumaiza H., Coustel R., Medjahdi G., Ruby C., Bergaoui L., Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium, Journal of Solid State Chemistry 248 (2017) 18-25 |
| Oraux dans des conférences internationales | Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L., Interaction of ammonium with birnessite: evidence of a chemical and structural transformation, XVI International Clay Conference Clays, from the Oceans to Space, 17-21 July 2017 Granada (Spain) |
| | Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L., Synthèses de birnessites affectées par les conditions opératoires et réactivité vis-à-vis de l'ammonium, The XIIIth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering, 23- 25 Nov 2015 Hammamet (Tunisia) |
| Oraux dans des conférences nationales | Coustel R., Boumaiza H., Kervern G., Despas C., Medjahdi G., Bergaoui L., Ruby C., Caractérisation par RMN du solide de l'interaction cation/feuillelet dans un oxyde lamellaire de manganèse, GFECI 2017 : Colloque 2017 du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, 20-23 Mar 2017, Saint-Dié-des-Vosges (France). |
| | Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L., Synthèses de birnessites affectées par les conditions opératoires, 13ème Colloque du Groupe Français des Argiles 19-21 Mai 2015 Clermont-Ferrand (France) |
| Prix | Prix d'encouragement du Groupe Français de Argiles à H. Boumaiza (2015) |
| Devenir du docteur | - Post doc à l'Université de Mulhouse 2018-2019 - Depuis mars 2019 CDI Ingénieure sciences et techniques de l'eau, Aquadrinks & Water Science Technology team, Danone (France) |

Thèse 2 : M. Mbolantenaina RAKOTOMALALA ROBINSON du 01/10/2016 au 18/12/2019

% encadrement : 50% avec Martine MALLET 50%

Titre : Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

| | |
|--|--|
| Publications | Rakotomalala Robinson M., Coustel R., Abdelmoula M., Mallet M., As(V) and As(III) sequestration by starch functionalized magnetite nanoparticles: influence of the synthesis route onto the trapping efficiency, <i>Sci. Techn. Adv. Mater.</i> 21 (2020) 524 |
| | Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Mallet M., Coustel R. Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties <i>Journal of Solid State Chemistry</i> 277 (2019) 587–593 |
| | Boumaiza H., Renard A., Rakotomalala Robinson M., Kervern G., Vidal L., Ruby C., Bergaoui L., Coustel R., A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites <i>Journal of Solid State Chemistry</i> 272 (2019) 234–243 |
| Oraux dans des conférences internationales | Rakotomalala M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M., Starch functionalized magnetite for arsenic nanoremediation, 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mössbauer - 19 to 23 May 2019, Montpellier (France) |
| | Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M. Synthèse, caractérisation et réactivité de nano-composites magnétiques, Journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer 17-18 May 2018, Bordeaux (France) |
| Prix | Prix de thèse du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (2021) |
| Devenir du docteur | 2020-2021 ATER au Laboratoire PEIRENE (Limoges) 2021-2022 ATER au LCPME (Nancy) 2023-... Post doc à l'IRCP (Paris) |

Encadrement Postdoctoral

Amira DOGGAZ (ATER – Polytech Nancy – LCPME, du 01/11/2018 au 31/08/2019)

| | |
|---------------------------|---|
| Publication | Doggaz A., Coustel R., Durand P., Humbert F., Ruby C.*, Birnessite: A New Oxidant for Green Rust Formation, <i>Materials</i> 13 (2020) 3777 |
| Devenir du post doctorant | 2019-2021 Ingénieur de recherche LRPG (Nancy) 2021-2022 Postdoc IS2M (Mulhouse) 2022-... Ingénieur R&D Kumulus |

2.7.2 Contrats de recherche évalués suite à appel à projet

| Type de contrat | Année | Rôle | Montant total du contrat | Part revenant au laboratoire |
|--|-------|------------|--------------------------|------------------------------|
| Appel à projet Région Lorraine | 2013 | Porteur | 27 k€ | 100 % |
| Appel à projet Institut Jean Bariol (Université de Lorraine) | 2016 | Porteur | 4 k€ | 50 % |
| Appel à projet région Lorraine | 2018 | Partenaire | 299 k€ | 20 % |
| Appel à projet Institut Jean Bariol (Université de Lorraine) | 2019 | Porteur | 4 k€ | 50 % |
| Appel à projet Institut Jean Bariol (Université de Lorraine) | 2021 | Partenaire | 4 k€ | 50 % |
| Appel à projet Intra Carnot ICEEL | 2021 | Porteur | 28 k€ | 50 % |
| Appel à projet Institut Jean Bariol (Université de Lorraine) | 2022 | Porteur | 4 k€ | 50 % |
| Appel à projet ANR | 2022 | Partenaire | 480 k€ | 25 % |

2.7.3 Diffusion et rayonnement

Jurys de thèse hors établissement

Examineur de la thèse de M. Haacké (15/12/2015), Université de Montpellier.

Activités au sein des sociétés savantes ou associations

2022-... Membre du bureau du GFSM

2016-... Membre du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (GFSM)

Organisation colloques, journées d'étude

2022 43^{ème} Journées Annuelles du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (17-18 mai 2022, Nancy)

Membre du comité scientifique et du comité d'organisation (rédaction des actes, site web)

2016 Ecole thématique du CNRS Interspectromic (4-7 avr 2016) organisée par le LCPME

Animation de TP XPS

Invitations dans des universités étrangères

2021-2023 Enseignant invité à Washington State University (USA) (2 x 2 semaines)

2.8 Publications et communications

Articles dans revues internationales à comité de lecture (**en gras** les publications dans le cadre de thèses co-encadrées)

