



**HAL**  
open science

**Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d’Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire.**

Marc X. Reinholdt

► **To cite this version:**

Marc X. Reinholdt. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d’Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire.. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2001. Français. NNT: . tel-00072356

**HAL Id: tel-00072356**

**<https://theses.hal.science/tel-00072356v1>**

Submitted on 23 May 2006

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

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

**UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

**THESE**

présentée par

**Marc REINHOLDT**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Sujet :

**Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates  
de type Montmorillonite.**

**Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des  
Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire.**

Soutenue le 12 Décembre 2001 devant la commission d'examen composée de :

R. CORTES	Rapporteur
C. FERNANDEZ	Président
R. LE DRED	
J. MIEHE - BRENDLE	
J. PATARIN	
M.-H. TUILIER	
J. YVON	Rapporteur

# **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire est issu de la collaboration entre deux laboratoires de l'Université de Haute Alsace : le Laboratoire de Matériaux Minéraux (LMM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et le Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique (LPSE) de la Faculté des Sciences et Techniques.*

*Je souhaite remercier le Docteur Henri Kessler, directeur du LMM lorsque cette thèse a débuté, et le Professeur Dominique Bolmont, directeur du LPSE, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe respective.*

*Cette thèse a été financée par une allocation du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie, allouée à l'Ecole Doctorale 271, "Sciences : de la molécule, aux matériaux et aux systèmes".*

*Je remercie MM. Robert Cortès, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, et Jacques Yvon, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine et directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Vandoeuvre-lès-Nancy, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à MM. Christian Fernandez, Professeur à l'Université de Caen et Joël Patarin, Directeur de Recherche au CNRS et actuel directeur du LMM, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*Je tiens à remercier les Professeurs Ronan Le Dred et Marie-Hélène Tuilier de m'avoir proposé ce sujet de recherche et d'avoir suivi ce travail durant les trois dernières années.*

*J'exprime ma gratitude au Docteur Jocelyne Brendlé pour m'avoir suivi et conseillé au quotidien durant ma thèse et au Professeur Marie-Hélène Tuilier pour m'avoir initié à l'EXAFS, son aide et ses conseils ont été précieux.*

*Ma reconnaissance va à M. Luc Delmotte pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail. Je le remercie notamment pour tous ses conseils et sa persévérance dans l'aboutissement du dosage par RMN <sup>27</sup>Al.*

*Je voudrais remercier Mme Anne-Marie Flank et M. Robert Cortès pour le chaleureux accueil qu'ils m'ont réservé à chacun de mes séjours au LURE.*

*Plusieurs personnes qui, par leurs conseils, leur savoir-faire ou leur disponibilité, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, doivent être remerciées : Mmes Simone Einhorn, Claire Marichal-Westrich, Josiane Pêche et Lorette Sicard, Melle Anne-Catherine Faust et MM. Jacques Baron, Xavier Bourdon, Régis Gougeon, Jean-Marc Le Meins (notamment pour le modèle de la montmorillonite), Michel Soulard et Mickaël Sicard.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres du LMM et du LPSE que j'ai eu la joie de côtoyer durant ces trois années.*

*Merci à Jocelyne et Julien d'avoir réussi à me supporter durant la difficile période qu'est la rédaction d'une thèse.*

*Pour les bons moments que nous avons partagés, merci à : Jocelyne, Julien, David et notre "grenouille", Bogdan et sa vodka, Mickaël, sa "tisane" et ses pâtes, Lorette et son "ménélisque", Bénédicte, sa "tisane" et son buffet, Jean-Marc, son banana-split et les tartes flambées, Séverinne, Cathy, Ludovic, Delphine, Jérôme, Xavier, Karine, Olivier et Loïc.*

*Je ne peux rien offrir de mieux que mon indéfectible amitié à Lorette et Mickaël pour les remercier de la solidarité dont ils ont fait preuve durant les dernières semaines de la rédaction de ce mémoire.*

*Enfin, les mots ne sont pas suffisants pour remercier Bénédicte sans qui je n'aurais probablement pas écrit ces lignes.*

# Sommaire

## Introduction

## Chapitre I : Généralités

<b>1. <u>Les phyllosilicates</u></b>	<b>5</b>
1.1. <u>Structure</u>	5
1.1.1. Arrangement bidimensionnel	5
1.1.2. Types structuraux	6
1.2. <u>Mode d'empilement des feuillets</u>	8
1.3. <u>Maille élémentaire d'un phyllosilicate</u>	9
1.3.1. Dimensions	9
1.3.2. Contenu en ions	10
1.4. <u>Substitutions</u>	11
1.5. <u>Adaptation des couches entre elles</u>	12
1.6. <u>Classification des phyllosilicates</u>	13
1.7. <u>Ordre - désordre substitutionnel</u>	13
1.7.1. Définition de l'état d'ordre	13
1.7.2. Application aux phyllosilicates	14
1.8. <u>Propriétés des phyllosilicates</u>	15
1.8.1. Adsorption	15
1.8.2. Echange de cations	15
1.8.3. Acidité	16
<b>2. <u>La montmorillonite</u></b>	<b>16</b>
2.1. <u>Structure</u>	16
2.2. <u>Montmorillonites naturelles</u>	17
2.3. <u>Utilisation</u>	19
2.4. <u>Synthèse</u>	19
2.4.1. Etat de l'art	19
2.4.2. Synthèses à basse température et sous faible pression	21
2.4.3. Synthèses hydrothermales réalisées par transformation de minéraux	21

2.4.4. Synthèses hydrothermales réalisées à partir de sources d'éléments métalliques.....	22
2.4.5. Conclusion.....	23

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

<b>1. <u>Introduction</u></b>	<b>25</b>
<b>2. <u>Synthèse hydrothermale</u></b>	<b>25</b>
2.1. <u>Hydrogel</u> .....	26
2.2. <u>Mûrissement</u> .....	27
2.3. <u>Cristallisation</u> .....	27
2.4. <u>Récupération du solide "brut"</u> .....	27
<b>3. <u>Diffraction des rayons X (DRX)</u></b>	<b>28</b>
3.1. <u>Appareils et préparation des échantillons</u> .....	28
3.2. <u>Applications aux argiles et conditions d'enregistrement</u> .....	28
3.3. <u>Identification des phases</u> .....	31
<b>4. <u>Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (TG-ATD)</u></b>	<b>31</b>
4.1. <u>Appareil et conditions d'enregistrement</u> .....	31
4.2. <u>Informations obtenues</u> .....	32
<b>5. <u>Microscopie électronique à balayage (MEB)</u></b>	<b>32</b>
<b>6. <u>Analyses élémentaires</u></b>	<b>32</b>
<b>7. <u>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide</u></b>	<b>34</b>
7.1. <u>Principe</u> .....	34
7.1.1. Phénomène de résonance.....	34
7.1.2. Excitation.....	35
7.1.3. Relaxation.....	36
7.2. <u>Interactions entre les spins</u> .....	37
7.3. <u>Rotation à l'angle magique - <i>Magic Angle Spinning</i> (MAS)</u> .....	38
7.3.1. Principe.....	38
7.3.2. Caractéristiques des noyaux étudiés.....	39
7.3.3. Appareils et conditions d'acquisition.....	39

7.3.4. Traitements.....	41
7.4. <u>RMN <sup>27</sup>Al Multi Quanta (MQ-MAS)</u> .....	41
7.4.1. Principe.....	41
7.4.2. Conditions d'acquisitions.....	42
7.5. <u>RMN <sup>27</sup>Al quantitative</u> .....	42
<b>8. <u>Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)</u></b>	<b>45</b>
8.1. <u>Introduction</u> .....	45
8.2. <u>Principe</u> .....	45
8.3. <u>Spectre d'absorption</u> .....	46
8.4. <u>Formulation mathématique de l'EXAFS</u> .....	48
8.5. <u>Expériences d'absorption X</u> .....	49
8.5.1. Appareil.....	49
8.5.2. Description des lignes de lumière.....	49
8.5.3. Préparation des échantillons et conditions d'acquisitions.....	52
8.6. <u>Analyse des spectres EXAFS</u> .....	54
<b>9. <u>Modèle structural</u></b>	<b>58</b>

**Chapitre III : Synthèse hydrothermale d'un phyllosilicate(M)  
(M<sup>2+</sup> : Mg<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>) de type montmorillonite :  
influence du taux de substitutions octaédrique  
théorique**

<b>1. <u>Introduction</u></b>	<b>61</b>
<b>2. <u>Préparation des échantillons</u></b>	<b>61</b>
<b>3. <u>Caractérisations</u></b>	<b>62</b>
3.1. <u>Diffraction des Rayons X</u> .....	62
3.1.1. Montmorillonites naturelles.....	62
3.1.2. Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	65
3.1.3. Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	73
3.1.4. Conclusion.....	78
3.2. <u>Analyses thermiques</u> .....	79

3.2.1. Argiles naturelles.....	79
3.2.2. Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	81
3.2.3. Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	87
3.2.4. Conclusion.....	91
3.3. <u>Résonance Magnétique Nucléaire <sup>29</sup>Si</u> .....	91
3.3.1. Argiles naturelles.....	91
3.3.2. Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	93
3.3.3. Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> .....	97
3.3.4. Conclusion.....	102
3.4. <u>Résonance Magnétique Nucléaire <sup>27</sup>Al</u> .....	102
3.4.1. Argiles naturelles.....	102
3.4.2. Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	103
3.4.3. Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> .....	108
3.4.4. Conclusion.....	110
3.5. <u>Résonance Magnétique Nucléaire <sup>19</sup>F</u> .....	110
3.5.1. Argiles naturelles.....	110
3.5.2. Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	111
3.5.3. Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	115
3.5.4. Conclusion.....	119
<b>4. <u>Conclusion</u></b>	<b>120</b>

## **Chapitre IV : Synthèse hydrothermale d'un phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite : influence de divers paramètres clés**

<b>1. <u>Introduction</u></b>	<b>123</b>
<b>2. <u>Durée de cristallisation</u></b>	<b>123</b>
2.1. <u>Synthèse hydrothermale</u> .....	123
2.2. <u>Diffraction des rayonsX</u> .....	124
2.3. <u>Analyses thermiques</u> .....	125
2.4. <u>Résonance Magnétique Nucléaire <sup>29</sup>Si</u> .....	128

2.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$ .....	129
2.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$ .....	131
2.7. Conclusion.....	131
<b>3. <u>pH initial du mélange réactionnel</u></b>	<b>133</b>
3.1. Synthèse hydrothermale.....	133
3.2. Diffraction des rayons X.....	134
3.3. Analyses thermiques.....	137
3.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$ .....	139
3.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$ .....	141
3.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$ .....	143
3.7. Conclusion.....	145
<b>4. <u>Rapport molaire F/SiO<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel</u></b>	<b>146</b>
4.1. Synthèse hydrothermale.....	146
4.2. Diffraction des rayons X.....	147
4.3. Analyses thermiques.....	149
4.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$ .....	152
4.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$ .....	153
4.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$ .....	154
4.7. Conclusion.....	156
<b>5. <u>Influence de la nature du cation de compensation</u></b>	<b>156</b>
5.1. Synthèse hydrothermale.....	156
5.2. Diffraction des rayons X.....	157
5.3. Analyses thermiques.....	159
5.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$ .....	161
5.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$ .....	163
5.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$ .....	164
5.7. Conclusion.....	165
<b>6. <u>Conclusion</u></b>	<b>166</b>

**Chapitre V : Etude structurale par EXAFS et RMN  
des phyllosilicates(Mg et Zn) de  
type montmorillonite**

<b>1. <u>Introduction</u></b>	<b>167</b>
<b>2. <u>Caractérisations complémentaires</u></b>	<b>167</b>
2.1. <u>Analyse élémentaire</u> .....	167
2.2. <u>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</u> .....	168
<b>3. <u>Caractérisation par EXAFS</u></b>	<b>169</b>
3.1. <u>Seuil K du zinc (9659 eV)</u> .....	169
3.1.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins.....	173
3.1.2. Résultats des simulations de l'environnement seconds voisins.....	174
3.2. <u>Seuil K du magnésium (1305 eV)</u> .....	176
3.2.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins.....	178
3.3. <u>Seuil K de Al (1559 eV)</u> .....	179
3.3.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins.....	182
3.4. <u>Seuil K de Si (1839 eV)</u> .....	183
3.4.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins.....	185
<b>4. <u>Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire <sup>27</sup>Al MAS</u></b>	<b>186</b>
4.1. <u>Première étape : dosage de l'aluminium total</u> .....	187
4.2. <u>Deuxième étape : détermination précise du rapport Al<sub>V1</sub>/Al<sub>V</sub></u> .....	190
4.2.1. Introduction.....	190
4.2.2. Préparation des échantillons.....	191
4.2.3. Migration du lithium observée par RMN <sup>7</sup> Li.....	192
4.2.4. Dosage par RMN <sup>27</sup> Al.....	193
4.2.4.1. Informations Qualitatives.....	194
4.2.4.2. Résultats du dosage.....	196
<b>5. <u>RMN <sup>67</sup>Zn statique</u></b>	<b>198</b>
<b>6. <u>Discussion</u></b>	<b>198</b>
<b>7. <u>Conclusion</u></b>	<b>201</b>

## **Résumé - Conclusion**

## **Références bibliographiques**

## **Annexes**

# **Introduction**

Certaines théories affirment que les argiles sont à l'origine de la vie. Quoi qu'il en soit, les matériaux argileux sont connus et utilisés par l'homme dès l'aube de son Histoire. En effet, depuis l'ère préhistorique, avec leur utilisation pour réaliser les peintures rupestres ou fabriquer les premières poteries, jusqu'à l'avènement de l'ère industrielle, les argiles ont traversé les millénaires en prenant de plus en plus d'importance au sein de la société. Ainsi, de nos jours, les argiles naturelles sont employées dans des domaines aussi divers que la céramique, le forage pétrolier, le bâtiment, la médecine, la dépollution, ... Cependant, l'inhomogénéité de la taille des particules et de la composition chimique, ainsi que la présence d'impuretés, limitent leur utilisation en chimie fine et en pétrochimie. Un traitement préalable est souvent nécessaire.

Parmi toutes les argiles existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et, de ce fait, également très utilisée. Celle-ci possède une structure bidimensionnelle en feuillets de type 2:1 (Figure A). La charpente de chaque feuillet est constituée d'un plan octaédrique intercalé entre deux plans tétraédriques. Les sommets des tétraèdres et octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle.

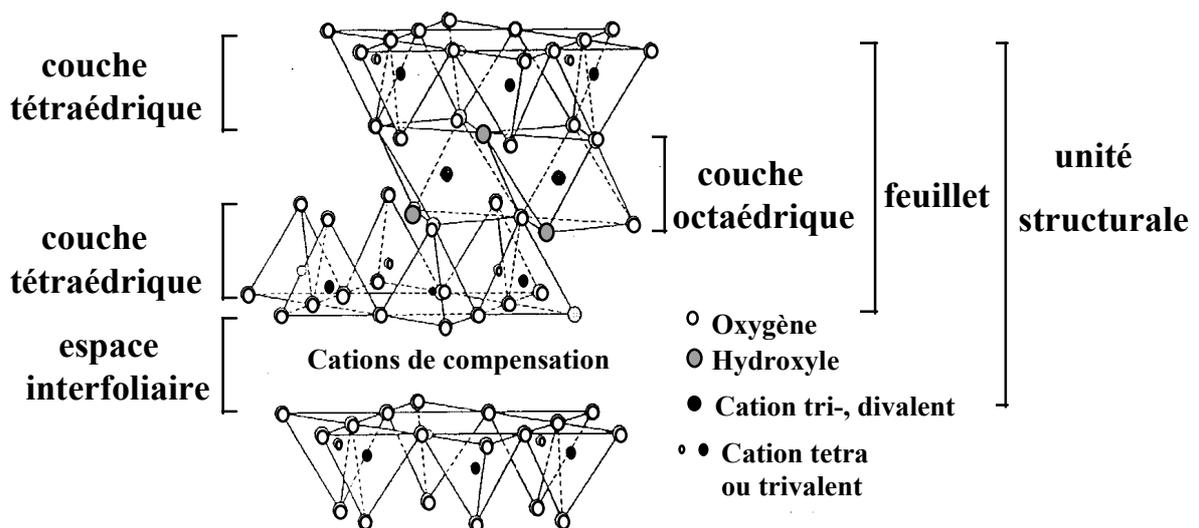


Figure A : Feuillet de type 2:1

Dans les montmorillonites naturelles, le silicium ou des éléments trivalents (Al, Fe) occupent le centre des tétraèdres et des éléments trivalents (Al, Fe) et divalents (Mg, Ni, Co, Zn, ...) le centre de deux octaèdres sur trois. La montmorillonite est qualifiée de dioctaédrique. Un tel édifice est électriquement neutre. La substitution partielle de l'aluminium de la couche octaédrique par un élément métallique divalent lui confère une charge négative, compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire. Le contrôle de la substitution des éléments des différentes couches, et donc du nombre de sites catalytiquement actifs, peut-être obtenu par la synthèse. Celle-ci conduit à des matériaux originaux.

Dans le cadre de ce travail, la synthèse hydrothermale en milieu fluoré de la montmorillonite est étudiée dans les systèmes  $MO-Al_2O_3-SiO_2$ , M étant un élément métallique divalent (Mg ou Zn). Divers paramètres influençant la formation de ces matériaux sont étudiés : la teneur en élément divalent, la durée de la cristallisation, les valeurs des pH initial et final, la quantité de fluor employée et la nature du cation compensant la charge du feuillet.

Les points forts de ce travail résident dans la synthèse en milieu fluoré et la caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite, suivi de l'étude structurale du feuillet par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire. Ce travail fait appel à une approche multitechnique de l'analyse des matériaux préparés :

- d'une part, par l'utilisation des techniques classiques de caractérisation d'un phyllosilicate (diffraction des rayons X, analyses thermiques, analyses chimiques), donnant des informations à l'échelle macroscopique,
- d'autre part, par l'utilisation de techniques permettant d'accéder à l'ordre local, comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'aspect qualitatif de la RMN est d'abord utilisé puis un aspect quantitatif original est développé. L'EXAFS délivre des informations sur la structure du phyllosilicate : distance interatomique, nombre de voisins et répartition des éléments.

La première partie de ce mémoire est consacrée à des généralités sur les phyllosilicates, une argile étant un phyllosilicate de dimensions inférieures à 2  $\mu\text{m}$ . La structure de la montmorillonite, ses principales caractéristiques et l'état de l'art concernant sa synthèse sont présentés.

La méthode de synthèse et les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail sont décrites dans le second chapitre. Les principes de la RMN du solide et de l'EXAFS y sont notamment développés.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse hydrothermale et la caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite réalisées dans les systèmes  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

L'étude des paramètres clés influençant la synthèse, dans le cas du système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , est présentée au chapitre quatre.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la répartition des éléments dans la charpente minérale de certains phyllosilicates de type montmorillonite préparés. Celle-ci est menée conjointement par EXAFS et RMN.

Enfin, les dernières pages résument les principaux résultats et proposent quelques pistes à suivre quant à la poursuite de ce travail.

# **Chapitre I**

## **Généralités**

## **1. Les phyllosilicates**

Les phyllosilicates sont des minéraux contenus dans la plupart des sols et des formations géologiques de la croûte terrestre. Leur structure en feuillet est à l'origine de leur nom qui provient du mot grec « phyllos » qui veut dire feuilles. Parmi ceux-ci, l'argile, dont aucune définition satisfaisante n'existe à l'heure actuelle, celle-ci variant d'une communauté à l'autre, est utilisée par l'homme depuis des temps très reculés. En effet, son emploi pour la fabrication des poteries utilisées au quotidien, ainsi que dans la construction d'édifices, remonte très tôt dans l'Antiquité. De même, son utilisation dans l'art décoratif et religieux s'est développée très rapidement. A l'heure actuelle, l'argile est encore l'un des matériaux les plus employés dans différents domaines comme : le bâtiment, la céramique, la pétrochimie, les industries pharmaceutique et cosmétique, l'agriculture, l'industrie papetière, les caoutchoucs et plastiques, ...

