

## Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule  
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

**MARKUS BAUM**

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

### **The role of water properties and specific ion effects on the evolution of silica nanoconfinement**

Soutenance prévue le **vendredi 9 novembre 2018 à 10h00**

dans l'Auditorium de l'ICSM

Dans cette thèse, les propriétés de l'eau en présence d'ions dans des nanoconfinement à base de silice ont été étudiées. L'objectif principal est de relier ces propriétés à l'évolution des matériaux mésoporeux de silice dans les solutions aqueuses. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé une approche originale consistant à remplir avec des solutions électrolytiques comportant des ions ayant des propriétés cosmotropes différentes,  $XCl_2$  ( $X = Ba, Ca, Mg$ ) des systèmes modèles tels que deux surfaces de silice parallèles et planes espacées de 3 et 5 nm (nanocanaux) et des silices à mésoporosité ordonnée comme les silices SBA-15 (6 nm de taille pores et murs des pores microporeux) et MCM-41 (3 nm de taille de pores et murs des pores denses).

Les résultats obtenus indiquent que la cinétique de remplissage des nanocanaux dépend de la taille du confinement, de la nature des ions et de la solubilité des sels associés aux électrolytes. Dans certains cas, le remplissage incomplet des nanocanaux peut s'expliquer par une diminution de la dynamique de l'eau associée à l'atteinte de la saturation vis-à-vis des sels  $XCl_2$  dans la couche interfaciale. La possible précipitation de phases  $XCl_2$  pourrait permettre d'expliquer le bouchage de certains nanocanaux. Par la suite, les propriétés de l'eau dans des nanoconfinement concave de silice tels que les cylindres ont également été étudiées. La structure de l'eau en présence d'ions et sa dynamique à l'échelle de la picoseconde caractérisées respectivement par FTIR-ATR et diffusion quasi élastique des neutrons, ont été analysées. Les résultats suggèrent que les propriétés structurales et dynamiques de l'eau sont fortement influencées par la taille du confinement, le caractère cosmotrope des ions et l'excès d'ions dans la couche interfaciale.

Enfin, nous avons déterminé l'évolution des deux silices mésoporeuses dans des solutions électrolytiques par diffusion des rayons X aux petits angles. Pour une taille de pore de 3 nm et des murs de pores denses (MCM-41), une dynamique de l'eau lente à une échelle picoseconde conduit probablement à une sursaturation des ions dans la couche interfaciale et donc à une reprécipitation des sels  $XCl_2$  et / ou de la silice plus stable. Dans ce cas, l'évolution du MCM-41 est induite par un processus de dissolution-recondensation / précipitation. Dans les plus grands mésopores du SBA-15, en raison de la microporosité dans la paroi des pores, le processus d'altération est différent. Dès le début, une couche d'altération se forme et la taille des pores augmente jusqu'à saturation de la silice. Par la suite, un processus de recondensation / précipitation similaire à celui observé dans la MCM-41 se produit dans la microporosité. Ces deux types d'évolutions en silice pourraient persister jusqu'à l'obtention d'une phase de silice thermodynamiquement stable.