1. Rouessac V., Coustel R., Bosc F., Durand J., Ayrat A., Characterisation of mesostructured TiO₂ thin layers by ellipsometric porosimetry, *Thin Solid Films* 495 (2006) 232
2. Witkowski N., Coustel R., Pluchery O., Borensztein Y., RAS: An efficient probe to characterize Si(001)-(2×1) surfaces, *Surf. Sci.* 600 (2006) 5142
3. Pluchery O., Coustel R., Witkowski N., Borensztein Y., Adsorption of phenylacetylene on Si(100)-2×1: kinetics and structure of the adlayer, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22635
4. Coustel R., Witkowski N., Adsorption geometry of pyridine on the single domain Si(100)-2×1 surface: fully polarization resolved NEXAFS, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14102
5. Coustel R., Carniato S., Boureau G., Thermodynamic factors limiting the preservation of aromaticity of adsorbed organic compounds on Si(100). Example of the pyridine, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 234708
6. Coustel R.*, Benoit à la Guillaume Q., Calvo V., Renault O., Dubois L., Duclairoir F., Pauc, N., Measurement of the Surface Recombination Velocity in Organically Functionalized Silicon Nanostructures: The Case of Silicon on Insulator, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22265
7. Coustel R.*, Carniato S., Witkowski N., Rochet F., Pyridine on Si(001)-2×1: Density functional theory simulations compared with spectroscopic measurements, *PRB* 85 (2012) 035323
8. Coustel R.*, Borensztein Y., Pluchery O., Witkowski N., Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation, *PRL* 111 (2013) 096103
9. Coustel R.*, Haacké M., Rouessac V., Durand J., Drobek M., Julbe A., An insight into the structure-property relationships of PECVD SiC_xN_y(O):H materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* 191 (2014) 97
10. Coustel R.*, Pluchery O., Witkowski N., Borensztein Y., Mechanism of Benzene Monolayer Formation on Si(100)-2×1 Studied by Surface Differential Reflectance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 10740
11. Coustel R.*, Carniato S.*, Boureau G.*, Entropy, the Silent Killer of Aromaticity of Adsorbed Pyridine on Si(100) and Ge(100), *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 17505
12. Haacké M., Coustel R., Rouessac V.*, Drobek M., Roualdès S., Julbe A., Optimization of the molecular sieving properties of amorphous SiC_xN_y:H hydrogen selective membranes prepared by PECVD, *Eur. Phys. J. Special Topics* 224 (2015) 1935
13. Lee D., Kaushik M., Coustel R., Chenavier Y., Chanal M., Bardet M., Dubois L., Okuno H., Rochat N., Duclairoir F., Mouesca J.-M.*, De Paëpe G.*, Solid-State NMR and DFT Combined for the Surface Study of Functionalized Silicon Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 16047
14. Haacké M., Coustel R., Rouessac V.*, Roualdès S., Julbe A., Microwave PECVD silicon carbonitride thin films: a FTIR and ellipsoporosimetry study, *Plasma Processes Polym.* 13 (2016) 258
15. Coustel R., Carniato S., Boureau G.*, A Possible Application of the Contribution of Aromaticity to Entropy: Thermal Switch, *Entropy* 18 (2016) 456
16. **Boumaiza H., Coustel R., Medjahdi G., Ruby C.*, Bergaoui L., Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium, *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 18**
17. Coustel R.*, Haacké M., Rouessac V., André E., Roualdès S., Julbe A., Vibrational frequencies of hydrogenated silicon carbonitride: A DFT study, *Surf. Coat. Tech.* 325 (2017) 437

18. Boileau F., Capon F.*, Coustel R., Laffez P., Barrat S., Pierson J.F., Inductive Effect of Nd for Ni³⁺ Stabilization in NdNiO₃ Synthesized by Reactive DC Cosputtering, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 21579
19. Haye E.*, Bruyère S., André E., Boulet P., Barrat S., Capon F., Miska P., Migot S., Carteret C., Coustel R., Gendarme C., Diliberto S., Munnuk F., LaFeOxNy perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties, *J. Alloys Compd.* 724 (2017) 74
20. Boumaiza H., Coustel, R., Despas C., Ruby C., Bergaoui L.*, **Interaction of ammonium with birnessite: Evidence of a chemical and structural transformation in alkaline aqueous medium, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 543**
21. Boumaiza H., Renard A., Rakotomalala Robinson M., Kervern G., Vidal L., Ruby C., Bergaoui L., Coustel R.*, **A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites, *J. Solid State Chem.* 272 (2019) 234**
22. Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Mallet M., Coustel R.*, **Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties, *J. Solid State Chem.* 277 (2019) 587**
23. Rakotomalala Robinson M., Coustel R., Abdelmoula M., Mallet M.*, **As(V) and As(III) sequestration by starch functionalized magnetite nanoparticles: influence of the synthesis route onto the trapping efficiency, *Sci. Techn. Adv. Mater.* 21 (2020) 524**
24. Doggaz A., Coustel R., Durand P., Humbert F., Ruby C.*, Birnessite: A New Oxidant for Green Rust Formation, *Materials* 13 (2020) 3777
25. Wang W. J., Roberts F., Peterson S., Ha S.*, Scudiero L.*, Coustel R., Mallet M., Abdelmoula M., Ruby C., Iron-iron oxide supported palladium catalyst for the interconversion of formate and carbon dioxide *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 131763
26. Cornu D.*, Coustel R., Durand P., Carteret C.*, Ruby C.*, How can pH drop while adding NaOH? Formation and transformation of Mn₄(OH)₆SO₄ *J. Solid State Chem.* 305 (2022) 122631
27. Cornu D.*, Coustel R., Renaudin G., Rogez G., Renard A., Durand P., Carteret C., Ruby C. *, Synthesis and characterization of a new monometallic layered double hydroxide using manganese. *Dalton Trans.* 51 (2022) 11787
28. Abdelmoula M., Ruby C.,*. Mallet M, Ghanbaja J., Coustel R., Scudiero L., Wang W.J., Identification of a Fe(OH)₂-like phase in the core-shell structure of nano-zero-valent Fe and its evolution when interacting with Pd²⁺aq ions by Mössbauer spectroscopy, XPS, and TEM. *J. Phys. Chem. Sol.* 172 (2023) 111066
29. **Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Mallet M., Coustel R.* The role of starch in nano-magnetite formation: A spectrometric and structural investigation *Mater. Chem. Phys.* 297 (2023) 127285**
30. Coustel R.,* Boucly A., André E., Di Bitetto A., Bournel F., Gallet J.-J., Rochet F., Carteret C., NAP-XPS Probes the Electronic Structure of the Mg-Al-Cl Layered Double Hydroxide upon Controlled Hydration. *J. Phys. Chem. C* 127 (2023) 4144-4153

Communications orales dans congrès internationaux

1. China France 2nd Workshop on Advanced Materials 31.8-2.9, 2016, Metz, France, PECVD a-SiC_xN_y(O):H materials for H₂ separation membranes - An insight into the structure-property relationships, R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, E. André, M. Drobek, C. Charmette, S. Roualdes, A. Julbe
2. XVI International Clay Conference Clays, from the Oceans to Space 17-21 Jul 2017 Granada (Spain), Hydration of layered double hydroxides probed by near ambient pressure X-ray photoemission spectroscopy, R. Coustel, A. Boucly, F. Bournel, J.-J. Gallet, A. Di Bitetto, E. André, F. Rochet, C. Carteret
3. 43ème Journées Annuelles du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer, 17-18 mai 2022 Nancy (France), Nano-remédiation : magnétite fonctionnalisée par de l'amidon

pour la séquestration de l'arsenic, R. Coustel, M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet

4. AIPEA – XVII International Clay Conference (ICC 2022), 25–29 JULY 2022, Istanbul, Turkey, Nano-remediation: starch functionalized magnetite for As sequestration, R. Coustel, M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet
5. AIPEA – XVII International Clay Conference (ICC 2022), 25–29 JULY 2022, Istanbul, Turkey, A multi-technique approach to probe cations in birnessite and their hydration state, R. Coustel, D. Cornu, E. André, L. Pérez Ramírez, J.-J. Gallet, F. Bournel, C. Ruby, C. Carteret, F. Rochet