Depuis plusieurs années, du fait du regain d'intérêt pour la protection de l'environnement, l'argile est de plus en plus utilisée dans les domaines de la dépollution et de l'industrie nucléaire (Alba et al. 1997, Dumat et Staunton 1999, Gonzales-Pradas et al. 1999, Neeardal et De Crean 2001).

### **1.1. Structure**

#### **1.1.1. Arrangement bidimensionnel**

Les phyllosilicates sont les composés de l'anion orthosilicate où les tétraèdres partagent entre eux trois de leurs oxygènes, le quatrième étant toujours tourné du même côté du feuillet ainsi formé. La liaison chimique entre les éléments dans la structure cristalline d'un phyllosilicate est dite ionocovalente, car son énergie de liaison ne correspond pas exactement à une liaison covalente, ionique, hydrogène ou de Van der Waals. Cependant pour des raisons de simplification de la représentation de la structure, elle sera considérée comme purement ionique.

La structure peut être représentée comme un assemblage bidimensionnel de deux types de forme géométrique : l'octaèdre et le tétraèdre. Ceux-ci sont formés par l'empilement de plans d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  selon deux types d'arrangements :

- l'arrangement plan hexagonal d'ions  $O^{2-}$  (Figure I-1a)
- l'arrangement plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  (Figure I-1b)

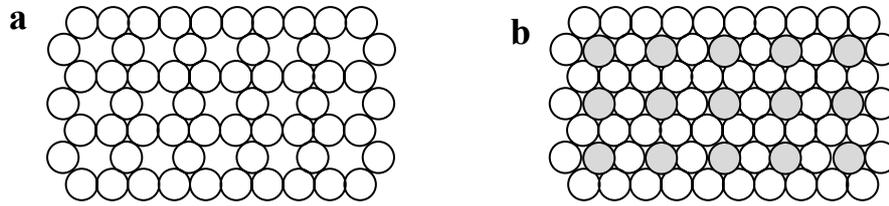


Figure I-1: (a) arrangement plan hexagonal d'ions  $O^{2-}$  et (b) arrangement plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$



La superposition d'un arrangement plan compact et d'un arrangement plan hexagonal délimite des cavités tétraédriques constituant une couche tétraédrique (Figure I-2a).

La superposition de deux arrangements plan compact forme des cavités octaédriques conduisant à une couche octaédrique (Figure I-2b).

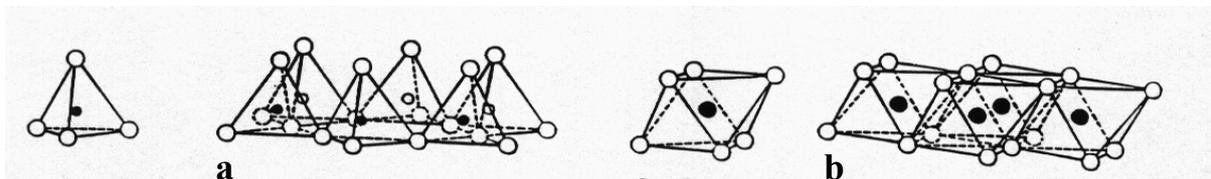


Figure I-2 : représentation de couches (a) tétraédrique et (b) octaédrique

- ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$
- cavités tétraédriques
- cavités octaédriques

### 1.1.2. Types structuraux

Il existe plusieurs types de phyllosilicate, les plus utilisés ont soit une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre).

L'empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L'empilement d'un plan hexagonal et d'un plan compact délimite une couche tétraédrique.

- phyllosilicate de type T.O. ou 1:1

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . (Figure I-3)

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å.

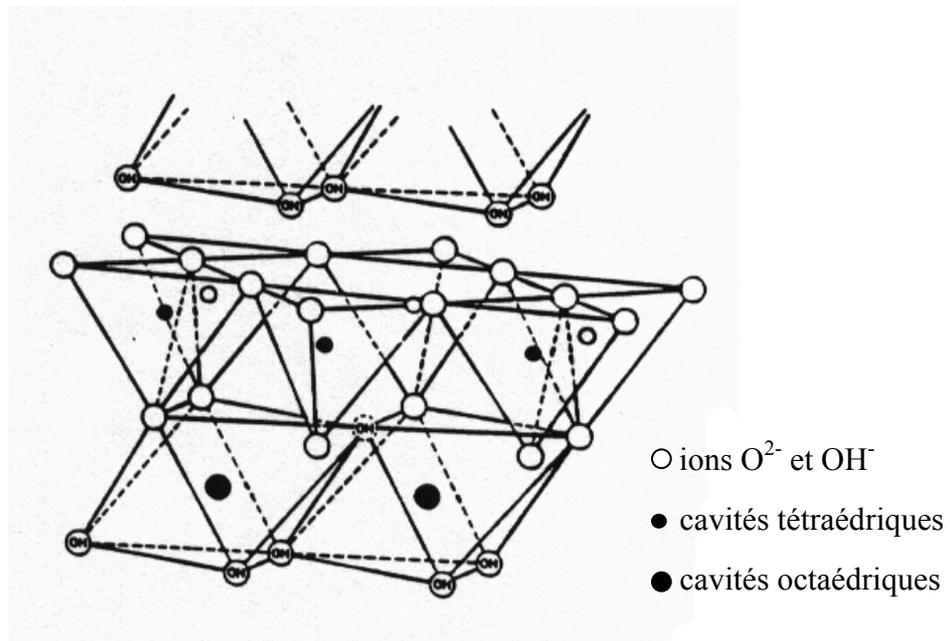


Figure I-3 : Feuillet de type T.O. ou 1: 1

- phyllosilicate de type T.O.T. ou 2:1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  (Figure I-4).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å.

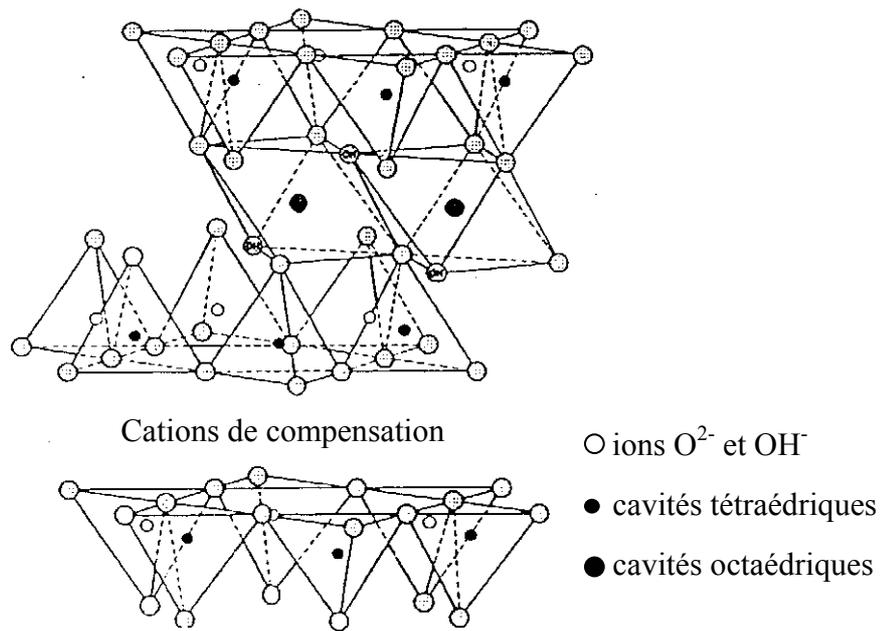


Figure I-4 : Feuille de type T.O.T. ou 2:1

L'espace situé entre les feuillets est appelé espace interfoliaire. Un feuillet et un espace interfoliaire constituent une unité structurale (Figure I-5).

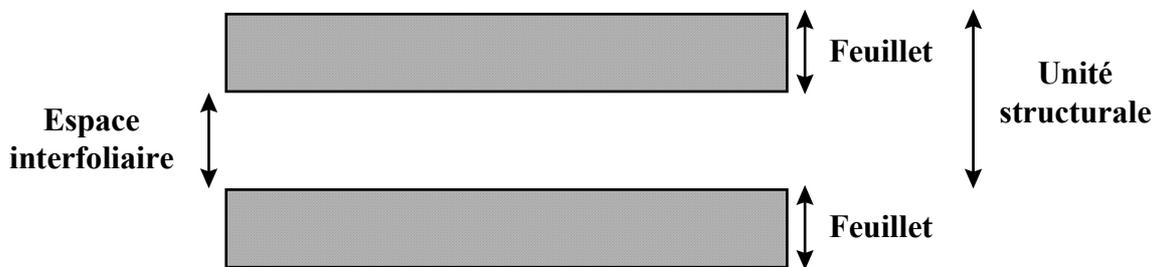


Figure I-5 : Représentation de l'unité structurale d'un phyllosilicate

## 1.2. Mode d'empilement des feuillets

Les feuillets peuvent être agencés selon différents modes d'empilement plus ou moins ordonnés (Figure I-6) :

- tout d'abord un empilement ordonné correspondant à une superposition parfaite ou à un décalage régulier des feuillets,

- un empilement semi-ordonné ou translationnel correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations quelconques. Ce mode d'empilement est appelé désordre translationnel,
- un empilement correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations et des rotations quelconques est appelé désordre turbostratique.

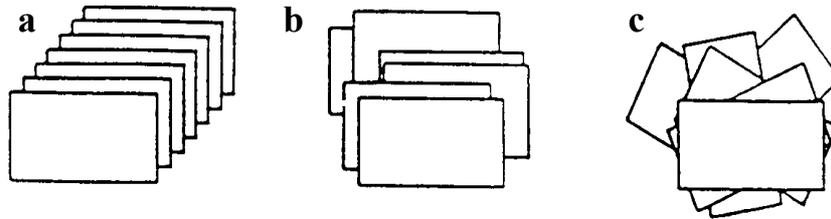


Figure I-6 : Les différents modes d'empilement des feuillets  
 (a) empilement ordonné, (b) empilement translationnel,  
 (c) empilement turbostratique

### 1.3. Maille élémentaire d'un phyllosilicate

La structure d'un phyllosilicate peut-être décrite par la translation dans les trois directions de l'espace d'une unité de volume élémentaire appelée maille cristalline. Celle-ci doit contenir tous les éléments constitutifs du phyllosilicate. Ainsi, une formule représentative de la structure, appelée "formule structurale" peut être établie.

#### 1.3.1. Dimensions

La plupart des phyllosilicates possèdent un réseau cristallin orthorhombique, monoclinique ou triclinique (Caillère et al. 1982, Decarreau et al. 1990). Les valeurs des paramètres a et b de la maille, déduit des analyses par diffraction des rayons X, avoisinent respectivement 5 et 9 Å. Ces valeurs dépendent des éléments occupants les sites octaédriques et tétraédriques. Le paramètre c dépend de la nature du feuillet (7 Å pour les feuillets T.O., 9,5 Å pour les T.O.T.), ainsi que du rayon des cations de compensation lorsqu'il y a des substitutions isomorphiques (substitutions entre éléments de même charge, de même géométrie et de taille comparable) ou diadochiques (substitutions entre éléments dont la

charge, la géométrie, la taille ou l'électronégativité ne sont pas les mêmes) dans les différentes couches.

### 1.3.2. Contenu en ions

La maille élémentaire contient des ions oxyde et hydroxyle qui constituent la charpente négative de la structure :

- 20 ions  $O^{2-}$
- 4 ions  $OH^-$

L'empilement des plans hexagonaux et compacts des ions négatifs conduit à la formation de cavités où se positionnent les cations :

- 8 cavités tétraédriques  $\triangle$  contenues dans la couche tétraédrique
- 6 cavités octaédriques  $\square$  contenues dans la couche octaédrique

La charpente d'une maille élémentaire (Figure I-7) peut alors s'écrire :



Elle conduit au deux phyllosilicates électriquement neutres :

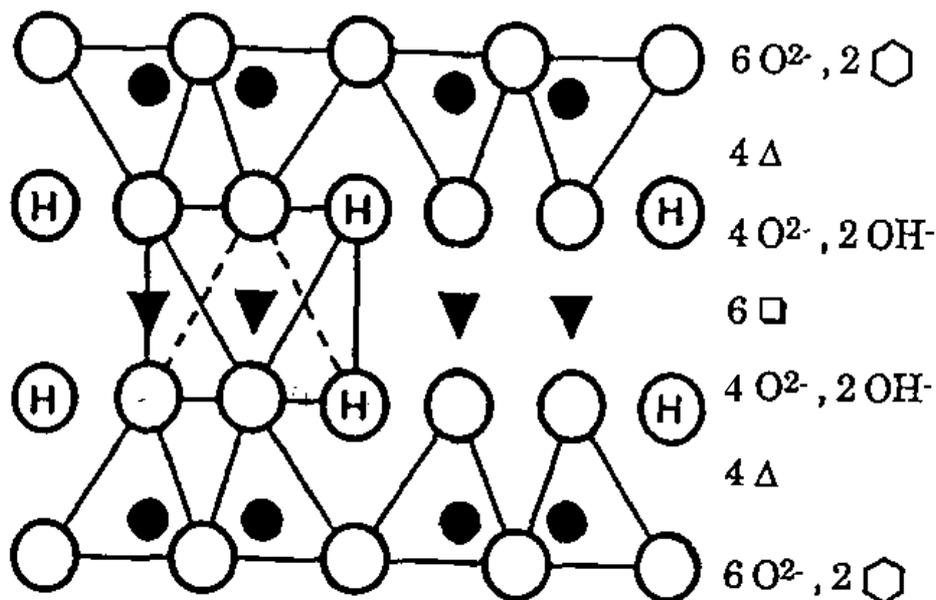


Figure I-7 : Charpente de la maille élémentaire.

L'espace interfoliaire comprend quatre cavités hexagonales (  ) formées par les plans hexagonaux extrêmes du feuillet.

Les cavités tétraédriques contiennent essentiellement des cations tétravalents (Si, Ge...). Les cavités octaédriques peuvent contenir des cations tri et/ou divalents. Dans une couche octaédrique électriquement neutre, deux tiers des cavités sont occupées par des cations trivalents ou trois tiers par des cations divalents (Figure I-8). Le phyllosilicate est dit respectivement di- ou trioctaédrique.

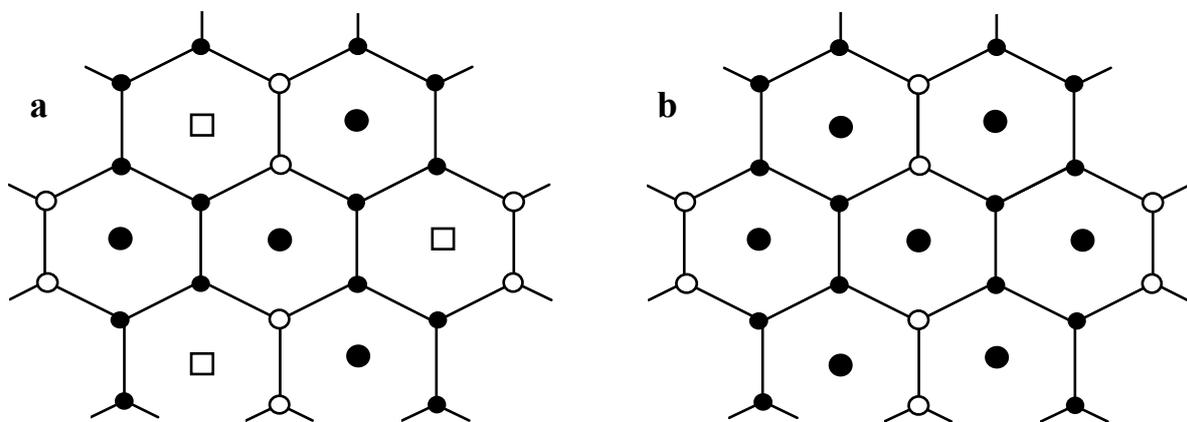


Figure I-8 : Représentation d'un plan hexagonal d'une couche (a) dioctaédrique et d'une couche (b) trioctaédrique (les ronds noirs au centre des hexagones représentent les cations métalliques et les carrés blancs représentent les lacunes)

#### 1.4. Substitutions

Les cavités de la couche tétraédrique d'un feuillet contiennent essentiellement des ions silicium et les cavités de la couche octaédrique des ions aluminium ou magnésium. Cependant de nombreuses substitutions peuvent avoir lieu dans les différentes couches. Les ions silicium sont substitués par des cations trivalents. Les ions aluminium ou magnésium sont substitués par des ions tri- ou divalents.

Ces substitutions introduisent un excès de charge négative dans le feuillet. Cette charge varie de 0 à 1 par demi-maille. Elle est compensée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

### 1.5. Adaptation des couches entre elles

(Brindley et Brown 1980, Caillère et al. 1982a, Huve 1992)

L'assemblage d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique est parfait, c'est à dire sans contrainte de déformation, si les paramètres  $a$  et  $b$  des deux couches ont les mêmes valeurs. Le paramètre  $b$  est généralement utilisé dans les descriptions. Une substitution tétraédrique et/ou octaédrique progressive entraîne une variation plus ou moins continue des dimensions des couches et donc des paramètres  $b_{\text{tét.}}$  et  $b_{\text{oct.}}$ . L'assemblage des couches nécessite donc souvent une adaptation des paramètres  $b$ . Or, ce paramètre est inférieur ou supérieur à celui d'une couche tétraédrique (Si,  $b = 9,15 \text{ \AA}$ ) selon que la couche est dioctaédrique ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , gibbsite,  $b = 8,64 \text{ \AA}$ ; bayérite,  $b = 8,67 \text{ \AA}$ ) ou trioctaédrique ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , brucite,  $b = 9,36 \text{ \AA}$ ). L'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique donne lieu à une contrainte dans les deux couches du feuillet. Lorsque le paramètre  $b$  de la couche octaédrique est inférieur à celui de la couche tétraédrique, la réduction du paramètre  $b$  de cette dernière se fait par rotation des tétraèdres (Figure I-9). Dans le cas contraire, l'adaptation donne lieu à une distorsion des deux couches du feuillet.

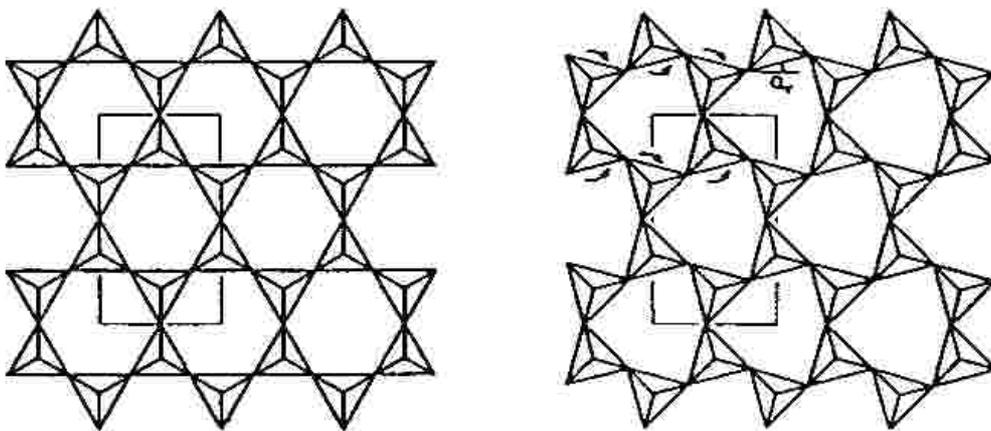


Figure I-9 : Rotation des tétraèdres.

Dans le cas des phyllosilicates 1:1 la différence entre le paramètre  $b$  de la couche tétraédrique et celui de la couche octaédrique peut conduire à des enroulements des feuillets sous forme de spirale, de cylindre ou de cône. C'est notamment le cas de la serpentine et du chrysotile.

## 1.6. Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont classés par groupes ou familles en fonction de la nature du feuillet (Tableau I-1). Les phyllosilicates 2:1, sont également classés en sous-groupes en fonction de l'occupation des couches tétraédrique et octaédrique et de la charge du feuillet.