*Communications orales dans congrès internationaux (par un collaborateur, **en gras** les communications données par des doctorants co-encadrés)*

1. International Conference on NANO-Structures Self-Assembling 2 - 5 Jul 2006 Aix en Provence (France), Real-time optical UV-visible spectroscopies to monitor molecular adsorption on reconstructed silicon surface, Pluchery O., Witkowski N., Coustel R., Borensztein Y.
2. Optics of Surfaces and Interfaces (OSI-VII) 15 - 20 Jul 2007 Jackson Hole, Wyoming, (USA), Gas Adsorption on Semiconductor Surfaces monitored by Surface Reflectance Spectroscopies, Borensztein Y., Witkowski N., Pluchery O., Coustel R.
3. International school of solid state physics EPIOPTICS 19 - 26 Jul 2008 Erice (Italy), Effect of reconstructions and adsorptions on the optical properties of semiconductor surfaces, Borensztein Y., Coustel R., Pluchery O., Witkowski N.
4. International Conference NanoScience + Technology (ICN+T) 20 - 25 Jul 2008 Keyston (USA), STM and optical spectroscopies for sub-monolayers monitoring of the adsorption of benzene derivatives on Si(100) in UHV, Pluchery O., Witkowski N., Borensztein Y., Coustel R.
5. First international seminar on “Nanoporous and nanostructured materials for energy, environment and health” 18 Sep 2013 Montpellier (France), Design of membrane materials and multifunctional systems, for gas and vapor separations, Haacké M., Rouessac V., Coustel R., Drobek M., Durand J., Julbe A.
6. 2nd Summer school- Inorganic membranes for green chemical production and clean power generation 4 - 6 Sep 2013 Valencia (Spain), Non-oxide molecular sieve membranes for gas separation, Haacké M., Rouessac V., Coustel R., Drobek M., Durand J., Julbe A.
7. 13th Conference of the European Ceramic Society 23 - 27 Jun 2013 Limoges (France), Non-oxide molecular sieve membranes for high temperature gas separation, Haacké M., Rouessac V., Coustel R., Drobek M., Durand J., Julbe A.
8. Chaire TOTAL- 2nd International School on Chemistry and Renewable Energies, 20.-23.3. 2014, Innovative microporous a-SiC_xN_y:H membranes synthesized by PECVD for H₂/CO₂ separation, M. Haacké, V. Rouessac, R. Coustel, J. Durand, S. Roualdès, M. Drobek, A. Julbe
9. IVC-19 19th International Vacuum Congress / ICN+T 2013 International Conference on Nanoscience + Technology 9 - 13 Sep 2013 Paris (France), Unusual two-stage kinetics: unraveling the adsorption of ethylene on Si(100) by real-time optical reflectance measurements and Monte-Carlo approach, Borensztein Y., Pluchery O., Witkowski N., Coustel R.
10. ICIM14- 13th International conference on inorganic membranes 6 - 9 Jul 2014 Brisbane (Australia), Silicon carbide - An attractive membrane material, Julbe A., Rouessac V., Haacké M., Drobek M., Coustel R., Roualdès S., Guizard C.
11. **The XIIIth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering 23 - 25 Nov 2015 Hammamet (Tunisia), Synthèses de birnessites affectées par les conditions opératoires et réactivité vis-à-vis de l'ammonium, Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L.**

12. International Conference on Inorganic Membranes (ICIM14), Atlanta, USA, 10-13 July 2016, H₂ selective SiCN-based membranes prepared by PECVD Investigation of structure-property relationships, V. Rouessac, R. Coustel, M. Haacké, M. Drobek, C. Charmette, S. Roualdès, A. Julbe
13. **XVI International Clay Conference Clays, from the Oceans to Space 17-21 Jul 2017 Granada (Spain), Interaction of ammonium with birnessite: evidence of a chemical and structural transformation, Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L.**
14. Journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer 17-18 May 2018, Bordeaux (France), Synthèse, caractérisation et réactivité de nano-composites magnétiques, Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M.
15. 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mössbauer, 19 - 23 May 2019, Montpellier (France), Starch functionalized magnetite for arsenic nanoremediation, Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M.
16. Journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer 19-21 May 2021, Rouen (France), Synthèse, propriétés physico-chimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nano-particules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon, Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M.
17. AIPEA – XVII International Clay Conference (ICC 2022), 25–29 JULY 2022, Istanbul, Turkey, Synthesis and characterization of a new monometallic layered double hydroxide based on Mn, D. Cornu, R. Coustel, G. Renaudin, G. Rogez, P. Durand, A. Renard, C. Carteret, C. Ruby

Communications orales dans congrès nationaux

1. GFECI 2017 : Colloque 2017 du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion 20-23 Mar 2017, Saint-Dié-des-Vosges (France), Caractérisation par RMN du solide de l'interaction cation/feuillelet dans un oxyde lamellaire de manganèse, Coustel R., Boumaiza H., Kervern G., Despas C., Medjahdi G., Bergaoui L., Ruby C.

*Communications orales dans congrès nationaux (par un collaborateur, **en gras** les communications données par des doctorants co-encadrés)*

1. Mini-colloque : Atomes et Molécules en interaction avec des surfaces au sein de Physique Atomique, Moléculaire et Optique (PAMO) 7 - 10 Jul 2008 Lille (France) O. Pluchery, N. Witkowski, Y. Borensztein, R. Coustel
2. Matériaux 2014 - 28 Nov 2014 Montpellier (France), Membranes céramiques non-oxydes a-SiC_xN_y:H permselectives à l'hydrogène, Haacké M., Coustel R., Rouessac V., Roualdès S., Charmette C., Durand J., Julbe A.
3. **13ème Colloque du Groupe Français des Argiles 19 - 21 May 2015 Clermont-Ferrand (France), Synthèses de birnessites affectées par les conditions opératoires, Boumaiza H., Coustel R., Ruby C., Bergaoui L.**
4. GFECI 2021 : Colloque 2021 du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion 16-18 Mar 2021 (en distanciel), Un analogue de la rouille verte à base de manganèse, Cornu D., Coustel R., Durand P., Mallet M., Renard A., Ruby C.
5. 19ème Colloque du Groupe Français des Argiles (Paris – 2022), Synthèse et caractérisation d'un nouvel hydroxyde double lamellaire monométallique à base de Mn, D. Cornu, R. Coustel, G. Renaudin, G. Rogez, P. Durand, A. Renard, C. Carteret, C. Ruby
6. Spectroscopies de PhotoEmission - 16-18 mai 2022-Dijon, Nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'amidon; application à l'élimination de l'arsenic, M. Mallet, M. Rakotomala Robinson, M. Abdelmoula, A. Renard, R. Coustel