Nature du feuillet	Groupe	Espèces minérales				
		Éléments majeurs de la structure				
		Si, Al	Si, Al, Fe, Mg	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
1:1	Kaolinite	Kaolinite Halloysite	Berthierine	Amésite	Serpentine (Antigorite) Chrysotile	Cronstedtite
2:1	Talc Smectite  Vermiculite Mica	Pyrophyllite Beidellite Illite Vermiculite Muscovite	Minnesotaïte Montmorillonite Mellite Vermiculite	Saponite  Vermiculite Phlogopite	Talc Stevensite Hectorite	Nontronite   Glauconite

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates de type 1:1 et 2:1 (Caillère et al. 1982)

## 1.7. Ordre - désordre substitutionnel

### 1.7.1. Définition de l'état d'ordre

Lors de substitutions, la répartition des éléments n'est pas unique. Les différentes distributions peuvent être abordées en considérant un alliage à deux éléments A et B (Martin 1994, Lhommédé 1995).

Trois types de répartitions sont alors possibles :

- la distribution est dite désordonnée si les atomes A et B n'ont pas d'affinités particulières, les atomes sont répartis au hasard (Figure I-10a).
- la distribution est dite ordonnée si les atomes A préfèrent être entourés par des atomes B et inversement (Figure I-10b). Dans ce cas la maille de translation est le double de la précédente. La structure résultante est une surstructure.

- la distribution est dite en cluster si les atomes A préfèrent être entourés par des atomes A et les atomes B par des atomes B (Figure I-10c).

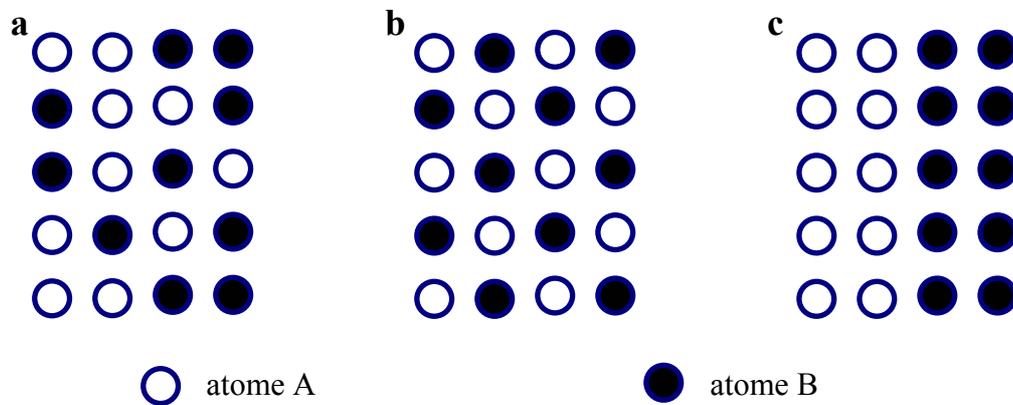


Figure I-10 : Ordre - désordre substitutionnel : (a) distribution désordonnée, (b) distribution ordonnée, (c) distribution en clusters

### 1.7.2. Application aux phyllosilicates

Afin de déterminer la nature exacte du désordre substitutionnel des minéraux argileux, les scientifiques ont été amenés à utiliser les méthodes spectroscopiques, révélant des propriétés à longue distance, préférentiellement aux méthodes diffractométriques. En effet celles-ci présentent le désavantage d'entacher les résultats obtenus d'un effet de moyenne.

Les méthodes spectroscopiques reposent sur l'utilisation d'une sonde d'analyse locale. Celle-ci peut se trouver naturellement dans le feuillet ou y être introduite par migration de l'espace interfoliaire vers la couche octaédrique. Les cations contenus dans les couches tétraédriques et octaédrique peuvent être étudiés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Mössbauer, Infra Rouge (IR) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les ions hydroxyle, les protons ou les ions fluorure de la charpente peuvent être étudiés par IR et RMN.

### 1.8. Propriétés des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont utilisés depuis l'antiquité. Leurs applications proviennent de leurs propriétés d'adsorption, d'échange d'ions et d'acidité.

### 1.8.1. Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou organiques dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre  $c$  de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation (Caillère et al. 1982, Decarreau et al. 1990).

Les cations divalents comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre  $c$  augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe au phyllosilicate et entraîner une importante augmentation du paramètre  $c$ , jusqu'à 19 Å.

Les phyllosilicates possédants de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille des smectites.

### 1.8.2. Echange de cations

La substitution partielle de cations dans les couches tétraédrique et octaédrique conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications (Caillère et al. 1982, Decarreau et al. 1990).

### 1.8.3. Acidité

L'acidité d'un phyllosilicate est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium (Ryland et al. 1960; Fripiat et al. 1965). Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates.

La première acidité, dite de Brønsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau d'hydratation entourant les cations de compensations. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est à dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés.

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordinence trigonale, dont l'existence est due à des défauts ou des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur de doublet électronique.

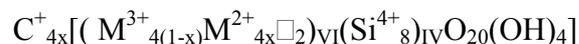
L'acidité des phyllosilicates est à l'origine de leurs propriétés catalytiques.

## **2. La montmorillonite**

### 2.1. Structure

La montmorillonite est un phyllosilicate de type 2:1 contenant essentiellement les éléments silicium, aluminium et magnésium. Elle fait partie du groupe des smectites et du sous groupe dioctaédrique.

La formule structurale théorique d'une montmorillonite est :



En réalité une montmorillonite naturelle contient souvent des substitutions tétraédriques en plus des substitutions octaédriques :  $C^{+}_{(4x+8y)}[(M^{3+}_{4(1-x)}M^{2+}_{4x}\square_2)_{VI}(Si_{8(1-y)}M^{3+}_{8y})_{IV}O_{20}(OH)_4]$

$C^{+}$  : cations de compensation de l'espace interfoliaire pouvant être mono- ou divalents

$M^{3+}$  : cation trivalent essentiellement les ions  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$

$M^{2+}$  : cation divalent tel que  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$

x : taux de substitution octaédrique

y : taux de substitution tétraédrique

## 2.2. Les montmorillonites naturelles

Les conditions de formation d'une montmorillonite naturelle sont peu connues, du fait notamment du très grand nombre de variétés et de gisements existants (Caillère et al. 1982). Il semble cependant que certains minéraux soient de néoformation et d'autres de dégradation.

La montmorillonite est caractéristique de milieux sédimentaires relativement riches en base, particulièrement en oxyde de magnésium (milieu faiblement ou nettement basique). Des petites quantités de montmorillonite peuvent être trouvées dans les sols de prairies et les sols désertiques. Elle est fréquemment rencontrée comme produit d'altération de roches éruptives acides et peut aussi être issue de la dégradation de cendres volcaniques. Certains minéraux forment une montmorillonite par altération hydrothermale.

Il existe un grand nombre de gisements de montmorillonite à la surface du globe, notamment aux Etats Unis, en Europe, en Afrique du Nord, au Japon ou en Chine, ...

Le tableau I-2 donne quelques exemples de montmorillonites naturelles ainsi que leur composition chimique par maille cristallographique.

Cet inventaire des montmorillonites naturelles ne se veut pas exhaustif, mais il montre que leur composition varie de manière importante d'un gisement à l'autre et même au sein d'un même gisement (cf. montmorillonite de Camp Berteaux).

Origine	Formule	Référence
Lorena, Missouri	$\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{0,22}\text{Mg}_{0,17}[\text{Al}_{3,08}\text{Mg}_{0,47}\text{Fe}_{0,45}][\text{Si}_{7,64}\text{Al}_{0,36}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Kerr et al. (1950) <sup>[a]</sup>
Upton, Wyoming	$\text{Na}_{0,64}\text{Ca}_{0,03}\text{K}_{0,05}[\text{Al}_{3,06}\text{Mg}_{0,65}\text{Fe}_{0,32}][\text{Si}_{7,82}\text{Al}_{0,18}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Kerr et al. (1950) <sup>[a]</sup>
Little Rock, Wyoming	$\text{Na}_{0,64}\text{K}_{0,02}[\text{Al}_{3,10}\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,36}][\text{Si}_{7,66}\text{Al}_{0,34}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Earley et al. (1953) <sup>[a]</sup>
Clay Spur, Wyoming	$\text{Na}_{0,80}\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,01}[\text{Al}_{3,06}\text{Mg}_{0,52}\text{Fe}_{0,42}][\text{Si}_{7,68}\text{Al}_{0,32}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Earley et al. (1953) <sup>[a]</sup>
Belle Fourche, Wyoming	$\text{Na}_{0,71}\text{Ca}_{0,03}\text{K}_{0,01}[\text{Al}_{3,11}\text{Mg}_{0,47}\text{Fe}_{0,42}][\text{Si}_{7,69}\text{Al}_{0,31}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Earley et al. (1953) <sup>[a]</sup>
Encinitas, San Diego Co., Californie	$\text{Na}_{0,30}\text{K}_{0,09}\text{Ca}_{0,20}\text{Mg}_{0,20}[\text{Al}_{2,69}\text{Mg}_{1,31}\text{Fe}_{0,10}][\text{Si}_{7,78}\text{Al}_{0,22}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Grim et al. (1961) <sup>[a]</sup>
Umiat, Alaska	$[\text{Al}_{2,96}\text{Mg}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}][\text{Si}_{7,84}\text{Al}_{0,16}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ <sup>[b]</sup>	Anderson et al. (1966) <sup>[a]</sup>
Sanders, Arizona	$\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{0,39}\text{Mg}_{0,14}[\text{Al}_{2,78}\text{Mg}_{1,03}\text{Fe}_{0,19}][\text{Si}_{7,95}\text{Al}_{0,05}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Schultz (1969)
Camp Berteaux, Maroc	$\text{M}^{+}_{0,72}[\text{Al}_{2,92}\text{Fe}_{0,32}\text{Mg}_{0,72}]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ <sup>[b]</sup>	Calvet et al. (1971)
Upton, Wyoming	$\text{M}^{3+}_{0,21}[\text{Al}_{3,06}\text{Mg}_{0,66}\text{Fe}_{0,32}][\text{Si}_{7,90}\text{Al}_{0,10}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ <sup>[b]</sup>	Miller et al. (1982)
Accoflex 350, Belle Fourche, Sud Dakota	$\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,16}[\text{Al}_{3,10}\text{Fe}_{0,36}\text{Mg}_{0,51}][\text{Si}_{7,82}\text{Al}_{0,18}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Sterte et al. (1987)
Tsukinumo district, Yamagata, Japon	$\text{Na}_{0,70}\text{K}_{0,02}\text{Ca}_{0,04}[\text{Al}_{3,2}\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{0,64}][\text{Si}_{7,78}\text{Al}_{0,22}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Malla et al. (1990)
Bentonite, Jelšovský Potok, Slovaquie	$\text{Na}_{0,02}\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{0,49}[\text{Al}_{2,91}\text{Fe}_{0,24}\text{Mg}_{0,79}][\text{Si}_{7,95}\text{Al}_{0,05}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Madejová et al. (1996)
Camp Berteaux, Maroc	$\text{Ni}_{0,34}[\text{Al}_{2,90}\text{Fe}^{3+}_{0,45}\text{Mg}_{0,65}][\text{Si}_{7,98}\text{Al}_{0,02}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Muller et al. (1997)
Kunipia F, Kunimine Ind. Co., Japon	$\text{Na}_{0,86}\text{Ca}_{0,06}\text{Mg}_{0,014}[\text{Al}_{3,14}\text{Fe}^{3+}_{0,20}\text{Fe}^{2+}_{0,04}\text{Mg}_{0,62}][\text{Si}_{7,80}\text{Al}_{0,20}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Theng et al. (1997)
Los trancos, Almeria, Espagne	$\text{Li}_{0,87}[\text{Al}_{3,09}\text{Fe}_{0,28}\text{Mg}_{0,69}][\text{Si}_{7,64}\text{Al}_{0,36}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Alba et al. (1998)
Kunimine Co., Japon	$\text{Na}_{0,70}\text{K}_{0,02}\text{Ca}_{0,04}[\text{Al}_{3,2}\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{0,64}][\text{Si}_{7,78}\text{Al}_{0,22}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Choy et al. (1998)
M'Zila, Algérie	$\text{Na}_{0,26}\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,20}[\text{Al}_{2,48}\text{Mg}_{0,40}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,02}]\text{Si}_{8,48}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Médout-Marère et al. (1998)
Bentonite, Jelšovský Potok, Slovaquie	$\text{Ca}_{0,91}[\text{Al}_{3,00}\text{Fe}_{0,38}\text{Mg}_{0,63}][\text{Si}_{7,71}\text{Al}_{0,29}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Karakassides et al. (1999)
Fisher, Wyoming	$\text{Na}_{0,8}[\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}][\text{Si}_8]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hutson et al. (1999)
SAZ-1 Cheto, Arizona	$\text{Ca}_{0,5}[\text{Al}_{3,0}\text{Mg}_{1,0}][\text{Si}_8]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hutson et al. (1999)
Hohen-Hagen, Germany	$\text{M}^{+}_{0,95}[\text{Al}_{0,86}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{3,08}][\text{Si}_{7,12}\text{Al}_{0,11}\text{Fe}_{0,76}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ <sup>[b]</sup>	Frost et al. (2000)

[a]: d'après Schultz (1969)

[b]: composition de l'espace interfoliaire non indiquée

Tableau I-2 : Composition chimique par maille de quelques montmorillonites naturelles

### 2.3. Utilisation des montmorillonites naturelles

La montmorillonite est l'une des argiles les plus répandues dans la nature, ce qui en fait un matériau de choix pour les industriels du fait de son faible coût d'exploitation.

Parmi leurs différentes applications, les montmorillonites naturelles sont utilisées comme catalyseur en chimie fine ou en pétrochimie. Cependant, la plupart du temps, elles subissent un traitement préalable pour améliorer leur activité catalytique : soit un traitement acide, comme dans le cas de la montmorillonite commerciale K10, soit un échange de cations. Le Tableau I-3 énumère quelques-unes des applications dans le domaine de la catalyse.

<b>Réaction chimique</b>	<b>Référence</b>
Alkylation de phénols	Watts et Schenck (1967)
Dimérisation et oligomérisation d'alcènes	Adams et al. (1981)
Synthèse d'aldéhydes	Ballantine et al. (1981)
Formation d'esters	Gregory et al. (1983)

Tableau I-3 : Exemples d'utilisations de montmorillonite en chimie fine

### 2.4. Synthèse

#### 2.4.1. Etat de l'art

Kloprogge et al. (1999) ont récemment inventorié les synthèses de smectites réalisées à ce jour et notamment celles concernant la montmorillonite.

Deux voies de synthèse sont distinguées : à basse température et sous la pression atmosphérique ambiante, ou dans des conditions hydrothermales, c'est à dire en présence d'eau à une température supérieure à 100 °C, sous une pression de vapeur d'eau ou sous haute pression (Tableau I-4).

Matériaux de départ	Conditions		Phases obtenues	Auteurs
	t (°C)	P (bar)		
<i>Synthèses à basse température et pression atmosphérique</i>				
SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	3 - 60 °C	P <sub>atm</sub>	amorphe, hydroxydes de Mg et Al, montmorillonite, illite, chlorite, saponite	Harder (1972)
verre volcanique, pierre ponce, NaOH	90 - 100 °C	P <sub>atm</sub>	smectite- Fe, zéolites	Tomita et al. (1993)
<i>Synthèses hydrothermales réalisées par transformation de minéraux</i>				
kaolin, H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , hydroxydes de Na, K, et Ca	300 °C	P <sub>eau</sub>	montmorillonite, amorphe	Noll (1936)
dolomite, kaolinite, quartz, eau	175 °C, 300 °C	P <sub>eau</sub>	montmorillonite, calcite	Levinson et al. (1966, 1968)
Na, Mg, verre aluminosilicique	250 - 500 °C	1000 bar	montmorillonite, cristobalite, quartz, amorphe	Nakazawa et al. (1991)
<i>Synthèses hydrothermales réalisées à partir de diverses sources d'éléments métalliques</i>				
gels de composés organo-métalliques	25 - 450 °C	1000 bar	montmorillonite, albite, paragonite, kaolinite, mullite, cristobalite, mica	Sand et al. (1953, 1956, 1957)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnO	150 - 300 °C	P <sub>eau</sub>	montmorillonite-Zn	Otsubo et Kato (1954)
gel de silice, hydroxydes de Al et Mg, NaOH	312 °C	100 bar	montmorillonite, kaolinite, analcime, silice amorphe	Karsulin et Stubican (1954), Stubican (1959)
gel obtenus à partir de solutions de sels de Al, Mg et Si	300 - 350 °C	1000 bar	montmorillonite, saponite, kaolinite, paragonite, beidellite, amorphe	Harward et Brindley (1965)
Silicate de Na, FeCl <sub>3</sub> , MgCl <sub>2</sub>	100 - 200 °C	P <sub>eau</sub>	montmorillonite-Fe,	Nagase et al. (1999) <sup>[a]</sup>

Tableau I-4 : Synthèses de la montmorillonite d'après Kloprogge et al. (1999), exceptée <sup>[a]</sup>

#### 2.4.2. Synthèse à basse température et sous faible pression

Deux études de la synthèse de montmorillonite à basse température et faible pression sont citées dans la littérature.

La première, décrite par Harder (1972), a été réalisée par précipitation d'hydroxydes dans le système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , en milieu basique ou neutre à 3 ou 20 °C. La caractérisation par diffraction des rayons X et analyses chimiques ont permis de démontrer l'obtention de montmorillonite, mais aussi d'autres smectites, d'illite et de chlorite (phyllosilicate TOTO ou 2:1:1).

Par la suite Tomita et al. (1993) ont étudié la formation de minéraux argileux et de zéolithes par transformation de verres volcaniques en milieu basique et à une température d'environ 100 °C. Ils ont notamment étudié leurs échantillons par diffraction des rayons X et diffraction d'électrons. Bien qu'ils aient démontré l'importance de la formation de la couche octaédrique, ils n'ont pu donner de mécanisme décrivant ce phénomène.

#### 2.4.3. Synthèse hydrothermale réalisée par transformation de minéraux

Noll (1936) semble être le premier à avoir étudié la synthèse hydrothermale de la montmorillonite. La synthèse a été réalisée sous pression autogène (300 °C,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 87$  bar, 15 - 24 h) à partir de mélanges de kaolin, d'acide silicique et d'hydroxydes de sodium, potassium ou calcium. Dans ces conditions la montmorillonite a été obtenue pour un rapport molaire  $\text{M}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,2 : 1.

Levinson et al. (1966) ont réalisé la synthèse hydrothermale de la montmorillonite à partir de minéraux naturels pour des températures comprises entre 175 et 300 °C, sous pression autogène, durant 4 à 5 jours. Ils ont notamment obtenu de la montmorillonite à partir d'un mélange de dolomite (carbonate de calcium et de magnésium), kaolinite et quartz.

Nakazawa et al. (1991) ont préparé de la montmorillonite à partir de verres aluminosilicatés de sodium et de magnésium, sous une pression hydrothermale de 1000 bar et à différentes températures. La montmorillonite pure a été obtenue à une température comprise entre 250 et 400 °C. Des phases additionnelles ont été observées à une température supérieure à 400 °C (cristobalite et quartz), ainsi que pour une température inférieure à 250 °C

(amorphe). L'étude par diffraction des rayons X a permis de suggérer un mécanisme de croissance de fragments bidimensionnels par hydratation du verre de départ.

#### 2.4.4. Synthèse hydrothermale réalisée à partir d'éléments métalliques

Sand et al. (1953) ont observé que la limite supérieure d'obtention de la montmorillonite, à partir de mélanges de composés organométalliques, est de 380 °C sous une pression d'environ 1000 bar. A une température inférieure à 250 °C, la montmorillonite et la paragonite (silicate d'aluminium et de sodium hydraté) coexistent, à une température supérieure s'ajoute la kaolinite ou l'albite (oxyde de silicium et d'aluminium).

Otsubo et Kato (1954) ont synthétisé, en milieu basique, une montmorillonite contenant du zinc dans la couche octaédrique. Ceci a été réalisé en mélangeant des oxydes portés ensuite à une température de 150 à 300 °C dans un autoclave durant 5 à 20 h. L'analyse par diffraction des rayons X indique le caractère dioctaédrique de la structure. L'analyse chimique et la détermination de la capacité d'échange cationique démontrent la présence de zinc dans la structure.