Séminaire invité

1. Materials Science and Engineering Department, Washington State University (USA), 15 avril 2022, A multi technique approach for characterization of materials of environmental interest R. Coustel, A. Di Bitetto, E. André, P. Durand, A. Boucly, F. Bournel, J.-J. Gallet, F. Rochet, C. Carteret, M. Mallet, M. Abdelmoula

Séminaires

1. Journée Scientifique du LCPME 4 octobre 2012 Assemblages de molécules organiques sur silicium, R. Coustel
2. Journée Scientifique du LCPME 24 mai 2016 (Nancy), UPS@LCPME, R. Coustel
3. Journée Scientifique axe M2H de l'IJB 2 décembre 2016, Caractérisation par RMN du solide de l'interaction cation/feuillelet dans un oxyde lamellaire de manganèse, R. Coustel, C. Ruby, H. Boumaiza, G. Kervern
4. Journée Scientifique de l'Institut Jean Bariol, 9 décembre 2016 (Nancy), UPS@LCPME, R. Coustel
5. 20 ans du LCPME, 16 octobre 2017, Structures et propriétés d'interfaces minérales en conditions environnementales, M. Abdelmoula, E. André, C. Carteret, R. Coustel
6. Journées scientifiques du GDR SolvATE, 16-17 mai 2018 (Nancy), Mg-Al Chloride Layered Double Hydroxides: Hydration probed by Near Ambient Pressure X-Ray Photoemission Spectroscopy, R. Coustel, A. Boucly, F. Bournel, J.-J. Gallet, A. Di Bitetto, E. André, F. Rochet, C. Carteret
7. Journée scientifique du LCPME 16 juin 2022 (Nancy), Nano-remediation: starch functionalized magnetite for As sequestration, R. Coustel, M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet
8. 2^{ème} réunion des utilisateurs PMD²X, CRM2, 7 mars 2023 (Nancy), Nano-remédiation : magnétite fonctionnalisée par de l'amidon pour la séquestration de l'arsenic, R. Coustel, M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet

Séminaires (par un collaborateur, **en gras** les communications données par des doctorants co-encadrés)

1. **Journée Scientifique du LCPME 29 avril 2015 (Nancy), Synthèses de birnessites influencées par les conditions opératoires, H. Boumaiza, R. Coustel, L. Bergaoui, C. Ruby**
2. **Journée Scientifique du LCPME 27 septembre 2018 (Nancy), Synthèse, caractérisation et réactivité de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par de l'amidon, M. Rakotomalala Robinson, R. Coustel, M. Abdelmoula, M. Mallet**
3. 2^{ème} réunion des utilisateurs PMD²X, CRM2, 7 mars 2023 (Nancy), A multi-technique approach to probe cations in birnessite and their hydration state R. Coustel, D. Cornu, E. André, L. Pérez Ramirez, J.-J. Gallet, F. Bournel, C. Ruby, C. Carteret, F. Rochet

Communications par affiche

1. European Materials Research Society (EMRS) 31 May – 3 Jun 2005 Strasbourg (France), Characterisation of mesostructured TiO₂ thin layers by ellipsometric porosimetry, Rouessac V., Coustel R., Bosc F., Durand J., Ayral A.
2. Journée surface et interface (JSI) 1 - 3 Feb 2006 Marseille (France), Etude par STM et spectroscopie optique de monocouches de phénylacétylène déposé sur Si(100)-2x1, Coustel R., Pluchery O., Witkowski N., Borensztein Y.
3. International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T) 30 Jul - 4 Aug 2006 Basel (Switzerland), Combined Optical and STM Investigation of the Adsorption Mechanism of Phenylacetylene on Si(100)-2x1 in UHV, Pluchery O., Coustel R., Witkowski N., Borensztein Y.
4. Journées de la Matière Condensée (JMC10) 28 Aug - 1 Sep 2006 Toulouse (France), Etude par STM et spectroscopie optique de monocouches de phénylacétylène adsorbées sur Si(100)-2x1, Coustel R., Pluchery O., Witkowski N., Borensztein Y.
5. European Conference on Surface Science (ECOSS) 4 - 8 Sep 2006 Paris (France), Combined optical and STM investigation of the adsorption mechanism of phenylacetylene on Si(100)-2x1 in UHV, Pluchery O., Coustel R., Witkowski N., Royer S., Borensztein Y.
6. SOLEIL Workshop St Aubin (France), Polarization and angle-resolved NEXAFS of pyridine adsorbed on oriented single-domain Si(100)-2x1 surface, Coustel R., Witkowski N.
7. Journée surface et interface 29 - 31 Jan 2007 Paris (France), Etude par STM et spectroscopie optique de monocouches de phénylacétylène déposé sur Si(100)-2x1, Coustel R., Pluchery O., Witkowski N., Royer S., Borensztein Y.
8. Journée surface et interface 28 - 30 Jan 2008 Grenoble (France), Détermination de la géométrie d'adsorption de la pyridine sur la surface mono-domaine Si(100)-2x1 par spectroscopie NEXAFS résolue en angle, Coustel R., Witkowski N.
9. 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X Ray Physics 11 - 16 Jul 2010 Vancouver (Canada), Adsorption of pyridine on Si(001)-2x1 surface revisited by theoretical simulation of HREELS, XPS and polarization resolved NEXAFS spectra, Coustel R., Carniato S., Rochet F.
10. EUROMAT (European Congress on Advanced Materials and Processes) 12-15 Sep 2011 Montpellier (France), Gas selective silicon carbonitride membrane, Rouessac V., Drobek M., Motuzas J., Coustel R., Durand J., Julbe A.
11. ICOM 2011, International Congress on Membranes and Membranes Processes 23 - 29 Jul 2011 Amsterdam (The Netherlands), An ultramicroporous non-oxide material for a new generation of molecular sieve membranes, Rouessac V., Kafrouni W., Drobek M., Motuzas J., Coustel R., Durand J., Julbe A.
12. ICIM12- 12th International conference on inorganic membranes 9 - 13 Jul 2012 Enschede (The Netherlands), Gas selective amorphous silicon carbonitride tubular membranes, Coustel R., Rouessac V., Drobek M., Charmette C., Durand J., Julbe A.
13. 4th Int. IMeTI workshop: Inorganic Membrane Technology - Advanced Prod. & Design Montpellier 27 - 28 Mar 2012 (France), Non-Oxide Asymmetric Meso-Microporous Stacks for PECVD a-SiC_xN_y:H Gas Selective Membranes, Coustel R., Rouessac V., Drobek M., Charmette C., Haacké M., Vargas-Gonzales M., Durand J., Julbe A.
14. Journées des Plasmas Froids, La Rochelle, France 14-17.10. 2013, Membranes de type a-SiC_xN_y:H réalisées par PECVD pour la purification de H₂, M. Haacké, R. Coustel, V. Rouessac, S. Roualdès, M. Drobek, J. Durand, A. Julbe
15. ICIM14- 13th International conference on inorganic membranes 6 - 9 Jul 2014 Brisbane (Australia), Amorphous silicon carbonitride molecular sieve membranes - An insight into their structure-property relationships, Rouessac V., Coustel R., Haacke M., Drobek M., Charmette C., Durand J., Roualdes S., Julbe A.
16. Matériaux 2014 - 28 Nov 2014 Montpellier (France), Membranes Innovantes pour la Séparation de l'Hydrogène, Rouessac V., Haacké M., Coustel R., Pullumbi P., Basin M., Roualdès S., Julbe A., Charmette C., Lagarde T., Pupier C., Louradour E.

17. 2nd Balard Chemistry Conferences, Montpellier, France, 5-8.4.2016, An insight into the structure–property relationships of PECVD a-SiC_xN_y:H membranes, V. Rouessac, R. Coustel, M. Haacké, M. Drobek, C. Charmette, S. Roualdes, A. Julbe
18. Journées Scientifiques du Comité Spectroscopie d'Electrons (JSE 2017) 17-18 May 2017 Paris (France), Nano-composite à base de magnétite fonctionnalisée avec l'amidon, Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Coustel R., Mallet M.
19. 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mössbauer, 19 - 23 May 2019, Montpellier (France), Starch functionalized magnetite nanoparticles: oxidation-precipitation vs coprecipitation methods, Coustel R., Rakotomalala Robinson M., Abdelmoula M., Mallet M.
20. GFECI 2021 : Colloque 2021 du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion 16-18 Mar 2021 (en distanciel), Vibration des cations métalliques insérés dans une structure birnessite, Coustel R., André E., Durand P., Carteret C., Ruby C., Cornu D.

2.9 Bibliographie

- (1) Alemán, J. V.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R. F. T. Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79* (10), 1801–1829. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- (2) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (8), 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- (3) Kachian, J. S.; Wong, K. T.; Bent, S. F. Periodic Trends in Organic Functionalization of Group IV Semiconductor Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (2), 346–355. <https://doi.org/10.1021/ar900251s>.
- (4) Hamers, R. J.; Coulter, S. K.; Ellison, M. D.; Hovis, J. S.; Padowitz, D. F.; Schwartz, M. P.; Greenlief, C. M.; Russell, J. N. Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (9), 617–624. <https://doi.org/10.1021/ar970281o>.
- (5) Pluchery, O.; Coustel, R.; Witkowski, N.; Borensztein, Y. Adsorption of Phenylacetylene on Si(100)-2 × 1: Kinetics and Structure of the Adlayer. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (45), 22635–22643. <https://doi.org/10.1021/jp063988d>.
- (6) Coustel, R.; Carniato, S.; Boureau, G. Entropy, the Silent Killer of Aromaticity of Adsorbed Pyridine on Si(100) and Ge(100). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (31), 17505–17510. <https://doi.org/10.1021/jp500195r>.
- (7) Coustel, R.; Carniato, S.; Rochet, F.; Witkowski, N. Pyridine on Si(001)-(2 × 1): Density Functional Theory Simulations Compared with Spectroscopic Measurements. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (3), 035323. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.035323>.
- (8) Coustel, R.; Carniato, S.; Boureau, G. Thermodynamic Factors Limiting the Preservation of Aromaticity of Adsorbed Organic Compounds on Si(100): Example of the Pyridine. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (23), 234708. <https://doi.org/10.1063/1.3599709>.
- (9) Coustel, R.; Witkowski, N. Adsorption Geometry of Pyridine on the Single Domain Si(100)-2 × 1 Surface: Fully Polarization Resolved NEXAFS. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (36), 14102–14107. <https://doi.org/10.1021/jp803842h>.
- (10) Coustel, R.; Carniato, S.; Boureau, G. A Possible Application of the Contribution of Aromaticity to Entropy: Thermal Switch. *Entropy* **2016**, *18* (12), 456. <https://doi.org/10.3390/e18120456>.
- (11) Coustel, R. Résultat Non Publié.
- (12) Borensztein, Y.; Pluchery, O.; Witkowski, N. Probing the Si-Si Dimer Breaking of Si (100) 2 × 1 Surfaces upon Molecule Adsorption by Optical Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (11), 117402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.117402>.
- (13) Coustel, R.; Borensztein, Y.; Pluchery, O.; Witkowski, N. Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (9), 096103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.096103>.
- (14) Cuba-Chiem, L. T.; Huynh, L.; Ralston, J.; Beattie, D. A. In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, PH Effects, and Adsorption Kinetics. *Langmuir* **2008**, *24* (15), 8036–8044. <https://doi.org/10.1021/la800490t>.
- (15) Tabor, R. F.; Eastoe, J.; Dowding, P. J. A Two-Step Model for Surfactant Adsorption at Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (2), 424–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.047>.