Karsulin et Stubican (1954) ont étudié la synthèse hydrothermale de la montmorillonite dans les systèmes  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  et  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  à 312 °C et 100 bar. Ils ont montré une relation directe entre la quantité de substitutions octaédriques et la capacité d'échange cationique. Des concentrations faibles en sodium et magnésium se traduisent par l'apparition supplémentaire de kaolinite. Enfin, pour une concentration importante en sodium, l'analcime (aluminosilicate de sodium) est observée comme phase additionnelle de la montmorillonite.

L'étude d'Harward et Brindley (1965) a permis d'obtenir des montmorillonites de différentes compositions. Les gels de synthèse ont été préparés à partir de solutions de sels minéraux, sur la base des formules théoriques souhaitées. Les mélanges, en tubes scellés, ont été amenés à une température de 300 à 350 °C, sous une pression de 1000 bar. Cependant, tous les échantillons contenaient divers autres composés.

Nagase et al. (1999) ont réalisé la synthèse hydrothermale de la montmorillonite dans le système  $MgO-Fe_2O_3-SiO_2$ . Le mélange réactionnel, obtenu à partir de silicate de sodium et de chlorures de fer (III) et de magnésium ( $12 < pH < 12,4$ ), a été traité à 100 ou 200 °C,

durant 24 h. Les différentes caractérisations ont montré que le fer de structure se trouvait au degré d'oxydation (III).

#### 2.4.5. Conclusion

La synthèse de la montmorillonite a donc déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Cependant, celle-ci ne semble avoir jamais été réalisée dans des conditions hydrothermales en milieu acide et fluoré, même si certaines (Otsubo et Kato 1954, Karsulin et Stubican 1954) se rapprochent des différents systèmes envisagés dans l'étude qui va suivre. De plus aucun de ces travaux antérieurs n'a fait l'objet d'une étude structurale approfondie par des techniques de caractérisation spectroscopiques.

# **Chapitre II**

## **Partie expérimentale**

## 1. Introduction

Ce chapitre traite de la méthode de synthèse ayant permis de préparer des phyllosilicates dans des systèmes  $MO-Al_2O_3-SiO_2$ , ainsi que des techniques utilisées pour étudier ces matériaux. Celles-ci sont de deux types :

- les techniques permettant d'obtenir une information globale sur le matériau, comme la Diffraction des Rayons X, l'analyse thermique et la Microscopie Electronique à Balayage,
- les techniques permettant d'obtenir une information à l'échelle locale, comme la Résonance Magnétique Nucléaire du solide et la Spectroscopie d'Absorption des rayons X, en particulier l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

## 2. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale en milieu fluoré se décompose en trois étapes : la préparation de l'hydrogel, le mûrissement et la cristallisation (Figure II-1).

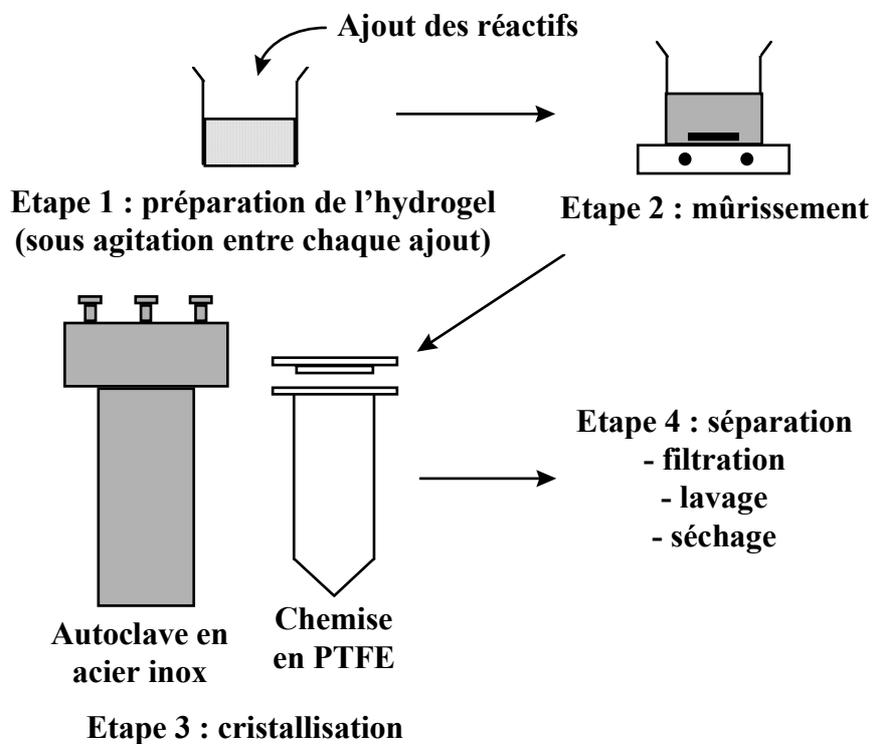


Figure II-1 : Etapes de la synthèse hydrothermale.

## 2.1. Hydrogel

Le mélange réactionnel aqueux, appelé hydrogel, est réalisé en mélangeant directement les différents réactifs. La composition souhaitée de l'hydrogel, calculée en fonction de la nature et de la composition de l'argile désirée, est exprimée en fonction des rapports molaires des oxydes des différents éléments constituant le minéral :



T représente un élément tétravalent s'incorporant en couche tétraédrique (dans ce cas Si),

R un élément trivalent qui peut intégrer les couches octaédrique ou tétraédriques du feuillet (dans ce cas Al),

D un élément divalent occupant la couche octaédrique (Mg ou Zn),

M un cation compensant la charge du feuillet ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ),

NF représente la (ou les) source(s) de fluor employée(s) (HF acide fluorhydrique, NaF fluorure de sodium).

Par exemple dans le cas d'une montmorillonite sodique la formule de la demi-maille est la suivante :



avec  $x = 2 \text{ MO} / (2 \text{ MO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$  : taux de substitution octaédrique théorique

M : élément divalent considéré (Mg ou Zn)

□ : lacune octaédrique

La composition de l'hydrogel de synthèse est la suivante :



Les réactifs sont toujours mélangés dans le même ordre : eau distillée, acide fluorhydrique, sel fluoré, source de magnésium ou de zinc, source d'aluminium et enfin source de silicium. Le mélange est agité vigoureusement entre chaque addition de réactifs. Le gel ou la suspension obtenu après addition du dernier réactif est appelé l'hydrogel. Les différentes sources de réactifs sont répertoriées en annexe 1. Celles-ci jouent un rôle important sur la valeur du pH du milieu réactionnel, lui-même influençant la cristallisation.

## 2.2. Mûrissement

Le mûrissement consiste à maintenir l'hydrogel sous vive agitation, à température ambiante et durant une période plus ou moins longue (quelques dizaines de minutes à plusieurs h). Cette opération permet d'homogénéiser le mélange réactionnel et d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre les différentes espèces chimiques en présence. A l'issue de cette étape le pH est mesuré et considéré comme étant le pH initial ( $\text{pH}_i$ ) de la synthèse.

## 2.3. Cristallisation

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transvasé dans un autoclave en acier chemisé de polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'une capacité de 120 mL. Celui-ci est ensuite porté à une température, appelée température de cristallisation, comprise entre 80 et 220 °C, sous pression autogène. La durée de synthèse peut s'étendre de quelques heures, à quelques jours et même plusieurs mois.

## 2.4. Récupération du solide "brut"

A l'issue de la phase de cristallisation, l'autoclave est amené à température ambiante en le refroidissant par trempe dans un bac d'eau froide. Après ouverture de l'autoclave, le pH du liquide surnageant dans la chemise est mesuré. Cette valeur est le pH final ( $\text{pH}_f$ ) de la synthèse. Le solide est ensuite séparé par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 60 °C durant une nuit. Le produit "brut" obtenu est ensuite caractérisé pour identification.

A l'issue de la synthèse, les chemises en PTFE sont rincées à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée. Elles sont ensuite placées dans un bain d'acide fluorhydrique à 40 % durant 24 à 48 h, afin d'éliminer les éventuels résidus minéraux. Après ce traitement, les chemises sont abondamment rincées à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée.

### **3. Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **3.1. Appareils et préparation des échantillons**

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés sur deux diffractomètres.

Le premier est un modèle Philips PW1800, utilisant la radiation  $\text{Cu K}_\alpha$  (1,5418 Å) émise par une anticathode en cuivre excitée par une tension et une intensité dont les valeurs dépendent du programme employé. Le goniomètre de type Bragg-Brentano est équipé d'un monochromateur arrière en graphite, situé entre l'échantillon et le détecteur, et servant à éliminer la fluorescence et la composante  $\text{K}_\beta$  du cuivre. Le goniomètre est muni de fentes de divergence de largeur variable permettant de focaliser le faisceau afin d'irradier une surface constante de l'échantillon au cours de l'enregistrement (10 mm<sup>2</sup>). L'utilisation de fentes variables conduit à des diffractogrammes présentant des intensités exaltées pour les pics de diffraction aux grands angles et atténuées aux petits angles.

Le second appareil est un modèle Philips PW1130, utilisant dans un premier temps la radiation  $\text{Cu K}_\alpha$  puis, suite au changement du tube de rayons X de l'appareil, la radiation  $\text{Cr K}_\alpha$  (2,2897 Å). Le goniomètre, également du type Bragg-Brentano, est équipé de fentes de divergence fixes ( largeur  $1/4^\circ 2\theta$ ). Cet appareil dispose d'une chambre de diffraction étanche permettant d'effectuer les mesures sous atmosphère contrôlée.

Avant analyse, les échantillons sont finement broyés, puis simplement pressée sous forme de pastille dans un porte échantillon en acier inoxydable.

#### **3.2. Application aux argiles et conditions d'enregistrement**

Le diagramme de poudre d'une argile présente deux grandes familles de raies de diffraction (Figure II-2).

Les bandes *hkl*, larges et dissymétriques, caractérisent la nature de l'argile elle-même. Les distances réticulaires correspondant à ces bandes sont indépendantes des conditions d'hydratation et en raison de leur forme, leur indexation n'est pas unique. L'enregistrement de ces diagrammes a été effectué entre  $1$  et  $70^\circ 2\theta$ , sous une tension de 35 kV et une intensité de

55 mA, avec un pas de 0,02 °.pour 2 s. Les enregistrements ont été réalisés sur les deux diffractomètres.

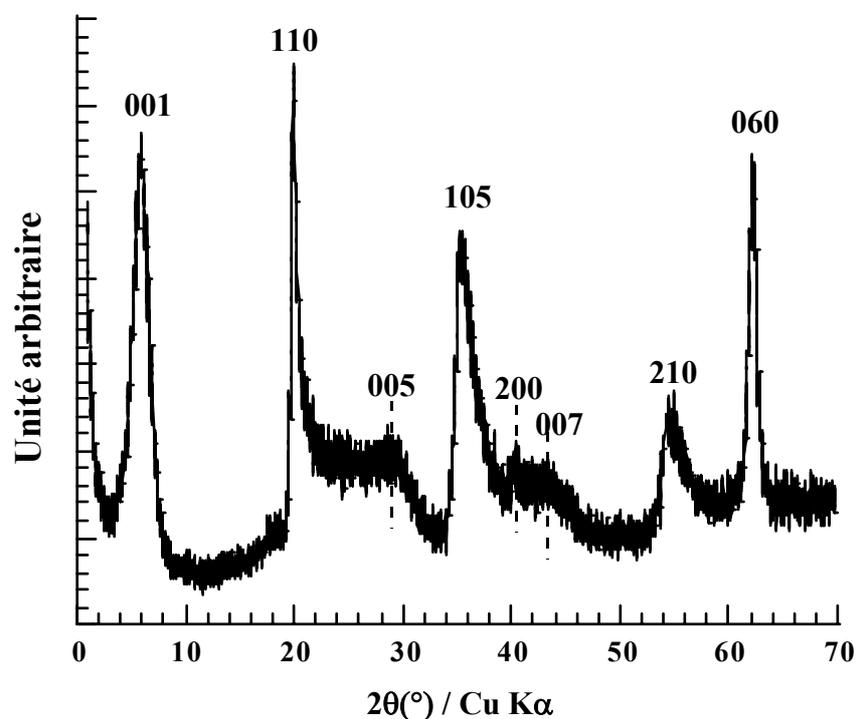


Figure II-2 : Exemple de diffractogramme de rayons X d'un phyllosilicate(Mg) de synthèse (échantillon REM159 du chapitre IV).

Les bandes (00*l*) caractérisent l'ordre structural selon la perpendiculaire aux plans des feuillets. La périodicité  $d_{001}$  caractérise l'épaisseur de l'unité structurale, dépend du phyllosilicate (§ 1.1.2., chap. I, p. 7). Sa valeur dépend de la nature du phyllosilicate, de la nature de son cation de compensation, de son hydratation ou de l'adsorption de molécules organiques entre les feuillets. Ainsi, la position de la raie (001) est caractéristique de la nature du composé, suivant les conditions dans lesquels l'enregistrement est réalisé. Deux tests seront considérés par la suite.

Tout d'abord, l'étude de la position de la raie (001) du phyllosilicate placé dans de l'air d'humidité relative  $P/P_0 = 0,80$ ,  $P$  étant la pression de vapeur saturante au-dessus de l'échantillon à 25 °C et  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'eau à 25 °C. Une telle atmosphère est obtenue en plaçant l'échantillon au-dessus d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Les enregistrements ont été réalisés sur le diffractomètre PW1130, en utilisant, dans un premier temps, le programme décrit précédemment. Après

modification et passage à l'anticathode au Cr, l'enregistrement a été effectué entre 1 et  $35^\circ 2\theta$ , sous une tension de 35 kV et une intensité de 50 mA, avec un pas de  $0,02^\circ$  pour 6 s. L'enregistrement est effectué jusqu'à  $35^\circ 2\theta$ , afin d'utiliser la raie (110) pour référence. La position de celle-ci n'est pas affectée par l'hydratation.

Dans un second temps, la position de la raie (001) a été étudiée après gonflement à l'éthylène glycol (Kunze 1954, Harward et al. 1965, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994). Ce test d'identification consiste à prélever environ 500 mg de produit, puis à le placer en suspension dans 25 mL d'éthylène glycol durant 48 h. Après filtration, le produit est placé sur un verre de montre et séché au-dessus d'une étuve durant 48 à 72 h suivant son imprégnation. Le séchage est réalisé au-dessus d'une étuve afin qu'il soit plus efficace qu'à température ambiante, mais pas trop rapide afin d'éviter la désorption de l'éthylène glycol. Ce mode de séchage a fait l'objet d'une étude antérieure (Schlussel 1997). Le produit sec est récupéré, puis disposé dans un dessiccateur au-dessus d'un cristalliseur contenant de l'éthylène glycol. Après un délai de 2 à 3 jours pour atteindre l'équilibre des vapeurs, l'enregistrement du diagramme de poudre est réalisé sur le diffractomètre PW1800 entre 1 et  $10^\circ 2\theta$ , sous une tension de 35 kV et une intensité de 50 mA, avec un pas de  $0,01^\circ$  pour 4 s pour améliorer la résolution. Les enregistrements n'ont pas été effectués sur le diffractomètre PW1130, celui-ci n'étant plus en mesure de les réaliser.

Parmi les bandes (*hkl*), la raie (060) est particulièrement importante pour les phyllosilicates. En effet la position de celle-ci détermine leur caractère di- ou trioctaédrique. Un phyllosilicate est dit dioctaédrique lorsque  $2/3$  des cavités octaédriques sont occupés par un élément métallique ( $d_{060} = 1,49 \text{ \AA}$ ) et trioctaédrique lorsque  $3/3$  des cavités octaédriques sont occupés par un élément métallique ( $d_{060} = 1,52 \text{ \AA}$ ). L'étude de la raie 060 est réalisée en enregistrant le diagramme de poudre de l'échantillon sur le diffractomètre PW1800 dans les mêmes conditions que précédemment, mais entre  $55$  et  $65^\circ 2\theta$ . Ce diffractogramme est constitué d'une ou deux composantes de la raie 060. Celles-ci sont déconvoluées en utilisant le système d'exploitation Philips APD1700 (Figure II-3). La proportion du caractère dioctaédrique du composé est déterminé en faisant le rapport de la surface de la composante dioctaédrique à la somme des surfaces des deux composantes.

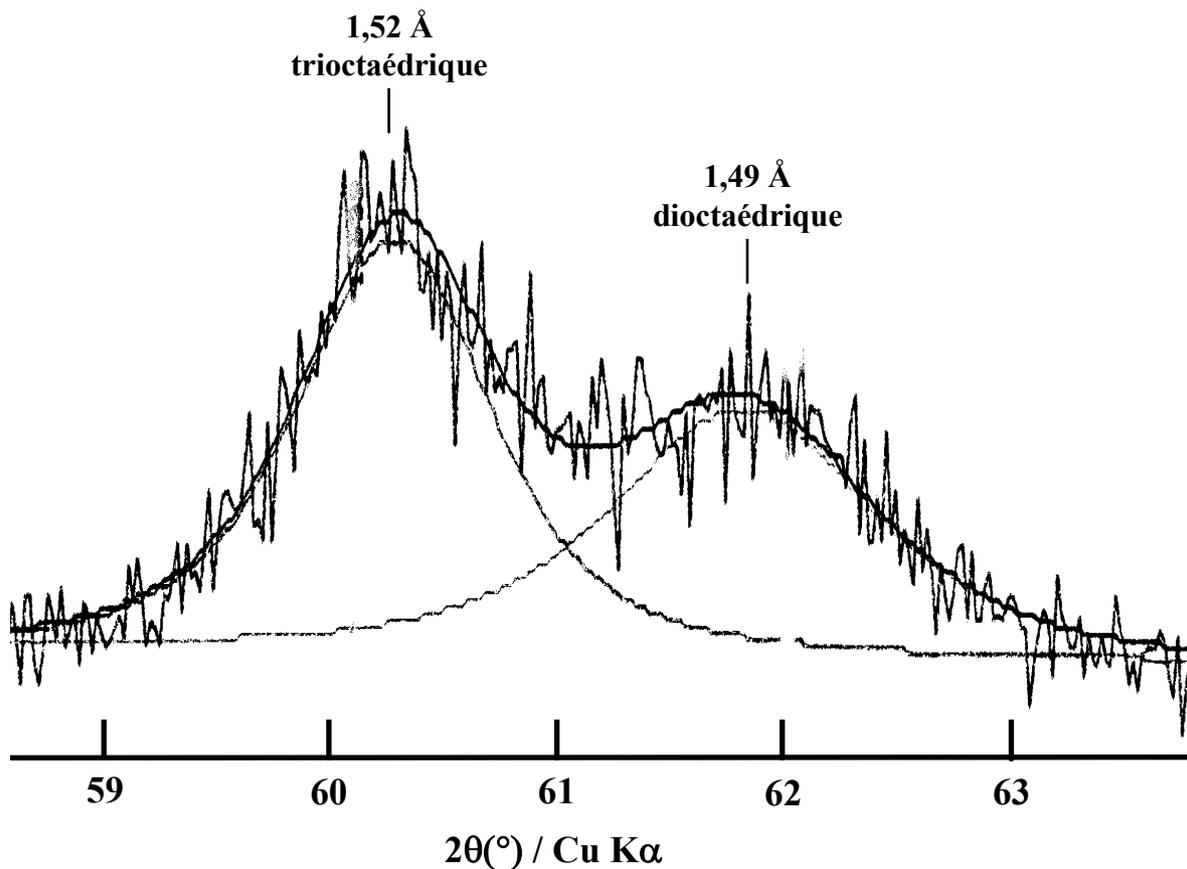


Figure II-3 : Exemple de déconvolution de la réflexion (060).

### 3.3. Identification des phases

Les différentes phases obtenues sont identifiées par comparaison avec les fichiers de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) et, dans le cas des phases argileuses, aux données de la littérature.