- (16) Chiron, N.; Guilet, R.; Deydier, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a Grafted Silica: Isotherms and Kinetic Models. *Water Res.* **2003**, *37* (13), 3079–3086. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00156-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00156-8).
- (17) Weng, S.-L. Photoemission and Electron-Stimulated Desorption Studies of H on W(110): Single-versus Two-Binding-Site Models. *Phys. Rev. B* **1982**, *25* (10), 6188–6194. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.6188>.
- (18) You, H.; Fain, S. C. Adsorption Kinetics and Thermal Desorption Measurements for Oxygen Layers on Graphite. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (8), 5886–5888. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.5886>.
- (19) Coustel, R.; Pluchery, O.; Witkowski, N.; Borensztein, Y. Mechanism of Benzene Monolayer Formation on Si(100)-2×1 Studied by Surface Differential Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (20), 10740–10745. <https://doi.org/10.1021/jp412327p>.
- (20) Nagaoka, H.; Imae, T. Analytical Investigation of Two-Step Adsorption Kinetics on Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264* (2), 335–342. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00314-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00314-X).
- (21) Coustel, R.; Benoît à la Guillaume, Q.; Calvo, V.; Renault, O.; Dubois, L.; Duclairioir, F.; Pauc, N. Measurement of the Surface Recombination Velocity in Organically Functionalized Silicon Nanostructures: The Case of Silicon on Insulator. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (45), 22265–22270. <https://doi.org/10.1021/jp207946e>.
- (22) Morooka, S.; Kusakabe, K. Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation. *MRS Bull.* **1999**, *24* (3), 25–29. <https://doi.org/10.1557/S0883769400051873>.
- (23) Haacké, M.; Coustel, R.; Rouessac, V.; Drobek, M.; Roualdès, S.; Julbe, A. Optimization of the Molecular Sieving Properties of Amorphous SiC_xN_y:H Hydrogen Selective Membranes Prepared by PECVD. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2015**, *224* (9), 1935–1943. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02511-y>.
- (24) Coustel, R.; Haacké, M.; Rouessac, V.; Durand, J.; Drobek, M.; Julbe, A. An Insight into the Structure–Property Relationships of PECVD SiC_xN_y(O):H Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *191*, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.043>.
- (25) Haacké, M.; Coustel, R.; Rouessac, V.; Roualdès, S.; Julbe, A. Microwave PECVD Silicon Carbonitride Thin Films: A FTIR and Ellipsoporosimetry Study: Microwave PECVD Silicon Carbonitride Thin Films.... *Plasma Process. Polym.* **2016**, *13* (2), 258–265. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500058>.
- (26) Coustel, R.; Haacké, M.; Rouessac, V.; André, E.; Roualdès, S.; Julbe, A. Vibrational Frequencies of Hydrogenated Silicon Carbonitride: A DFT Study. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *325*, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.017>.
- (27) Yang, Z.; Zhang, C.; Zeng, G.; Tan, X.; Wang, H.; Huang, D.; Yang, K.; Wei, J.; Ma, C.; Nie, K. Design and Engineering of Layered Double Hydroxide Based Catalysts for Water Depollution by Advanced Oxidation Processes: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (8), 4141–4173. <https://doi.org/10.1039/C9TA13522G>.
- (28) Fahel, J.; Kim, S.; Durand, P.; André, E.; Carteret, C. Enhanced Catalytic Oxidation Ability of Ternary Layered Double Hydroxides for Organic Pollutants Degradation. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (19), 8224–8235. <https://doi.org/10.1039/C6DT00441E>.
- (29) Awassa, J.; Soulé, S.; Cornu, D.; Ruby, C.; El-Kirat-Chatel, S. Understanding the Role of Surface Interactions in the Antibacterial Activity of Layered Double Hydroxide Nanoparticles by Atomic Force Microscopy. *Nanoscale* **2022**, *14* (29), 10335–10348. <https://doi.org/10.1039/D2NR02395D>.
- (30) Ameena Shirin, V. K.; Sankar, R.; Johnson, A. P.; Gangadharappa, H. V.; Pramod, K. Advanced Drug Delivery Applications of Layered Double Hydroxide. *J. Controlled Release* **2021**, *330*, 398–426. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.041>.
- (31) Di Bitetto, A.; Kervern, G.; André, E.; Durand, P.; Carteret, C. Carbonate–Hydrogenocarbonate Coexistence and Dynamics in Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 6104–6112. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12192>.

- (32) Wang, L.; Li, Z.; Wu, Q.; Huang, Z.; Yuan, L.; Chai, Z.; Shi, W. Layered Structure-Based Materials: Challenges and Opportunities for Radionuclide Sequestration. *Environ. Sci. Nano* **2020**, *7* (3), 724–752. <https://doi.org/10.1039/C9EN01429B>.
- (33) Asaad, A.; Hubert, F.; Ferrage, E.; Dabat, T.; Paineau, E.; Porion, P.; Savoye, S.; Gregoire, B.; Dazas, B.; Delville, A.; Tertre, E. Role of Interlayer Porosity and Particle Organization in the Diffusion of Water in Swelling Clays. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *207*, 106089. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106089>.
- (34) Holmboe, M.; Wold, S.; Jonsson, M. Porosity Investigation of Compacted Bentonite Using XRD Profile Modeling. *J. Contam. Hydrol.* **2012**, *128* (1–4), 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.10.005>.
- (35) Marry, V.; Turq, P. Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (8), 1832–1839. <https://doi.org/10.1021/jp022084z>.
- (36) Jobbágy, M.; Regazzoni, A. E. Dissolution of Nano-Size Mg–Al–Cl Hydrotalcite in Aqueous Media. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51* (3), 366–369. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.027>.
- (37) Post, J. E. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96* (7), 3447. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>.
- (38) Cygan, R. T.; Post, J. E.; Heaney, P. J.; Kubicki, J. D. Molecular Models of Birnessite and Related Hydrated Layered Minerals. *Am. Mineral.* **2012**, *97* (8–9), 1505–1514. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3957>.
- (39) Murray, J. W. The Surface Chemistry of Hydrous Manganese Dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *46* (3), 357–371. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90045-9).
- (40) Boumaiza, H.; Renard, A.; Rakotomalala Robinson, M.; Kervern, G.; Vidal, L.; Ruby, C.; Bergaoui, L.; Coustel, R. A Multi-Technique Approach for Studying Na Triclinic and Hexagonal Birnessites. *J. Solid State Chem.* **2019**, *272*, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.017>.
- (41) Luther, G. W.; Sundby, B.; Lewis, B. L.; Brendel, P. J.; Silverberg, N. Interactions of Manganese with the Nitrogen Cycle: Alternative Pathways to Dinitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61* (19), 4043–4052. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00239-1).
- (42) Brandes, J. A.; Devol, A. H.; Deutsch, C. New Developments in the Marine Nitrogen Cycle. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (2), 577–589. <https://doi.org/10.1021/cr050377t>.
- (43) Zaied, M.; Chutet, E.; Peulon, S.; Bellakhal, N.; Desmazières, B.; Dachraoui, M.; Chaussé, A. Spontaneous Oxidative Degradation of Indigo Carmine by Thin Films of Birnessite Electrodeposited onto SnO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107* (1–2), 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.035>.
- (44) Scott, M. J.; Morgan, J. J. Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29* (8), 1898–1905. <https://doi.org/10.1021/es00008a006>.
- (45) Feng, X. H.; Zhai, L. M.; Tan, W. F.; Liu, F.; He, J. Z. Adsorption and Redox Reactions of Heavy Metals on Synthesized Mn Oxide Minerals. *Environ. Pollut.* **2007**, *147* (2), 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.028>.
- (46) Qiu, G.; Luo, Y.; Chen, C.; Lv, Q.; Tan, W.; Liu, F.; Liu, C. Influence Factors for the Oxidation of Pyrite by Oxygen and Birnessite in Aqueous Systems. *J. Environ. Sci.* **2016**, *45*, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.012>.
- (47) Gao, T.; Shen, Y.; Jia, Z.; Qiu, G.; Liu, F.; Zhang, Y.; Feng, X.; Cai, C. Interaction Mechanisms and Kinetics of Ferrous Ion and Hexagonal Birnessite in Aqueous Systems. *Geochem. Trans.* **2015**, *16* (1). <https://doi.org/10.1186/s12932-015-0031-3>.
- (48) Postma, D. Concentration of Mn and Separation from Fe in Sediments—I. Kinetics and Stoichiometry of the Reaction between Birnessite and Dissolved Fe(II) at 10°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49* (4), 1023–1033. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90316-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90316-3).
- (49) Ruby, C.; Géhin, A.; Aissa, R.; Génin, J.-M. R. Mass-Balance and Eh–PH Diagrams of FeII–III Green Rust in Aqueous Sulphated Solution. *Corros. Sci.* **2006**, *48* (11), 3824–3837. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.01.002>.