## 4. Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (TG-ATD)

### 4.1. Appareil et conditions d'enregistrement

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un appareil du modèle Labsys de la marque Setaram avec une montée en température de  $5\text{ °C.mn}^{-1}$ , sous un flux gazeux constitué d'un mélange d'azote et d'oxygène respectivement à une pression de 1,0 et 0,5 bars. Les

échantillons ont été préalablement placés, durant au minimum 48 h, dans de l'air d'humidité relative  $P/P_0 = 0,80$ . Les mesures ont été réalisées en enregistrant deux montées en température successives sur le même échantillon, la seconde servant de "blanc". Les courbes du "blanc" sont soustraites à celles de la première montée en température, afin de limiter la dérive de la ligne de base de la courbe ATD d'une part et de compenser la variation de densité du flux gazeux, c'est à dire l'influence de la poussée d'Archimède, avec la température d'autre part.

#### 4.2. Informations obtenues

L'étude des argiles par TG-ATD permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et de relever les phénomènes thermiques (endotherme ou exotherme) et thermogravimétriques liés à la déshydroxylation de la charpente. Des transformations de phases peuvent également être observées, celles-ci se traduisant par des phénomènes thermiques avec ou sans perte de masse. La position et l'intensité de ces phénomènes donnent des informations structurales complémentaires caractérisant le minéral.

### 5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des poudres au microscope électronique à balayage permet de déterminer la taille et la morphologie des cristallites. Les clichés sont obtenus à l'aide d'un microscope Philips XL30. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive. Les échantillons sont ensuite métallisés, sous vide, par pulvérisation cathodique d'une couche de 100 à 200 Å d'or.

### 6. Analyse élémentaire

L'analyse chimique des échantillons a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Elle concerne les éléments Na, Mg, Zn, Al, Si et F et a été réalisée sur

des échantillons ayant préalablement subi un échange cationique afin de saturer la capacité d'échange avec du sodium. Les échantillons subissent une minéralisation par voie humide (mélange d'acides) ou une fusion alcaline dans le cas du dosage du silicium. Les éléments Na, Mg, Zn, Al et Si sont ensuite dosés par spectrométrie d'émission à plasma. Cette méthode de spectroscopie d'émission se distingue des autres techniques d'émission par la nature de la source de rayonnement utilisée. Celle-ci est un plasma d'argon induit par haute fréquence (27 à 60 MHz). Le fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique.

Le mode opératoire de l'échange cationique consiste à mettre en suspension 0,5 g d'échantillon dans 5 mL d'une solution molaire de chlorure de sodium. La suspension est mise sous agitation vigoureuse durant 1 à 2 h, puis elle est centrifugée. Le solide est récupéré puis remis en suspension dans 5 mL de solution. L'opération est répétée deux fois, puis le solide est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surnageant ne contienne plus d'ions chlorure (testé avec une solution de nitrate d'argent). Le produit est récupéré et séché à 60 °C durant 12 h.

Le dosage des éléments Na, Al et Si a également été effectué au laboratoire par absorption atomique en utilisant un appareil Varian Techtron AA6.

Le principe des techniques de spectroscopie d'émission repose sur la transformation, grâce à une source d'énergie, de l'échantillon à analyser en vapeur atomique ou ionique, et d'exciter les éléments qui le constituent. Les électrons de ceux-ci, portés à des niveaux d'énergie supérieurs au niveau fondamental, repassent spontanément à des niveaux inférieurs en émettant les radiations qui leur sont spécifiques (transitions radiatives) et permettent de faire des analyses qualitative et quantitative.

La mise en solution des échantillons s'effectue par attaque acide d'environ 100 mg de produit par 1 mL d'acide fluorhydrique en solution à 40 %. La mise en solution est réalisée dans un pilulier en polystyrène. La dissolution est complétée par l'ajout de 25 mL d'acide orthoborique à 2,8 %. Le contenu du pilulier est complété à 50 g avec de l'eau distillée.

Des solutions étalons sont préparées par dilutions successives de Titrisol à 1000 ppm en présence d'un tampon spectral constitué d'un mélange des acides fluorhydrique et orthoborique, équivalent à celui utilisé pour les échantillons à doser.

Les solutions sont dosées à des longueurs d'ondes de 330,2 nm pour le sodium, 309,3 nm pour l'aluminium et 251,6 nm pour le silicium. Une flamme air/propane est utilisée pour le

dosage du sodium et une flamme oxyde nitreux/acétylène pour le dosage de l'aluminium et du silicium.

## **7. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide**

### 7.1. Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique basée sur l'évolution du moment magnétique des noyaux placés dans un champ magnétique. Cette technique expérimentale permet d'obtenir des informations concernant l'environnement local du noyau étudié.

#### 7.1.1. Phénomène de résonance

Le phénomène de résonance est lié à l'existence d'un moment cinétique de spin du noyau, noté  $\vec{P}$ , et à celle d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$  qui lui est colinéaire et n'apparaît que lorsque le noyau est soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Il y a alors levée de dégénérescence des niveaux d'énergie Zeeman des noyaux. Les transitions entre les niveaux d'énergie sont à l'origine du phénomène de résonance.

#### - Moment cinétique de spin du noyau :

Le moment cinétique provient de la rotation d'une particule chargée sur elle-même, appelée rotation de charge. La norme du moment cinétique est liée au spin du noyau et à la constante de Planck:  $P = h/2\pi (I(I+1))^{1/2}$ , I représente le moment de spin du noyau

La projection de P est quantifiée sur un axe Oz :

$$P_z = mh/2\pi \quad -I = m = I, m \text{ représente le nombre quantique magnétique}$$

#### - Moment magnétique :

Le moment magnétique du noyau est colinéaire au moment cinétique :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$ , où  $\gamma$  représente le rapport gyromagnétique.

Ce moment magnétique apparaît en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  imposé selon l'axe  $O_z$  (Figure II-4a). La projection de  $\vec{\mu}$  selon  $O_z$  est quantifiée par :  $\mu_z = \gamma m h/2\pi$ .

A l'équilibre thermique, la distribution des populations sur les niveaux d'énergie suit une loi de type Boltzmann créant une magnétisation macroscopique  $\vec{M}_0 = \chi \vec{B}_0$ , où  $\chi$  représente la susceptibilité magnétique.

### 7.1.2. Excitation

L'application du champ magnétique induit un couple des moments magnétiques qui tournent autour de  $\vec{B}_0$  avec une vitesse de rotation  $\omega_L$ .

$$\omega_L = \gamma B_0 = 2\pi \nu_L$$

$\nu_L$  représente la fréquence de précession de Larmor.

Soit  $(O, x', y', z)$  un référentiel en rotation autour de l'axe  $Oz$  du repère fixe  $(O, x, y, z)$  à la vitesse  $\omega$  égale à  $\omega_L$ . Les moments magnétiques nucléaires étant fixes dans ce référentiel, le champ magnétique effectif  $\vec{B}_{\text{eff}}$  est nul à la condition de résonance ( $\omega = \omega_L$ ) :

$$B_{\text{eff}} = (\omega_L - \omega) / \gamma = 0$$

Un champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  ( $B_1 = b_1 \cos(\omega t)$ ) est appliqué perpendiculairement à  $\vec{B}_0$  suivant l'axe  $Ox'$ ,  $b_1$  étant l'amplitude du signal et  $t$  le temps.  $\vec{B}_1$  est fixe dans le référentiel tournant et le champ effectif lui est égal.

La magnétisation  $\vec{M}_0$  décrit un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_1$  (Figure II-4b), dans le plan  $(z O y')$ . L'angle  $\alpha$  entre  $\vec{M}_0$  et l'axe  $Oz$  est alors :  $\alpha = \gamma b_1 t$ . En appliquant  $\vec{B}_1$  pendant une durée  $\tau$  telle que :  $\alpha = \gamma b_1 \tau = \pi/2$ , la magnétisation devient colinéaire à l'axe  $Oy'$ . L'aimantation est conservée du fait de la rapidité des processus de basculement :

$$M_{//} = 0 \text{ et } M_{\perp} = M_0$$

$M_{//}$  représente la projection de  $\vec{M}_0$  selon l'axe  $Oz$ ,

$M_{\perp}$  représente la projection de  $\vec{M}_0$  selon l'axe  $Oy'$ .

L'état précédent est dit hors équilibre, le système retourne de lui-même dans la configuration la plus stable :

$$M_{//} = M_0 \text{ et } M_{\perp} = 0$$

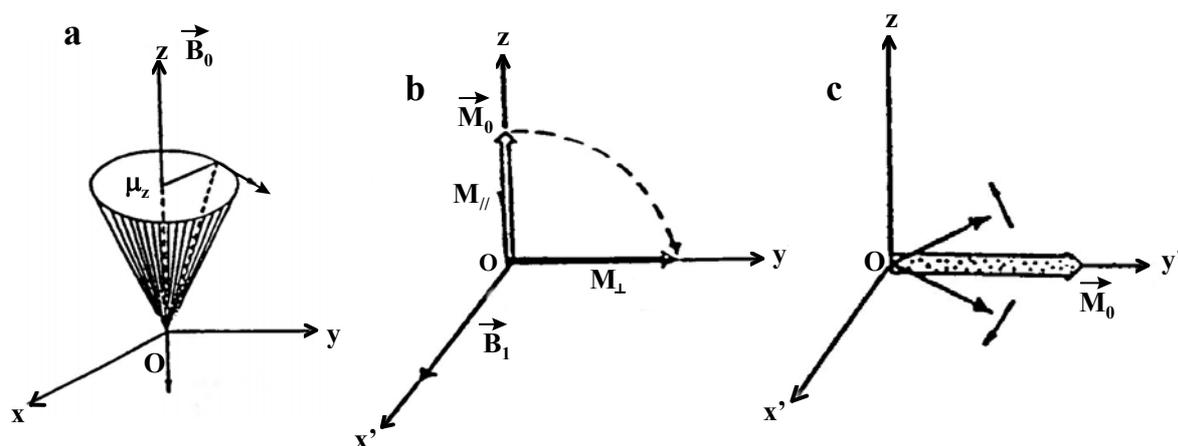


Figure II-4 : Evolution de la magnétisation durant une impulsion (d'après Engelhart et Michel, 1987).

### 7.1.3. Relaxation

La relaxation est le retour du système à la position d'équilibre quand il n'est plus sous l'influence de  $\vec{B}_1$ . Elle est décrite par deux phénomènes distincts liés à  $M_{\perp}$  pour le premier et à  $M_{\parallel}$  pour le second (Figure II-4c).

La relaxation, notée  $T_2$ , de  $M_{\perp}$  se fait par des échanges de type "flip-flop" entre spins, ceci sans variation d'énergie : deux spins de même fréquence et de signes opposés changent d'état sans interactions avec le réseau. Ce phénomène, également appelé diffusion de spin, est dû aux interactions avec les noyaux voisins. Elle provient aussi des effets dipolaires homonucléaires et hétéronucléaires, ainsi que de l'anisotropie de déplacements chimiques.

La relaxation, notée  $T_1$ , de  $M_{\parallel}$  provient des interactions spin-réseau dû aux perturbations thermiques et s'accompagne d'échanges d'énergie.

Dans le cas des liquides,  $T_1$  et  $T_2$  peuvent être égaux. Dans le cas des solides,  $T_2 \ll T_1$ .

C'est au cours de la relaxation qu'est enregistrée l'évolution de la magnétisation en fonction du temps. Ce signal, dit de précession libre (Free Induction Decay noté FID), est constitué de sinusoïdes amorties exponentiellement au cours du temps. Sa transformée de Fourier est une lorentzienne centrée sur la fréquence de précession de Larmor  $\nu_L$ .

## 7.2. Interactions entre les spins

A l'état isolé, tous les noyaux d'un même élément d'une molécule devraient donner des signaux extrêmement fins. A l'état solide, les nombreuses interactions (dipolaire, anisotropie du déplacement chimique, quadripolaire) affectent les niveaux d'énergie Zeeman et conduisent à des spectres larges et mal résolus. A la différence des solides, les interactions présentes dans les liquides sont moyennées à zéro par les mouvements Brownien des molécules.

### - Anisotropie du déplacement chimique

Les électrons qui gravitent autour du noyau créent un champ s'opposant au champ extérieur (diamagnétisme). L'effet d'écran varie en fonction du type d'atome et de son environnement électronique. De plus, il n'est pas le même dans toutes les directions de l'espace. Il existe alors un tenseur d'anisotropie  $\sigma$  lié aux axes cristallographiques (géométrie). L'existence de cet effet d'écran induit une modification de la fréquence de résonance :  $\nu_L$  est alors égale à  $\nu_L = \gamma(1-\sigma)B_0/2\pi$ . Cette variation est appelée déplacement chimique. Pour permettre une comparaison plus commode entre des spectres enregistrés à l'aide de spectromètres opérant à des valeurs différentes de  $B_0$ , une échelle appelée "delta",  $\delta$ , est employée. Celle-ci s'exprime en parties par million (ppm) et est définie par la relation :

$$\delta_{\text{ppm}} = 10^6 \times (\nu_L - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}$$

$\nu_{\text{ref}}$  étant la fréquence de résonance d'une substance de référence.

Dans les solides la molécule ne se réorientant pas, le déplacement chimique dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique.

### - Interaction dipolaire

Ce phénomène concerne l'interaction entre deux atomes de spin nucléaire non nul et traduit la perturbation du champ magnétique environnant le noyau étudié, induite par la proximité du second noyau. L'interaction peut avoir lieu entre deux atomes de même nature (homonucléaire) ou de nature différente (hétéronucléaire). Son amplitude est directement fonction de la distance séparant les noyaux. L'interaction dipolaire est nulle s'il y a des mouvements dans le milieu (cas des liquides).

#### - Interaction quadripolaire

L'effet quadripolaire existe pour les noyaux dont le spin nucléaire  $I$  est supérieur à  $1/2$  et dont le moment quadripolaire est non nul. Cet effet provient de l'interaction entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électrique dans lequel il est situé. L'effet quadripolaire, qui est qualifié de premier ordre, consiste en une modification de l'écart entre les différents niveaux d'énergie augmentant ainsi le nombre de transitions possibles.

#### - Couplage scalaire

L'interaction de couplage scalaire provient du couplage, par l'intermédiaire des électrons de liaison, avec un noyau voisin porteur d'un spin nucléaire.

#### - Paramagnétisme

Lors de l'étude d'échantillons paramagnétiques, les spectres sont perturbés par des interactions dipolaires entre les électrons et le noyau. Ces interactions induisent des décalages des déplacements chimiques et perturbent considérablement les modes de relaxation.

### 7.3. Rotation à l'angle magique - *Magic Angle Spinning* (MAS)

Plusieurs techniques expérimentales permettent de minimiser l'influence des interactions citées précédemment afin d'améliorer la résolution des spectres (Harris 1978, Engelhart et Michel 1987, Canet 1991).

#### 7.3.1. Principe

La rotation à l'angle magique consiste à faire subir à l'échantillon une rotation rapide autour d'un axe incliné de  $\theta = 54^{\circ}44'$  par rapport à la direction du champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ . Ceci permet de réduire à la fois l'influence des interactions dipolaires et d'obtenir la valeur isotrope de l'anisotropie du déplacement chimique. Ces interactions, correspondant toutes deux à un tenseur, s'expriment en fonction d'un terme  $(3\cos^2\theta - 1)$ . La valeur de l'angle magique annule ce terme : le couplage dipolaire disparaît et l'anisotropie du déplacement chimique est ramenée à sa valeur isotrope. Le spectre obtenu par cette technique est constitué

d'un pic principal et de bandes satellites, appelées bandes de rotations, qui sont des échos du signal principal créés lors de l'impulsion. L'intensité des bandes de rotations est d'autant plus importante que la vitesse de rotation est faible par rapport au champ magnétique  $B_0$ . Pour une vitesse de rotation donnée, l'intensité des bandes rotations augmente avec la valeur du champ. Celles-ci sont disposées de part et d'autre du pic central et leurs positions sont décalées en fréquence par des multiples entiers de la fréquence de rotation. L'augmentation de la vitesse de rotation se traduit sur le spectre par un éloignement des bandes de rotation par rapport au pic central et une diminution de leur intensité. La résolution est améliorée avec l'augmentation de la vitesse de rotation, qui peut atteindre 35 kHz actuellement.

### 7.3.2. Caractéristiques des noyaux étudiés

Les différentes caractéristiques intrinsèques aux noyaux étudiés dans ce travail sont résumées dans le tableau II-1.

Noyau	Spin	Moment quadripolaire $Q$ ( $10^{-28} \text{ m}^2$ )	Abondance naturelle N (%)	Sensibilité (comparée au $^1\text{H}$ )	Rapport gyromagnétique $\gamma$ ( $10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Fréquence de résonance (MHz) <sup>[a]</sup>
$^7\text{Li}$	3/2	$-4,5.10^{-2}$	92,58	0,272	10,396	116,59
$^{19}\text{F}$	1/2	0	100,0	0,8328	25,1665	282,41
$^{27}\text{Al}$	5/2	0,149	100,0	0,206	6,9706	78,21
$^{29}\text{Si}$	1/2	0	4,7	$3,69.10^{-4}$	- 5,3141	59,63
$^{67}\text{Zn}$	5/2	0,15	4,11	$1,17.10^{-4}$	1,6726	18,76

<sup>[a]</sup> pour un champ de 7 T

Tableau II-1 : Caractéristiques des noyaux étudiés par RMN (d'après Harris 1978).

### 7.3.3. Appareils et conditions d'acquisition

Les spectromètres utilisés dans le cadre de ce travail sont deux modèles commercialisés par la société Bruker : un DSX400 possédant un champ magnétique égal à 9,4 T et un MSL300 dont le champ magnétique est de 7 T. Plusieurs types de sonde ont été utilisés suivant le noyau étudié. Tous les rotors employés sont constitués d'un corps en zircon et d'un bouchon en téflon. Les conditions d'acquisition pour les différents noyaux sont

répertoriées dans le tableau II-2. Les enregistrements pour les noyaux  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{67}\text{Zn}$  ont été réalisés sur le DSX400 et pour les noyaux  ${}^{27}\text{Al}$  et  ${}^{29}\text{Si}$  sur le MSL300.

Les conditions d'acquisition concernant l'étude par RMN  ${}^{27}\text{Al}$  (MAS) dans des conditions quantitatives seront abordées ultérieurement.

Dans le cas du noyau  ${}^{19}\text{F}$ , l'acquisition a été réalisée en utilisant une séquence d'impulsions du type écho de Hahn (1950). Celle-ci est constituée de deux impulsions séparées par un temps  $\tau$ , qui est synchronisé à une période de rotation du rotor. La première impulsion est à  $90^\circ$  et la seconde à  $180^\circ$ , l'acquisition débute au temps  $\tau$ , après la dernière impulsion. Cette séquence d'écho permet d'éliminer le signal de sonde et de réduire le temps d'attente existant entre la fin de l'impulsion et le début de l'enregistrement, dans le cas d'une acquisition mono-impulsion.

L'enregistrement des spectres du noyau de  ${}^{67}\text{Zn}$  a également été réalisé en utilisant l'écho de Hahn. L'acquisition étant effectuée ici en mode statique, la valeur de  $\tau$  est fixée à  $25 \mu\text{s}$ .

Noyau	Sonde utilisée	Temps de recyclage (s)	Durée d'une impulsion ( $\mu\text{s}$ ) [angle]	Vitesse de rotation (kHz)	Nombre d'accumulations	Référence
${}^7\text{Li}$	Bruker 2,5 mm	8	0,7 [ $12^\circ$ ]	10	80	Solution $\text{LiCl}$ (1M)
${}^{19}\text{F}$	Bruker 4 mm	20	7 [ $90^\circ$ ]	8 - 10	40 - 96	$\text{CFCl}_3$ Liquide
${}^{27}\text{Al}$	Bruker 4 mm	0,5	0,6 - 1 [ $15^\circ$ ]	12 - 14	800 - 1200	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M)
${}^{29}\text{Si}$	Bruker 7 mm	95	1,3 - 2 [ $30 - 45^\circ$ ]	4	350 - 550	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ Liquide
${}^{67}\text{Zn}$	Sonde statique fabriquée au laboratoire	1	5,3 [ $90^\circ$ ] sélectif	0	13000	Solution $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1M)

Tableau II-2 : Paramètres d'enregistrement des spectres RMN.