- (50) Verwey, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and Its Transition Point at Low Temperatures. *Nature* **1939**, *144* (3642), 327–328. <https://doi.org/10.1038/144327b0>.
- (51) Verwey, E. J. W.; Haayman, P. W. Electronic Conductivity and Transition Point of Magnetite (“Fe₃O₄”). *Physica* **1941**, *8* (9), 979–987. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(41\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(41)80005-6).
- (52) Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E. Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks. *Chem Commun* **2004**, No. 5, 477–483. <https://doi.org/10.1039/B304532N>.
- (53) Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17* (2), 1247–1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>.
- (54) *Iron Oxides in the Laboratory*; Schwertmann, U., Cornell, R. M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2000. <https://doi.org/10.1002/9783527613229>.
- (55) Huang, X.-L. What Are Inorganic Nanozymes? Artificial or Inorganic Enzymes. *New J. Chem.* **2022**, *46* (32), 15273–15291. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02088B>.
- (56) Pattanaik, A.; Venugopal, R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and Its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloid Interface Sci. Commun.* **2018**, *25*, 41–65. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.06.003>.
- (57) Li, L.; Zhang, C.; Yuan, Z.; Xu, X.; Song, Z. AFM and DFT Study of Depression of Hematite in Oleate-Starch-Hematite Flotation System. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *480*, 749–758. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.224>.
- (58) Weissenborn, P. K.; Warren, L. J.; Dunn, J. G. Selective Flocculation of Ultrafine Iron Ore 2. Mechanism of Selective Flocculation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *99* (1), 29–43. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03112-Q](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03112-Q).
- (59) Laskowski, J. S.; Liu, Q.; O’Connor, C. T. Current Understanding of the Mechanism of Polysaccharide Adsorption at the Mineral/Aqueous Solution Interface. *Int. J. Miner. Process.* **2007**, *84* (1–4), 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.03.006>.
- (60) Filippov, L. O.; Severov, V. V.; Filippova, I. V. Mechanism of Starch Adsorption on Fe–Mg–Al-Bearing Amphiboles. *Int. J. Miner. Process.* **2013**, *123*, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.010>.
- (61) Ma, X. Role of Solvation Energy in Starch Adsorption on Oxide Surfaces. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *320* (1–3), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.011>.
- (62) Rakotomalala Robinson, M.; Abdelmoula, M.; Mallet, M.; Coustel, R. Starch Functionalized Magnetite Nanoparticles: New Insight into the Structural and Magnetic Properties. *J. Solid State Chem.* **2019**, *277*, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.033>.
- (63) Rakotomalala Robinson, M.; Abdelmoula, M.; Mallet, M.; Coustel, R. The Role of Starch in Nano-Magnetite Formation: A Spectrometric and Structural Investigation. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *297*, 127285. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127285>.
- (64) Néel, L. Théorie Du Traînage Magnétique Des Ferromagnétiques En Grains Fins Avec Application Aux Terres Cuites. *Ann. Géophysique* **1949**, *5*, 99–136.
- (65) Fock, J.; Hansen, M. F.; Frandsen, C.; Mørup, S. On the Interpretation of Mössbauer Spectra of Magnetic Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *445*, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.070>.
- (66) Tronc, E.; Prene, P.; Jolivet, J. P.; d’Orazio, F.; Lucari, F.; Fiorani, D.; Godinho, M.; Cherkaoui, R.; Nogues, M.; Dormann, J. L. Magnetic Behaviour of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles by Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Measurements. *Hyperfine Interact.* **1995**, *95* (1), 129–148. <https://doi.org/10.1007/BF02146310>.
- (67) Piquero-Zulaica, I.; Lobo-Checa, J.; El-Fattah, Z. M. A.; Ortega, J. E.; Klappenberger, F.; Auwärter, W.; Barth, J. V. Engineering Quantum States and Electronic Landscapes through Surface Molecular Nanoarchitectures. *Rev. Mod. Phys.* **2022**, *94* (4), 045008. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.94.045008>.
- (68) Duke, C. B. The Birth and Evolution of Surface Science: Child of the Union of Science and Technology. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100* (7), 3858–3864. <https://doi.org/10.1073/pnas.0730358100>.

- (69) Somorjai, G. A.; Li, Y. Impact of Surface Chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108* (3), 917–924. <https://doi.org/10.1073/pnas.1006669107>.
- (70) Coustel, R. Mécanismes de Croissance, Structures et Propriétés Optiques d'assemblages Organiques Sur Surface Si(100)-2×1 Nue Ou Passivée, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- (71) Rakotomalala Robinson, M.; Coustel, R.; Abdelmoula, M.; Mallet, M. As(V) and As(III) Sequestration by Starch Functionalized Magnetite Nanoparticles: Influence of the Synthesis Route onto the Trapping Efficiency. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, *21* (1), 524–539. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1782714>.
- (72) Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*; John Wiley: Chichester ; New York, 2000.
- (73) Hernández, R.; Sacristán, J.; Nogales, A.; Ezquerro, T. A.; Mijangos, C. Structural Organization of Iron Oxide Nanoparticles Synthesized Inside Hybrid Polymer Gels Derived from Alginate Studied with Small-Angle X-Ray Scattering. *Langmuir* **2009**, *25* (22), 13212–13218. <https://doi.org/10.1021/la902441s>.
- (74) Wang, Y.; Li, B.; Zhou, Y.; Jia, D. Chitosan-Induced Synthesis of Magnetite Nanoparticles via Iron Ions Assembly. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (9), 1256–1261. <https://doi.org/10.1002/pat.1121>.
- (75) Kaihara, S.; Suzuki, Y.; Fujimoto, K. In Situ Synthesis of Polysaccharide Nanoparticles via Polyion Complex of Carboxymethyl Cellulose and Chitosan. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2011**, *85* (2), 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.008>.
- (76) Zhu, Y.; Chen, K.; Wang, X.; Guo, X. Spherical Polyelectrolyte Brushes as a Nanoreactor for Synthesis of Ultrafine Magnetic Nanoparticles. *Nanotechnology* **2012**, *23* (26), 265601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/26/265601>.
- (77) Sarkar, D.; Mandal, M. Static and Dynamic Magnetic Characterization of DNA-Templated Chain-Like Magnetite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (5), 3227–3234. <https://doi.org/10.1021/jp208020z>.
- (78) Jones, F.; Cölfen, H.; Antonietti, M. Iron Oxyhydroxide Colloids Stabilized with Polysaccharides. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278* (6), 491–501. <https://doi.org/10.1007/s003960050546>.
- (79) Rashid, Md. H.; Raula, M.; Mandal, T. K. Synthesis of Magnetic Nanostructures: Shape Tuning by the Addition of a Polymer at Low Temperature. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *145* (3), 491–498. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.002>.
- (80) Noqta, O. A.; Aziz, A. A.; Usman, I. A.; Bououdina, M. Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2019**, *32* (4), 779–795. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4939-6>.
- (81) Toledo-Antonio, J. A.; Nava, N.; Martínez, M.; Bokhimi, X. Correlation between the Magnetism of Non-Stoichiometric Zinc Ferrites and Their Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of 1-Butene. *Appl. Catal. Gen.* **2002**, *234* (1–2), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00212-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00212-0).
- (82) Rennard, R. Oxidative Dehydrogenation of Butenes over Ferrite Catalysts. *J. Catal.* **1971**, *21* (3), 282–293. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90147-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90147-3).
- (83) Ramankutty, C. G.; Sugunan, S.; Thomas, B. Study of Cyclohexanol Decomposition Reaction over the Ferros spinels, A1-xCuxFe2O4 (A=Ni or Co and X=0, 0.3, 0.5, 0.7 and 1), Prepared by 'Soft' Chemical Methods. *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, *187* (1), 105–117. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00121-8).
- (84) Manova, E.; Tsoncheva, T.; Paneva, D.; Mitov, I.; Tenchev, K.; Petrov, L. Mechanochemically Synthesized Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *277* (1–2), 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.002>.
- (85) Florea, M.; Alifanti, M.; Parvulescu, V. I.; Mihaila-Tarabasanu, D.; Diamandescu, L.; Feder, M.; Negri, C.; Frunza, L. Total Oxidation of Toluene on Ferrite-Type Catalysts. *Catal. Today* **2009**, *141* (3–4), 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.005>.