#### 7.3.4. Traitements

Chaque signal de précession libre (FID) a été traité à l'aide du logiciel WIN-NMR (commercialisé par Bruker) en suivant la procédure standard de calcul de la transformée de Fourier. Les signaux ont été lissés, pour réduire le bruit de fond, phasés et la ligne de base corrigée quand cela était nécessaire.

Dans le cas des spectres MAS  $^{19}\text{F}$ , le début de l'acquisition est situé avant le sommet de l'écho. Les points intermédiaires sont supprimés pour retrouver la FID complète. Sont ainsi supprimés, l'effet du temps mort, observé lors d'une expérience classique d'excitation directe, et le signal de sonde.

Dans le cas du noyau  $^{27}\text{Al}$ , la surface des pics  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$  a été déterminée en utilisant WIN-NMR, sauf dans certains cas où WIN-FIT (Massiot 2001) a été utilisé.

Les spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  ont été simulés par WIN-FIT.

L'utilisation de la séquence d'écho pour l'enregistrement du spectre du noyau  $^{67}\text{Zn}$  nécessite la suppression de quatre points au début de la FID, afin de retrouver l'amplitude maximale de la sinusoïde.

#### 7.4. RMN $^{27}\text{Al}$ Multi Quanta (MQ-MAS)

La technique Multi-Quanta avec rotation à l'angle magique est une méthode récente permettant d'améliorer la résolution des spectres MAS et de distinguer les différentes composantes les constituant (Frydman et Harwood 1995).

##### 7.4.1. Principe

Cette expérience multidimensionnelle combine la rotation de l'échantillon et la manipulation du système de spin par des impulsions radiofréquence. Elle repose sur la génération d'un écho de transfert de cohérence corrélant les spectres de la transition centrale observés dans les expériences à une dimension (composante  $F_2$ ) au spectre d'une transition multiquanta symétrique du noyau étudié (composante  $F_1$ ), inobservable directement.

Le principe d'enregistrement de la transition multiquanta d'un spectre MQ-MAS est représenté sur la figure II-5.

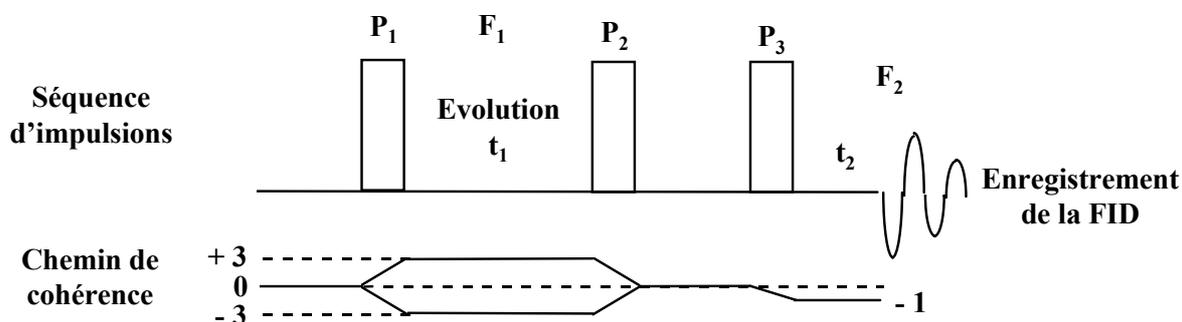


Figure II-5 : Principe d'enregistrement d'un spectre RMN-2D 3Q-MAS du noyau <sup>27</sup>Al.

#### 7.4.2. Conditions d'acquisition

L'enregistrement des spectres 3Q-MAS ont été effectués sur le DSX400 en utilisant une sonde Bruker 2,5 mm et un rotor tournant à la vitesse de 15 kHz. Les cohérences triple quanta ont été excitées par un champ de radio fréquence de 227 kHz (impulsion P<sub>1</sub>). Les autres paramètres d'enregistrement sont donnés dans le tableau II-3.

Durée de l'impulsion (μs)			Temps d'attente t <sub>2</sub> avant enregistrement (μs)
P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	
2,6	1	11	50

Tableau II-3 : Paramètres d'enregistrement des spectres RMN 2D 3Q-MAS.

#### 7.5. RMN <sup>27</sup>Al quantitative

L'un des objectifs de ce travail est d'évaluer la quantité d'aluminium répartie entre les deux couches du feuillet de l'argile. Dans ce but, une étude a été réalisée par RMN <sup>27</sup>Al dans des conditions quantitatives. Celle-ci a été effectuée en deux étapes.

La première a permis de doser l'aluminium total, la seconde phase a eu pour but d'évaluer la proportion d'aluminium réparti entre les deux couches. Les enregistrements ont été réalisés respectivement sur le MSL300 et sur le DSX400. Dans les deux cas, les mesures

ont été effectuées sur une sonde Bruker de 4 mm, en utilisant un rotor CRAMPS (Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy) afin d'assurer une symétrie sphérique de l'échantillon et donc une bonne homogénéité du champ radiofréquence (Mildner et al. 1995).

Dans le cadre de l'étude des noyaux quadripolaires, la vitesse de rotation du rotor est très importante. En effet, celle-ci doit être choisie afin d'éviter au maximum les recouvrements des bandes de rotation avec la transition centrale des pics  $Al_{VI}$  et  $Al_{IV}$ , mais aussi afin d'obtenir le plus faible rapport  $\nu_Q^2/(\nu_L\nu_R)$  pour minimiser l'effet des interactions quadripolaire de second ordre (Massiot et al. 1990).  $\nu_L$  représente la fréquence de Larmor et  $\nu_R$  la vitesse de rotation du rotor.  $\nu_Q$  la fréquence quadripolaire est quant à elle égale à  $3C_Q/[2I(2I-1)]$ ,  $C_Q$  étant la constante de couplage quadripolaire. La rotation à l'angle magique ne peut pas éliminer l'intégralité de l'interaction de second ordre, mais la réduit d'un facteur 3,6 (Freude et al. 1985).

La valeur du champ de radiofréquence  $\nu_{rf}$  détermine les populations de spin et de ce fait gouverne l'intensité des signaux correspondant (Figure II-6). Lorsque le rapport  $\nu_Q/\nu_{rf}$  est supérieur à 3, l'intensité de la transition centrale est donnée par la relation  $1/2\sqrt{I(I+1)-m(m+1)}\sin[\sqrt{I(I+1)-m(m+1)}\omega_{rf}t_p]$ . Les valeurs de  $\nu_{rf}$  et  $t_p$  doivent être telles que seule la transition centrale est excitée, afin de ne pas compliquer le spectre en excitant d'autres transitions (Fenzke 1984, Man 1986, Wouters 2000).

Ainsi, la durée de l'impulsion a été sélectionnée au départ pour qu'elle corresponde à un basculement de  $90^\circ$  des spins du noyau par rapport au champ extérieur. Puis, sa valeur a été diminuée progressivement jusqu'à atteindre une valeur limite pour laquelle l'amplitude relative des pics de résonance ne varie plus (faibles valeurs de  $t_p$  sur la Figure II-6).

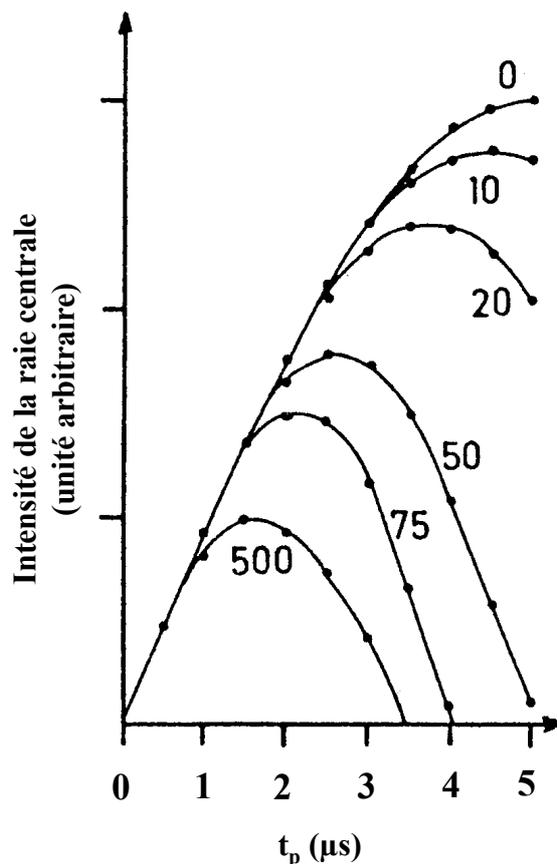


Figure II-6 : Intensité de la raie centrale en fonction de la durée de l'impulsion  $t_p$  pour un spin  $5/2$  et différentes valeurs de fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  (kHz), notées sur les courbes,  $\nu_{rf} = 50$  kHz (d'après Man 1986).

Appareil	Temps de recyclage (s)	Durée d'une impulsion ( $\mu\text{s}$ )	Durée d'une impulsion à $90^\circ$ ( $\mu\text{s}$ ) [angle]	Temps mort ( $\mu\text{s}$ )	Nombre d'accumulations	Vitesse de rotation (kHz)
MSL300	1	0,7	$17,5 [\pi/50]$	8	6000	8
DSX400	0,5	0,6	$12 [\pi/40]$	5,5	6000	9

Tableau II-4 : Paramètres d'enregistrement des spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  dans des conditions quantitatives.

La transformée de Fourier a été calculée en utilisant la procédure standard, mais sans filtrage et avec un réglage de phase identique pour chaque spectre pour éviter toutes sources d'erreur lors de l'intégration de la surface des pics, réalisées à l'aide du logiciel WIN-NMR (logiciel Bruker) pour la première étape et WIN-FIT (Massiot 2001) pour la seconde.

## **8. Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)**

(d'après Teo 1986, Koningsberger et Prins 1988)

### 8.1 Introduction

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) est connue depuis le début du siècle, mais s'est développée depuis les années 1970 avec l'essor du rayonnement synchrotron. Le grand intérêt que lui porte actuellement les chercheurs de différents domaines scientifiques s'explique par les avantages qui caractérisent cette technique.

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X permet notamment :

- de caractériser l'ordre local dans tout matériau, quel que soit son état chimique, celui-ci ne devant pas nécessairement présenter d'ordre à longue distance. Cette technique permet d'obtenir des informations sur : les distances interatomiques, la distribution radiale, la nature et le nombre de voisins autour de l'atome absorbeur;
- d'étudier séparément (sélectivité chimique ou élémentaire) chaque élément du matériau. La SAX se distingue d'autres techniques spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire, la Résonance Paramagnétique Electronique ou le Mössbauer par le fait que la plupart des espèces atomiques sont accessibles, à l'exception des éléments de très petit numéro atomique;
- d'étudier les processus réactionnels en suivant in situ le matériau en évolution;
- d'étudier les éléments en faible concentration (de l'ordre de quelques ppm).

### 8.2. Principe

Le principe de la SAX repose sur l'excitation d'électrons de niveau de coeur d'un atome donné, par absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ . La quantité d'énergie du photon absorbé détermine le comportement de l'électron excité. Si celle-ci est inférieure à l'énergie d'ionisation  $E_0$ , des transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés sont alors observées. Si l'énergie est supérieure à  $E_0$ , le photoélectron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique plus ou moins élevée. Celle-ci est liée, selon la relation d'Einstein, à l'énergie de seuil et à celle du photon incident :  $E_c = h\nu - E_0$ . Le photoélectron émis est alors

impliqué dans des phénomènes de diffusion avec les atomes environnants. Ainsi, son comportement sera fonction des interactions qu'il aura avec ses voisins (nature et nombre des atomes, distance interatomique, structure électronique).

La théorie de la SAX est basée sur l'approximation à un électron (d'après Rehr et Albers 2000). Le coefficient d'absorption  $\mu$  est alors proportionnel aux probabilités de transition de l'état initial  $i$  de l'atome, d'énergie  $E_i$ , vers un état final  $f$ , d'énergie  $E_f$ , selon la règle d'or de Fermi :

$$\mu \propto \sum \left| \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

$H = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$  est l'hamiltonien effectif à un électron d'interaction rayonnement-matière dans l'approximation dipolaire électrique.  $\vec{\epsilon}$  est le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique incidente et  $r$  la distance au noyau.  $\delta$  est une fonction de Dirac.

### 8.3. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption donne l'évolution du coefficient d'absorption  $\mu$  de l'échantillon en fonction de l'énergie du photoélectron incident. Dans une expérience en transmission, le coefficient d'absorption  $\mu x$  ( $x$  étant l'épaisseur de l'échantillon) est calculé à partir de la loi d'absorption suivante :  $\mu x = \ln(I_0/I)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités du faisceau incident et du faisceau transmis. L'intensité des spectres, enregistrés en modes fluorescence ou détection en rendement total d'électrons, est proportionnelle au coefficient d'absorption.

Selon l'énergie du photon absorbé, différents processus physiques sont observés. Ceux-ci correspondent à différentes parties du spectre d'absorption X (Figure II-7). Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron lié de l'atome absorbeur, mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation  $E_0$ , les transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Cette région située avant la rampe d'absorption est appelée préseuil. L'augmentation de l'énergie du photon, toujours sans atteindre  $E_0$ , s'accompagne d'une augmentation du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil d'absorption. La description de ces phénomènes et des traitements des spectres est réalisée en considérant l'étude au seuil K d'un élément.

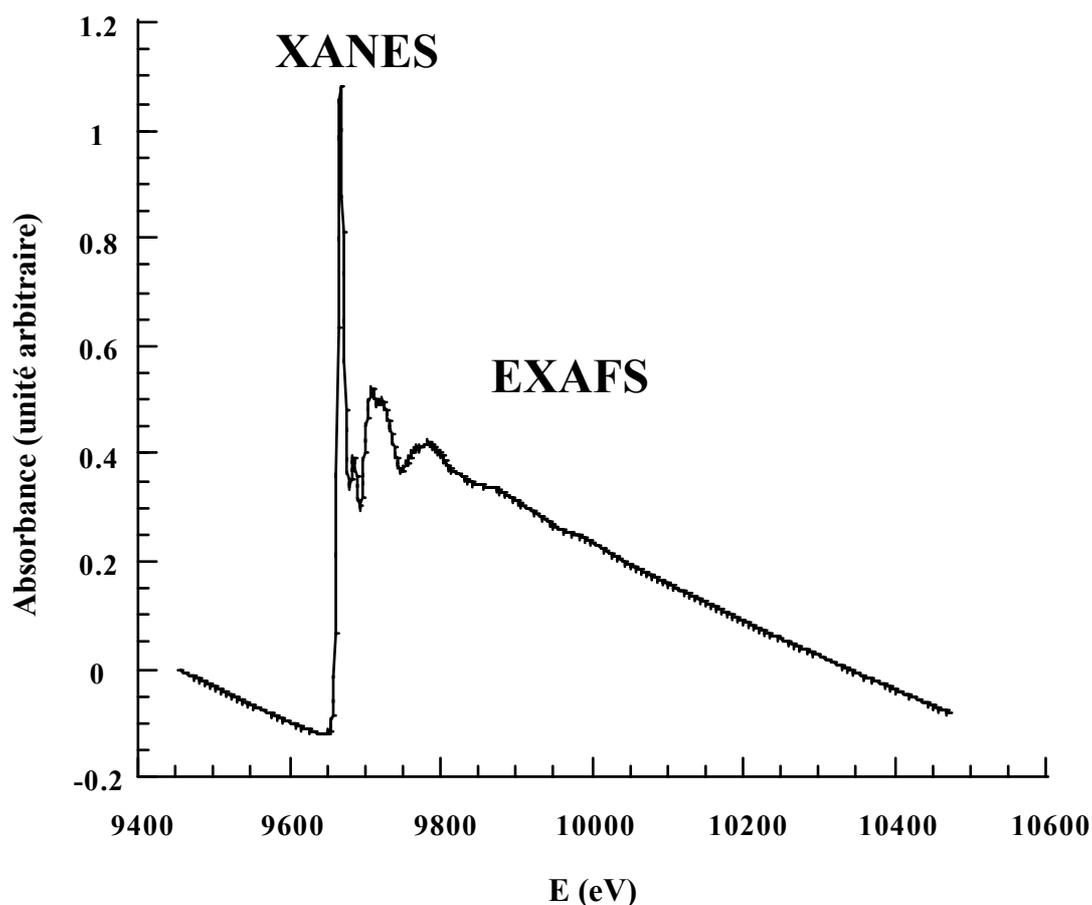


Figure II-7 : Exemple de spectre d'absorption (seuil K de Zn,  $x = 0,20$ ).

Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à  $E_0$ , le photoélectron est alors éjecté vers les états du continuum. Son énergie cinétique est faible et son libre parcours moyen important (cf. Formule (I) paragraphe 8.4.). Le photoélectron est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins (diffusion à  $n$  corps). Cette partie du spectre d'absorption, appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), s'étend de quelques eV en dessous du seuil d'absorption à environ 50 eV au-delà. Ces structures près du seuil contiennent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique.

Le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du spectre d'absorption. L'EXAFS correspond à l'éjection de l'électron de coeur vers le continuum avec une énergie cinétique plus élevée. Le libre parcours moyen étant plus faible, le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple

( $n = 2$ ) avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'EXAFS permet de caractériser la nature des voisins de chaque espèce atomique, les distances absorbeur - voisins et le désordre au sein d'un matériau.

#### 8.4. Formulation mathématique de l'EXAFS

L'EXAFS s'interprète comme un phénomène d'interférence entre l'onde électronique émise par l'atome absorbeur du photon X et la part de cette onde qui est rétrodiffusée de façon cohérente par les atomes voisins. La fonction d'interférence  $\chi$ , traduisant les oscillations EXAFS, est une somme de sinusoides amorties.  $\chi$  est reliée au coefficient d'absorption expérimental  $\mu$  par la relation  $\mu = \mu_0(1 + \chi)$  où  $\mu_0$  représente le coefficient de l'atome isolé.

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) |f_j(k)| \sin[2kR_j + \phi_j(k)] = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (I)$$

(pour un seuil des niveaux K ou L<sub>1</sub>)

où :

- $k$  représente le vecteur d'onde associé au photoélectron : c'est la valeur conjuguée de  $R$ . Le module de  $k$  est relié à l'énergie cinétique du photoélectron par  $E_c = (\hbar k)^2/2m$  (ou  $k = [2m(h\nu - E_0)]^{1/2}/\hbar$ ).
- $N_j$  est le nombre d'atomes rétrodiffuseurs de type  $j$  situés à la distance  $R_j$ .
- $|f_j(k)|$  est l'amplitude de rétrodiffusion associée à l'atome diffusant.
- $\phi_j(k)$  est le déphasage associé à la paire atomique atome central - rétrodiffuseur  $j$ . C'est la somme des déphasages engendrés par l'atome central ( $\delta(k)$ ) et l'atome rétrodiffuseur  $j$  ( $\psi_j(k)$ ).
- $A_j(k)$  est un terme d'amplitude incluant le libre parcours moyen  $\lambda_j(k)$  du photoélectron ( $\exp[-2R_j/\lambda_j(k)]$ ) qui rend compte des processus inélastiques et un terme d'amortissement de type Debye-Waller ( $\exp[-2\sigma_j^2 k^2]$ ).
- $\mu$  est le coefficient d'absorption expérimental.
- $\mu_0$  est le coefficient d'absorption de l'atome libre.

## 8.5. Expériences d'absorption X (d'après Bantignies 1996, Khouchaf 1996)

Les expériences d'absorption des rayons X ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à l'université de Paris - Sud (Orsay).

### 8.5.1. Appareil

Les mesures ont été effectuées sur la ligne D21 de l'anneau de stockage DCI, pour le seuil K de Zn et sur la ligne SA32 de l'anneau SuperACO, pour les seuils K de Mg, Si et Al. Ces deux machines fonctionnent avec des positons, ceux-ci sont créés et accélérés dans l'Accélérateur linéaire. Celui-ci possède une énergie de 0,8 à 1,1 GeV en mode de fonctionnement normal et peut atteindre un maximum de 1,4 GeV.

DCI est un anneau stockage où circule un paquet de positons d'énergie inférieure ou égale à 1,85 GeV, de courant maximum 300 mA, ayant une durée de vie de plusieurs jours. L'anneau est conçu pour être utilisé dans le domaine 'énergie allant de 5 à 30 keV.

SuperACO est un anneau de stockage produisant du rayonnement dans le domaine spectral qui va de l'infrarouge lointain aux rayons X d'énergie inférieure à 4 keV. L'anneau est utilisé avec deux modes de fonctionnement :

- 24 paquets avec un courant de 400 mA et une durée de vie d'environ 12 h.
- 2 paquets avec un courant de 200 mA et une durée de vie de quelques heures.

### 8.5.2. Description des lignes de lumière

#### - Ligne de lumière D21

Le schéma optique de la ligne de lumière D21 est représenté sur la figure II-8. Le faisceau de rayons X franchi d'abord un obturateur permettant de couper la ligne à tout moment. Le faisceau est ensuite collimaté à l'aide d'un jeu de fentes mobiles disposées après une fenêtre de béryllium (épaisseur 100  $\mu$ ) servant de filtre pour le rayonnement UV et visible et isolant la chambre du monochromateur (sous vide primaire) de la ligne en amont (sous

ultra-vide). La fenêtre de béryllium permet également de maintenir l'étanchéité au cours de l'expérience en séparant deux régions de vide différentes : l'ultra-vide de la ligne de lumière et le vide primaire du bâti expérimental. Le faisceau est ensuite monochromatisé par un premier cristal, puis ramené à la position parallèle par un second cristal, l'ensemble constituant le monochromateur à deux cristaux. Le faisceau parallèle obtenu est reconduit vers un jeu de miroirs de réjection d'harmoniques. Une dernière fenêtre de kapton assure l'isolement de la région contenant le monochromateur et les miroirs avant la sortie du faisceau dans l'air. Celui-ci est de nouveau collimaté à l'aide d'un jeu de fentes mobiles.

Le faisceau pénètre ensuite dans une première chambre d'ionisation où l'intensité  $I_0$  du faisceau incident est mesurée. En mode transmission, le faisceau traverse l'échantillon, où il est partiellement absorbé, avant d'entrer dans une seconde chambre d'ionisation où l'intensité  $I$  restante est mesurée. L'enregistrement peut être également réalisé en mode fluorescence ou détection en rendement total d'électrons.

#### - Ligne de lumière SA32

La ligne de lumière SA32 possède essentiellement le même équipement que la ligne D21. La première différence est l'utilisation d'un miroir torique placé en début de ligne afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon et de rejeter les harmoniques. Le monochromateur à deux cristaux est du même type. De plus, l'ensemble de la ligne est sous vide, le rayonnement, d'énergie plus basse, étant fortement absorbé par l'air. Enfin, en raison des valeurs plus élevées des coefficients d'absorption à basse énergie, il est souvent difficile d'obtenir des échantillons suffisamment minces pour pouvoir travailler en transmission.

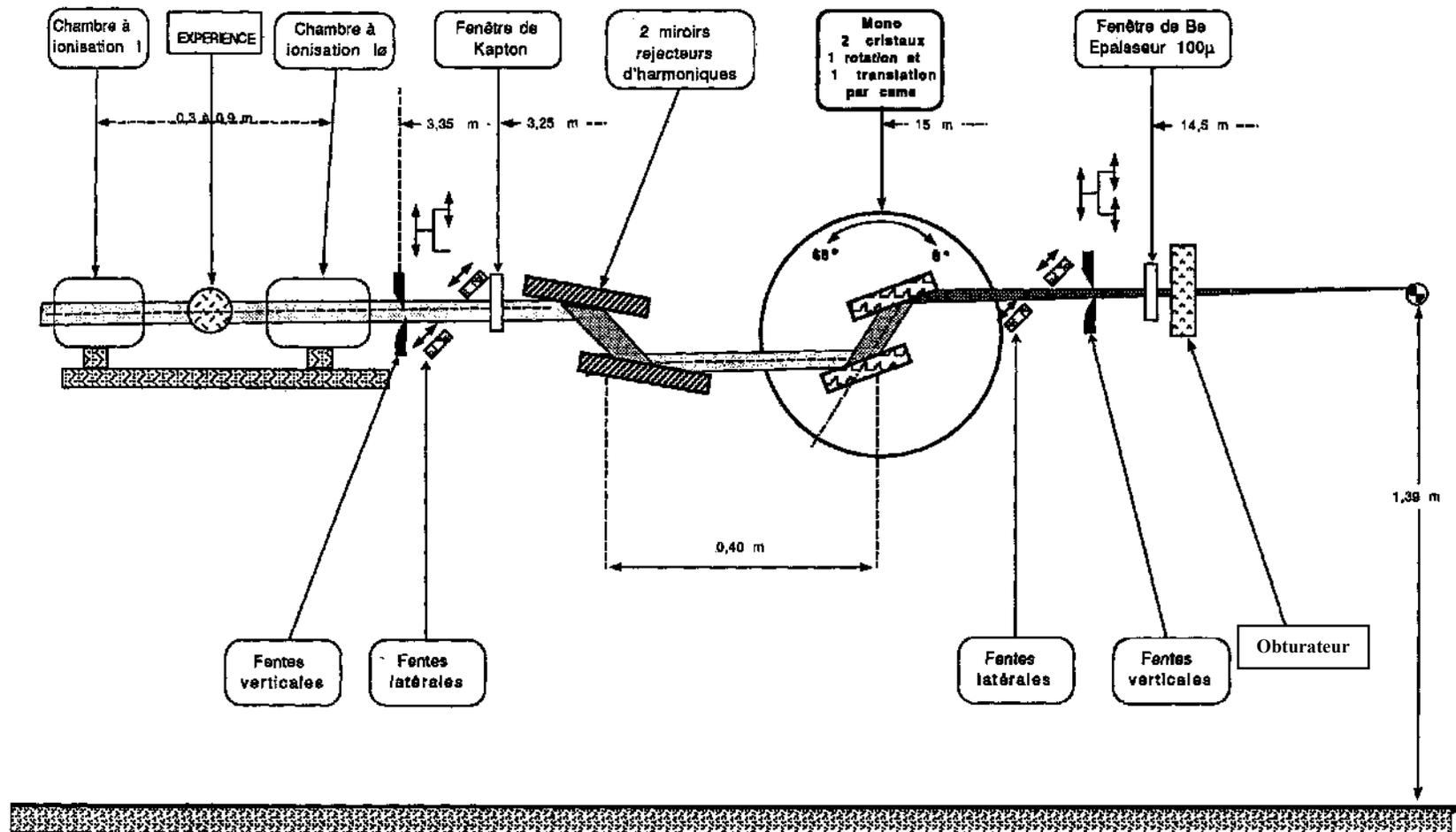


Figure II-8 : Schéma optique de la ligne de lumière D21 sur l'anneau DCI.

### 8.5.3. Préparation des échantillons et conditions d'acquisition

Les spectres d'absorption peuvent être enregistrés dans différents modes : transmission, fluorescence, détection en rendement total d'électrons. Pour chaque expérience, plusieurs spectres sont enregistrés, puis sommés afin d'améliorer la statistique de comptage.

#### - Seuil K de Zn (9659 eV)

Pour l'acquisition des données, sur la ligne D21 de l'anneau DCI, le monochromateur était équipé de deux cristaux Si (selon la face 311) ( $2d_{311} = 3,275 \text{ \AA}$ ). L'épaisseur de l'échantillon doit être optimisée afin de trouver un compromis entre la statistique de comptage, qui impose la valeur du produit  $\mu x$  après seuil, et la hauteur du seuil ( $\mu_{\text{après seuil}} - \mu_{\text{avant seuil}}$ ). Ainsi, un échantillon mal préparé conduit à un spectre d'absorption de mauvaise qualité quel que soit la qualité du réglage du dispositif expérimental. De ce fait, la préparation des échantillons est une phase très délicate qui doit être menée avec beaucoup de soin. Dans le cas de cette étude, les échantillons sont des poudres qui ont été pastillées après avoir été mélangée à une faible quantité de cellulose servant de liant. L'estimation de la quantité de produit à utiliser pour fabriquer une pastille peut se calculer de la manière suivante :

Soit un échantillon de masse volumique  $\rho = m/V$  et de section efficace  $\sigma = \sum_i a_i \sigma_i$ ,  $a_i$  est la fraction stoechiométrique de l'atome  $i$  et  $\sigma_i$  sa section efficace. Le coefficient d'absorption peut s'écrire :  $\mu = \rho \sigma = (m/V) \sum_i a_i \sigma_i = [m/(Sx)] \sum_i a_i \sigma_i$

$$\text{d'où } \mu x = (m/S) \sum_i a_i \sigma_i$$

avec  $x$  l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  la surface irradiée.

D'après la loi de Beer-Lambert :  $\ln(I_0/I) = \mu x$ . L'expérience et le calcul montrent qu'un bon compromis est obtenu lorsque  $\mu x \sim 1$ .

$$\text{L'expression de la masse est donc : } m = [S \ln(I_0/I)] / \sum_i a_i \sigma_i.$$

Les pastilles sont maintenues en forme entre deux films de kapton, puis insérées dans un porte-échantillon à trois positions, orienté perpendiculairement au faisceau. Le porte-échantillon est contenu dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide afin de réaliser les enregistrements à une température inférieure à  $-253 \text{ °C}$ . Cinq spectres d'absorption ont été

enregistrés en mode transmission entre 9400 et 10900 eV avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s par point.

L'orientation préférentielle des cristaux n'a pas été prise en compte dans ce traitement préliminaire des données enregistrées au seuil K de Zn. Cependant, pour obtenir une valeur exacte du nombre de coordination de l'atome absorbeur, une analyse texturale approfondie serait nécessaire (Manceau et al. 1998, Manceau et Schlegel 2001).

#### - Seuils K de Mg (1305 eV) et Al (1559 eV)

Les expériences ont été effectuées sur la ligne SA32 de l'anneau de stockage SuperACO. Les poudres ont été directement pressées sur un film d'indium déposé sur une plaque de cuivre utilisée comme support. Le monochromateur était équipé de cristaux de béryl ( $2d_{100} = 15,954 \text{ \AA}$ ) dans le cas du magnésium et de cristaux de quartz ( $2d = 8,512 \text{ \AA}$ ) pour l'aluminium. Sept spectres ont été collectés en mode fluorescence dans le cas du seuil K de Mg et un seul dans celui du seuil K de Al. Les spectres ont été enregistrés entre 1250 et 1560 eV avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 4 s par point pour le seuil de Mg, entre 1550 et 1620 eV avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s par point pour le seuil de Al. Les enregistrements ont été réalisés avec les échantillons légèrement inclinés par rapport à la perpendiculaire au faisceau, à température ambiante dans une chambre équilibrée à une pression de  $10^{-9}$  bar.

#### - Seuil K de Si (1839 eV)

Les expériences ont également été effectuées sur la ligne SA32 de SuperACO, toujours à température ambiante et sous une pression de  $10^{-9}$  bar, en utilisant des cristaux d'alliage InSb pour le monochromateur. Cinq spectres ont été collectés en mode rendement total d'électrons entre 1800 et 2700 eV, avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s par point. L'échantillon était déposé sur du scotch double face placé sur une plaque d'aluminium. Durant l'acquisition, celle-ci était positionnée légèrement inclinée par rapport à la perpendiculaire au faisceau.

#### - Références

Des composés de référence ont également été étudiés dans les mêmes conditions. Les spectres d'absorption de ZnO et SiO<sub>2</sub> (quartz) ont été enregistrés dans les mêmes conditions

que ceux des échantillons des seuils correspondant. En revanche, MgO a été étudié en mode rendement total d'électrons, les autres conditions étant conservées.

## 8.6. Analyse des spectres EXAFS

L'analyse des spectres EXAFS a été effectuée en utilisant le logiciel EXAFS pour Macintosh, écrit par Michalovicz (1997).

L'analyse se décompose en plusieurs étapes distinctes :

- l'extraction du signal EXAFS,
- le calcul de la Transformée de Fourier (TF),
- le filtrage ou calcul de la transformée de Fourier inverse (TFI),
- la simulation et l'affinement des paramètres.

### Extraction du signal EXAFS

- soustraction du fond continu

Le signal EXAFS  $\chi(k)$  est défini par : 
$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

$\mu$  est le coefficient d'absorption expérimental.  $\mu_0$ , coefficient d'absorption de l'atome libre n'est pas connu. L'extraction des oscillations, à partir de la courbe brute enregistrée en fonction de l'énergie des photons incidents, s'effectue par la formule suivante (Michalovicz, 1990) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_{0A}(E)}{\mu_{0B}(E) - \mu_{0A}(E)}$$

où :

- $\mu(E)$  est le spectre expérimental,
- $\mu_{0A}(E)$  est l'absorption atomique avant seuil (appelée fond continu) extrapolée sur toute l'étendue du spectre,
- $\mu_{0B}(E)$  est l'absorption atomique après seuil (exempte d'oscillations).

$\mu_{0A}(E)$  et  $\mu_{0B}(E)$  ne sont pas connus et doivent être calculés.

La détermination du fond continu  $\mu_{0A}(E)$  dépend du mode de détection utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption :

- en mode fluorescence, le fond continu est réduit au bruit résiduel, assimilé à une constante,
- en mode transmission, le fond continu est extrapolé par un polynôme de Victoreen :  
 $\mu_{0A} = a\lambda^4 + b\lambda^3 + c$ , avec  $\lambda = E_0/E$ . Les trois coefficients sont déterminés par moindres carrés.

- absorption atomique

Au delà du seuil, un polynôme de degré allant de 4 à 6 est utilisé pour modéliser l'absorption atomique. Les coefficients de ce polynôme sont calculés par une méthode de moindres carrés sur une région du spectre entre deux points à sélectionner.

- énergie du seuil

L'énergie du seuil d'absorption  $E_0$  est prise au tiers de la marche d'absorption.

- conversion en k

L'énergie  $E$  des photons X incidents est convertie en module du vecteur d'onde  $k$  du photoélectron par la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Calcul de la transformée de Fourier (Michalovicz, 1990)

La transformée de Fourier (TF) (Figure II-9) est calculée entre deux points,  $k_{\min}$  et  $k_{\max}$ , sur 2048 points, avec  $\Delta k = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à un pas de  $\Delta R = 0,038 \text{ \AA}$  dans l'espace de  $R$ .  $\Delta k$  et  $\Delta R$  sont liés entre eux par le théorème d'interpolation de Shannon (p. 57). Le spectre  $\chi(k)$  se présente comme une somme de sinusoides amorties. Il est d'usage de renforcer le poids des points de valeur de  $k$  élevée, en multipliant  $\chi(k)$  par  $k^n$  ( $n$  variant de 1 à 3). Le choix de la pondération, déterminée empiriquement, dépend de l'amplitude de diffusion des atomes appartenant à la couche de voisins que l'on souhaite étudier.

Une fenêtre d'apodisation est utilisée afin de limiter l'amplitude des pics secondaires, qui apparaissent dans la TF en raison de la faible étendue du spectre EXAFS. Ainsi le spectre  $k^n\chi(k)$  est multiplié par une fenêtre  $w(k)$  nulle pour  $k < k_{\min}$  et  $k > k_{\max}$  et évoluant

progressivement vers un entre ces deux valeurs. La fenêtre doit être optimisée de façon à donner lieu à une TF avec des pics bien séparés et un faible taux de pics secondaires, ce qui permettra d'effectuer un filtrage correct.

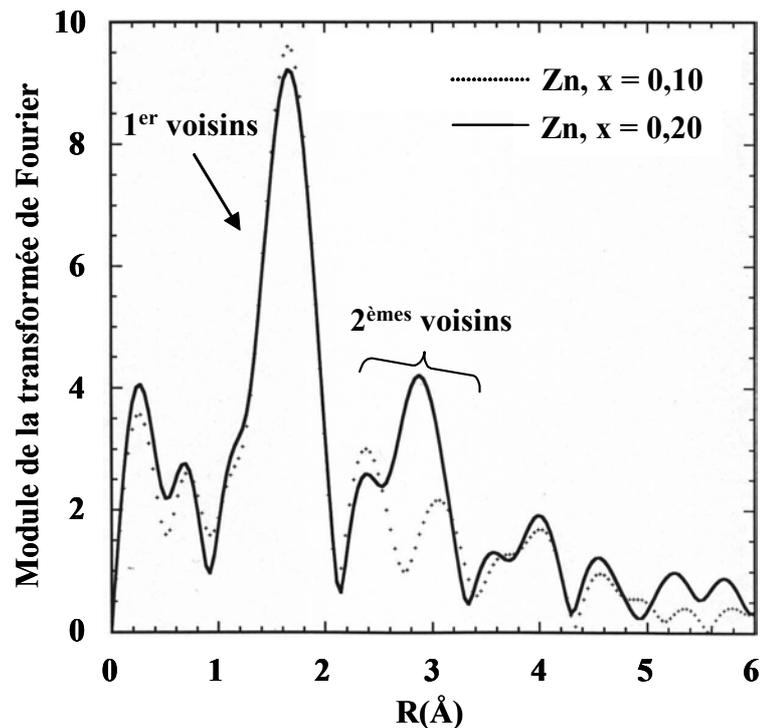


Figure II-9 : Exemple de transformé de Fourier (seuil K du zinc)

#### - Seuil K de Si

Le calcul de la TF à partir des spectres EXAFS bruts a présenté certaines difficultés. En effet, un important résidu de ligne de base apparaissant sur les modules des TF, les spectres EXAFS ont subi un traitement visant à éliminer le bruit résiduel. Le traitement a consisté à lisser à plusieurs reprises le spectre brut (sept itérations), puis à soustraire la courbe obtenue au spectre original. Le calcul de la TF à partir du spectre EXAFS obtenu est réalisé comme à l'accoutumée.

## Filtrage - Calcul de la transformé de Fourier inverse

La transformée de Fourier inverse (TFI) est calculée à partir d'une composante de la TF (un pic ou un groupe de pics, cf Figure II-6) correspondant à une couche de coordination (1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> couche de coordination). Ces courbes expérimentales sont ensuite comparées à des courbes simulées.

## Simulation et affinement des paramètres structuraux

Les courbes théoriques sont ajustées aux courbes expérimentales par minimisation de la fonction des moindres carrés :

$$F(k, P_i) = \sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{theo}}(k, P_i)]^2$$

$P_i$  représente les paramètres affinés et  $\omega(k)$  une pondération. La somme est effectuée sur l'ensemble des points expérimentaux.

Le facteur d'accord  $\rho$  entre les courbes expérimentales et simulées est défini par :

$$\rho = \frac{\sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{theo}}(k, P_i)]^2}{\sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

Le théorème d'interpolation de Shannon détermine le nombre de points indépendants du spectre  $N_{\text{ind}}$  :

$$N_{\text{ind}} = \frac{\partial k}{\delta k} = \frac{2\partial k \partial R}{\pi}$$

Le filtrage par TFI produit dans l'espace des  $k$  un spectre contenant autant d'informations que celui de l'espace des  $R$  dont il est issu. En effet, pour le filtrage d'une région d'étendue  $\partial R$ , les points indépendants du spectre d'étendue  $\partial k$  sont espacés de  $\delta k = \pi/(2\partial R)$ . Le spectre filtré est cependant représenté par un plus grand nombre de points, puisqu'ils sont espacés de  $\Delta k = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ . Tous les points contenus dans l'intervalle  $\delta k$  sont

calculés par la formule d'interpolation de Shannon. Cependant, ils n'apportent aucune information supplémentaire sur le spectre calculé.

Le nombre de paramètres indépendants pouvant être ajustés par une méthode de moindres carrés est égal à  $N_{\text{ind}} - 1$ .