- (86) Nordhei, C.; Mathisen, K.; Bezverkhyy, I.; Nicholson, D. Decomposition of Carbon Dioxide over the Putative Cubic Spinel Nanophase Cobalt, Nickel, and Zinc Ferrites. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (16), 6531–6537. <https://doi.org/10.1021/jp7112158>.
- (87) Rezlescu, N.; Rezlescu, E.; Popa, P. D.; Doroftei, C.; Ignat, M. Scandium Substituted Nickel–Cobalt Ferrite Nanoparticles for Catalyst Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *158–159*, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.052>.
- (88) Briceño, S.; Castillo, H. D.; Sagredo, V.; Bramer-Escamilla, W.; Silva, P. Structural, Catalytic and Magnetic Properties of Cu₁-XCoXFe₂O₄. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *263*, 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.007>.
- (89) Khan, A.; Smirniotis, P. G. Relationship between Temperature-Programmed Reduction Profile and Activity of Modified Ferrite-Based Catalysts for WGS Reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* **2008**, *280* (1–2), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.022>.
- (90) Dai, Q.; Nelson, A. Magnetically-Responsive Self Assembled Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4057. <https://doi.org/10.1039/b812669k>.
- (91) Pettignano, A.; Häring, M.; Bernardi, L.; Tanchoux, N.; Quignard, F.; Díaz Díaz, D. Self-Healing Alginate–Gelatin Biohydrogels Based on Dynamic Covalent Chemistry: Elucidation of Key Parameters. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (1), 73–79. <https://doi.org/10.1039/C6QM00066E>.
- (92) Hongbo Du; Deng, F.; Kommalapati, R. R.; Amarasekara, A. S. Iron Based Catalysts in Biomass Processing. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *134*, 110292. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110292>.
- (93) Olivier-Bourbigou, H.; Chizallet, C.; Dumeignil, F.; Fongarland, P.; Geantet, C.; Granger, P.; Launay, F.; Löfberg, A.; Massiani, P.; Maugé, F.; Ouali, A.; Roger, A.-C.; Schuurman, Y.; Tanchoux, N.; Uzio, D.; Jérôme, F.; Duprez, D.; Pinel, C. The Pivotal Role of Catalysis in France: Selected Examples of Recent Advances and Future Prospects. *ChemCatChem* **2017**, *9* (12), 2029–2064. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700426>.
- (94) Sudarsanam, P.; Zhong, R.; Van den Bosch, S.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Sels, B. F. Functionalised Heterogeneous Catalysts for Sustainable Biomass Valorisation. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (22), 8349–8402. <https://doi.org/10.1039/C8CS00410B>.
- (95) Horga, R.; Di Renzo, F.; Quignard, F. Ionotropic Alginate Aerogels as Precursors of Dispersed Oxide Phases. *Nucleation Growth Microstruct. Matrices Creat. Nano-Dispersed Redox Oxide Catal. Oxid. Catal.* **2007**, *325* (2), 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.042>.
- (96) Zhou, Z.; Latta, D. E.; Noor, N.; Thompson, A.; Borch, T.; Scherer, M. M. Fe(II)-Catalyzed Transformation of Organic Matter–Ferrihydrite Coprecipitates: A Closer Look Using Fe Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (19), 11142–11150. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03407>.
- (97) Zhang, S.; Gitungo, S.; Dyksen, J. E.; Raczko, R. F.; Axe, L. Indicator Compounds Representative of Contaminants of Emerging Concern (CECs) Found in the Water Cycle in the United States. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18* (3), 1288. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031288>.
- (98) Kaur, H.; Bala, M.; Bansal, G. Reproductive Drugs and Environmental Contamination: Quantum, Impact Assessment and Control Strategies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (26), 25822–25839. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2754-z>.
- (99) Xu, Y.; Liu, T.; Zhang, Y.; Ge, F.; Steel, R. M.; Sun, L. Advances in Technologies for Pharmaceuticals and Personal Care Products Removal. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12001–12014. <https://doi.org/10.1039/C7TA03698A>.
- (100) Trolard, F.; Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. Identification of a Green Rust Mineral in a Reductomorphic Soil by Mossbauer and Raman Spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61* (5), 1107–1111. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00381-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00381-X).
- (101) Cornu, D.; Coustel, R.; Renaudin, G.; Rogez, G.; Renard, A.; Durand, P.; Carteret, C.; Ruby, C. Synthesis and Characterization of a New Monometallic Layered Double Hydroxide Using Manganese. *Dalton Trans.* **2022**, *51* (31), 11787–11796. <https://doi.org/10.1039/D2DT01835G>.
- (102) Duval, S.; Branscomb, E.; Trolard, F.; Bourrié, G.; Grauby, O.; Heresanu, V.; Schoepp-Cothenet, B.; Zuchan, K.; Russell, M. J.; Nitschke, W. On the Why's and How's of Clay Minerals'

Importance in Life's Emergence. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *195*, 105737.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105737>.

- (103) Schrödinger, E. *What Is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*; Cambridge University Press, 1944.
- (104) Ruby, C.; Usman, M.; Naille, S.; Hanna, K.; Carteret, C.; Mullet, M.; François, M.; Abdelmoula, M. Synthesis and Transformation of Iron-Based Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (1–2), 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.017>.