Les paramètres structuraux suivants sont ajustés manuellement (cf formule (I) paragraphe 8.4.), puis affinés par une méthode de moindres carrés :

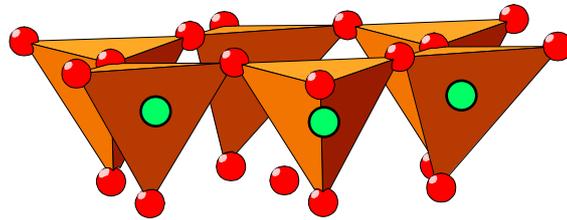
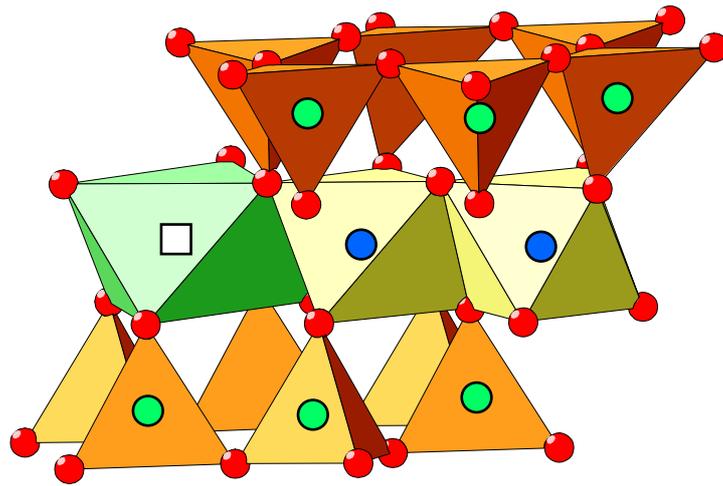
- R, rayon de coordination,
- N, nombre de coordination,
- $\sigma$ , facteur de Debye-Waller (DW), associé à la largeur de la distribution des distances interatomiques autour de l'atome absorbeur,
- $\Gamma$  modélise le libre parcours moyen du photoélectron par la relation  $k/\Gamma$ ,
- $\Delta E_0$ , décalage de seuil.

La valeur initiale de  $\Gamma$  introduite dans la simulation est celle déterminée, quand cela est possible, dans le traitement du spectre d'un échantillon de référence. Les valeurs de N et  $\Gamma$  sont fortement corrélées et les incertitudes correspondantes très élevées. Les amplitudes de rétrodiffusion et les déphasages théoriques sont calculés en utilisant le logiciel de calcul ab-initio FEFF6 (Rehr et al. 1991). La simulation de l'environnement des premiers voisins a été réalisée en utilisant des phases et amplitudes de composés de référence, à l'exception du seuil K de Al, ceci grâce à la propriété de transférabilité de celles-ci (O'Day et al. 1994). Pour les paires métal-oxygène (Zn-O, Mg-O et Si-O) les amplitudes et les déphasages sont extraits des oxydes de référence (ZnO, MgO et SiO<sub>2</sub>).

## **9. Modèle structural**

Au cours du travail présenté dans les pages qui suivront, sera fait fréquemment référence à un modèle structural de smectite dioctaédrique décrit dans la littérature par Tsipursky et Drits (1984). Ce modèle a été réalisé à partir d'une Bentonite d'Ascan ayant pour groupe d'espace C2/m et les paramètres de maille  $a = 5,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,05 \text{ \AA}$  et  $\beta = 101,4^\circ$ .

Le feuillet constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques contient donc deux types de coordinence : octaédrique et tétraédrique (Figure II-10). Un site cristallographique existe en coordinence tétraédrique ( $T_1$ ) et deux sites en coordinence octaédrique ( $M_1$  et  $M_2$ ). Seul le site  $M_2$  est occupé par un cation en couche octaédrique. L'ensemble des positions atomiques et des distances interatomiques sont données en annexe 2. Certaines valeurs moyennes seront utilisées par la suite au cours de la discussion. Il s'agit notamment des distances  $d_{M_2-O} = 1,94 \text{ \AA}$ ,  $3,11 \text{ \AA} \leq d_{M_2-T_1} \leq 3,18 \text{ \AA}$ ,  $d_{M_2-M} = 2,99 \text{ \AA}$  et  $d_{T_1-O} = 1,62 \text{ \AA}$ . La représentation a été réalisée à l'aide du logiciel Diamond 2.0 (Brandenburg et Berndt 1996).



□ lacune (site  $M_1$ )

● cation métallique (site  $M_2$ )

● silicium (site  $T_1$ )

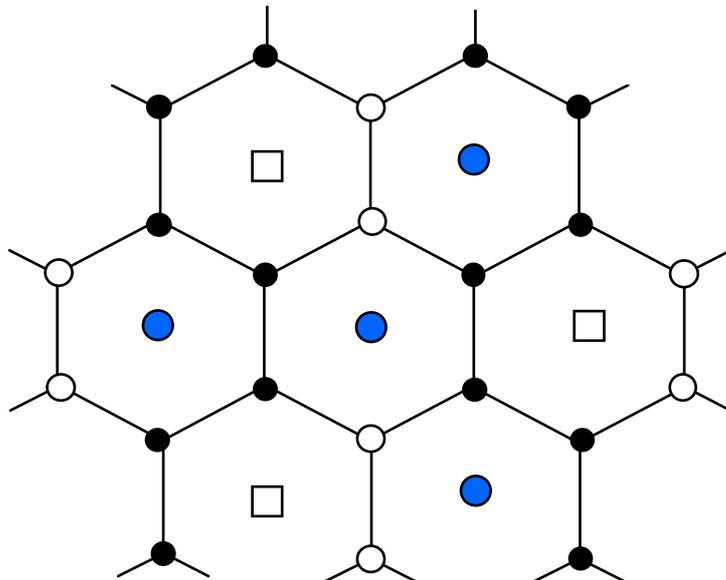


Figure II-10 : Représentation du feuillet et du plan d'hexagones de la couche octaédrique du modèle de montmorillonite déterminé par Tzipursky et Drits (1984).

## **Chapitre III**

**Synthèse hydrothermale d'un  
phyllosilicate(M) ( $M^{2+}$  :  $Mg^{2+}$  ou  
 $Zn^{2+}$ ) de type montmorillonite :  
influence du taux de substitutions  
octaédrique théorique**

## **1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la préparation de phyllosilicates dans les systèmes MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> et ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, l'objectif étant de former de la montmorillonite. Les synthèses ont été réalisées en faisant varier les teneurs en éléments divalents et en aluminium du mélange réactionnel. Après identification, les produits purs ont fait l'objet d'une étude plus approfondie de la répartition des éléments dans la structure du feuillet. Celle-ci a été réalisée en couplant la RMN et l'EXAFS et sera présentée dans le dernier chapitre.

## **2. Préparation des échantillons**

Les hydrogels de synthèse ont été préparés en se basant sur la formule de demi-maille d'une montmorillonite idéale pour laquelle le taux x en éléments divalent de la couche octaédrique varie.

La formule de demi-maille d'une montmorillonite sodique idéale étant la suivante :



avec  $x = 2 \text{ MO} / (2 \text{ MO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$  : taux de substitution octaédrique théorique

M : élément divalent considéré (Mg ou Zn)

□ : lacune octaédrique

La composition des hydrogels de synthèse est la suivante :



La composition des mélanges réactionnels a été calculée pour un taux de substitutions x variant entre 0 et 1, en incrémentant ceux-ci de 0,1 unité d'une synthèse à l'autre sauf cas particulier. Les différentes sources de réactifs sont données dans le tableau A-1 en annexe 1. Après une phase de mûrissement de 2 heures, les synthèses hydrothermales ont été réalisées à 220 °C durant 72 heures en suivant la procédure présentée au paragraphe 2 du chapitre II (p. 25). Plusieurs synthèses ont été dupliquées afin d'en vérifier la reproductibilité.

Le tableau III-1 contient les références des différents échantillons préparés, ainsi que la formule chimique par demi-maille correspondante.

Taux de substitution x	Formule de ½ maille théorique	Référence de l'échantillon	
		Système MgO	Système ZnO
0,00	$Al_2Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM071	
0,05	$Na_{0,1}[Al_{1,9}M_{0,1}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM141	REM099
0,10	$Na_{0,2}[Al_{1,8}M_{0,2}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM053 REM089	REM072 REM102
0,20	$Na_{0,4}[Al_{1,6}M_{0,4}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM054 REM114	REM073
0,25	$Na_{0,5}[Al_{1,5}M_{0,5}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM138	REM100
0,30	$Na_{0,6}[Al_{1,4}M_{0,6}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM056	REM074
0,35	$Na_{0,7}[Al_{1,3}M_{0,7}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM139	REM142
0,40	$Na_{0,8}[Al_{1,2}M_{0,8}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM057 REM090	REM075
0,50	$Na_{1,0}[Al_{1,0}M_{1,0}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM060	REM076
0,60	$Na_{1,2}[Al_{0,8}M_{1,2}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM061 REM091	REM077
0,65	$Na_{1,3}[Al_{0,7}M_{1,3}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM140	REM101
0,70	$Na_{1,4}[Al_{0,6}M_{1,4}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM062	REM078
0,80	$Na_{1,6}[Al_{0,4}M_{1,6}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM063	REM079
0,90	$Na_{1,8}[Al_{0,2}M_{1,8}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM064 REM092	REM080
1,00	$Na_{2,0}[M_{2,0}\square]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$	REM065	REM081

Tableau I-1 : Taux de substitution théorique x, formule de demi-maille et référence des échantillons préparés dans les systèmes MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> et ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Le pH initial de l'hydrogel (pH<sub>i</sub>) était compris entre 4,5 et 6,0 pour les deux séries, la valeur augmentant légèrement avec x. Après synthèse, une pâte blanche a été systématiquement obtenue et le pH du liquide surnageant (pH<sub>f</sub>) était compris entre 3,5 et 5,0. Après filtration et lavage à l'eau distillée, les produits bruts ont été séchés avant d'être caractérisés.

### **3. Caractérisations**

#### **3.1. Diffraction des Rayons X**

##### **3.1.1. Montmorillonites naturelles**

Les diffractogrammes de trois montmorillonites naturelles ont été enregistrés (Figure I-1) pour pouvoir les comparer par la suite à ceux des composés de synthèse. Il s'agit d'échantillons de la montmorillonite de Camp Berteaux, d'une bentonite du Wyoming et d'une montmorillonite de République Tchèque (Ivancice). Chaque diffractogramme présente les bandes  $hkl$  caractéristiques des montmorillonites (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977).

Cependant, ces composés naturels contiennent des impuretés cristallisées, notamment du quartz.

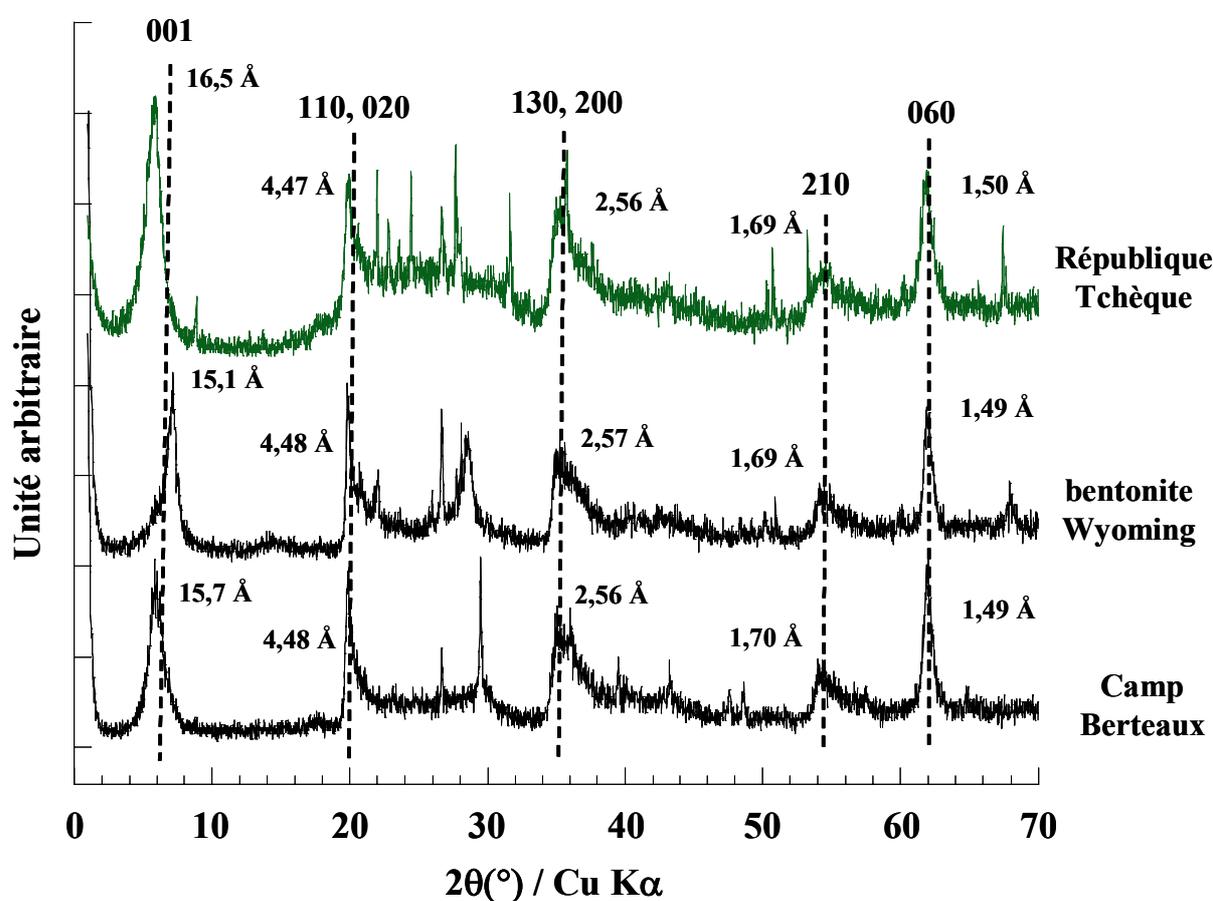


Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X de trois montmorillonites naturelles : Camp Berteaux, bentonite du Wyoming et de République Tchèque (Philips PW1800).

Le pic correspondant à la réflexion (060) est située à 1,49 - 1,50 Å, valeur significative du caractère dioctaédrique de ces composés naturels. De même les positions observées pour la raie (001) sous une atmosphère d'humidité relative  $P/P_0 = 0,80$  (Tableau III-2) correspondent aux valeurs relevées dans la littérature (15 - 16 Å) (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994, Boek et al. 1995).

Echantillon	$d_{001}$ (Å)		$d_{060}$ (Å)
	(P/P <sub>0</sub> = 0,80)	(éthylène glycol)	
Montmorillonite de Camp Berteaux, Maroc	15,7	17,2	1,496
Bentonite, Wyoming	15,1	17,1	1,496
Montmorillonite de République Tchèque	16,5	17,4	1,500

Tableau III-2 : Périodicités  $d_{001}$  et  $d_{060}$  des trois montmorillonites naturelles.

Les propriétés de gonflement après contact avec l'éthylène glycol ont été étudiées pour chaque montmorillonite naturelle. Les valeurs relevées sont égales à 17,2 Å pour la montmorillonite de Camp Berteaux (Figure III-2), 17,1 Å pour la bentonite et 17,4 Å pour la montmorillonite de République Tchèque. Ces valeurs sont similaires à celles données dans la littérature (16,7 à 17,4 Å) pour des montmorillonites naturelles (Kunze 1954, Harward et al. 1965 et 1969, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

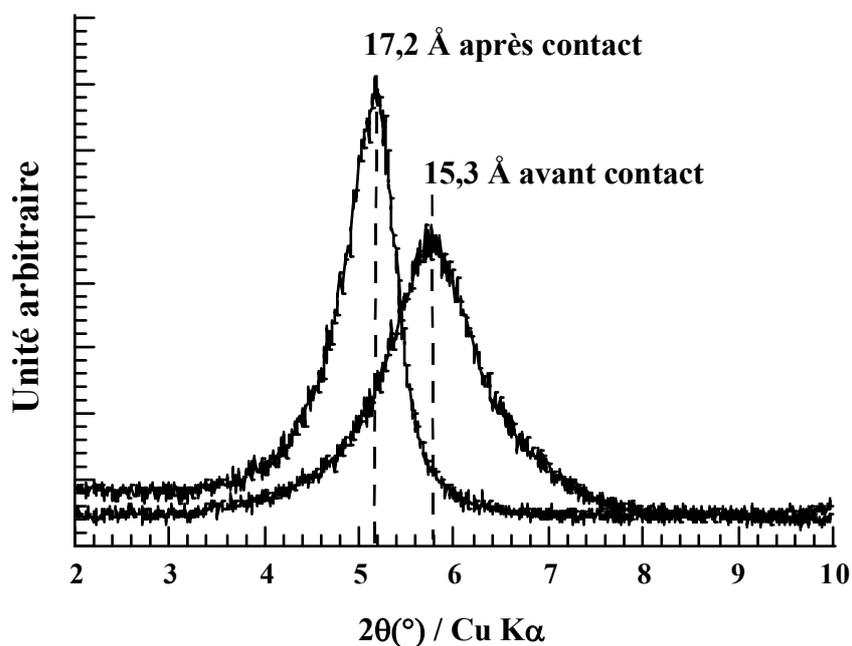


Figure III-2 : Périodicité  $d_{001}$  de la montmorillonite de Camp Berteaux avant et après gonflement à l'éthylène glycol (Philips PW1800).

### 3.1.2. Système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Les diffractogrammes des échantillons issus du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sont représentés sur les figures III-3 et 4. Les enregistrements n'ont pas tous pu être réalisés sur le même appareil en raison d'une modification du PW1130 (§ 3.2., chap. II, p. 29-30). Ainsi, par souci de simplification des figures, les diffractogrammes qui ne sont pas indispensables à la bonne compréhension du travail ne seront pas représentés par la suite. Dans le même souci de clarté, il sera fait de même pour les autres techniques de caractérisations.

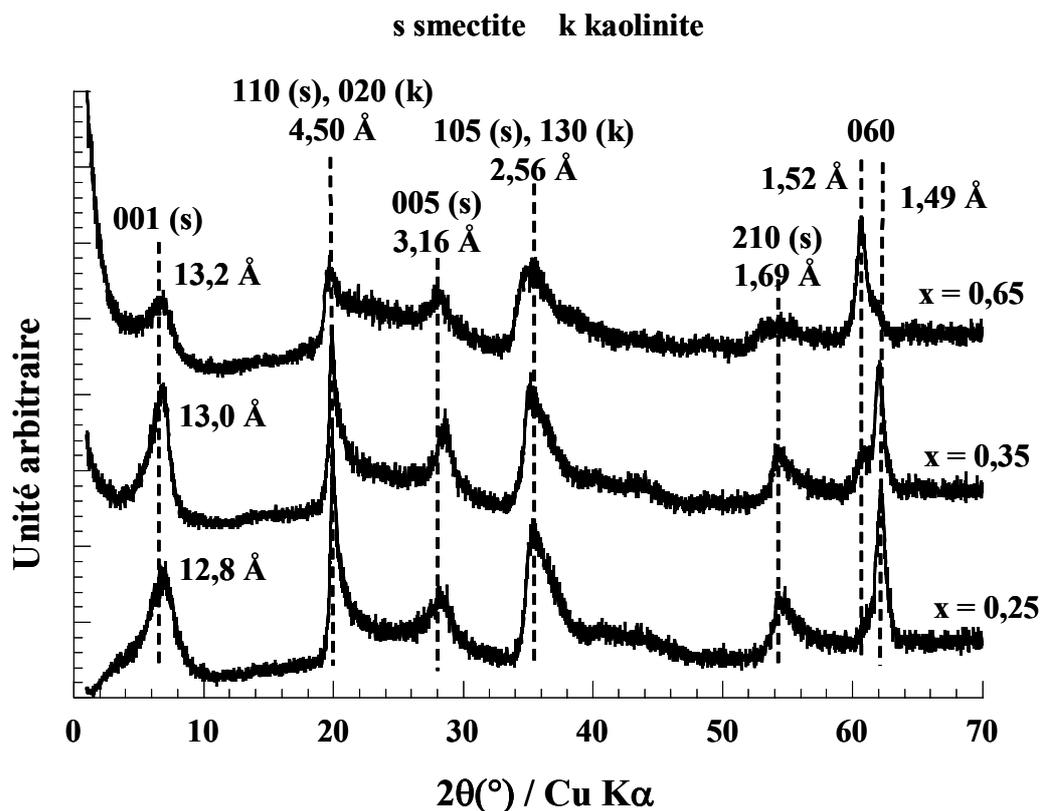


Figure III-3 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800.

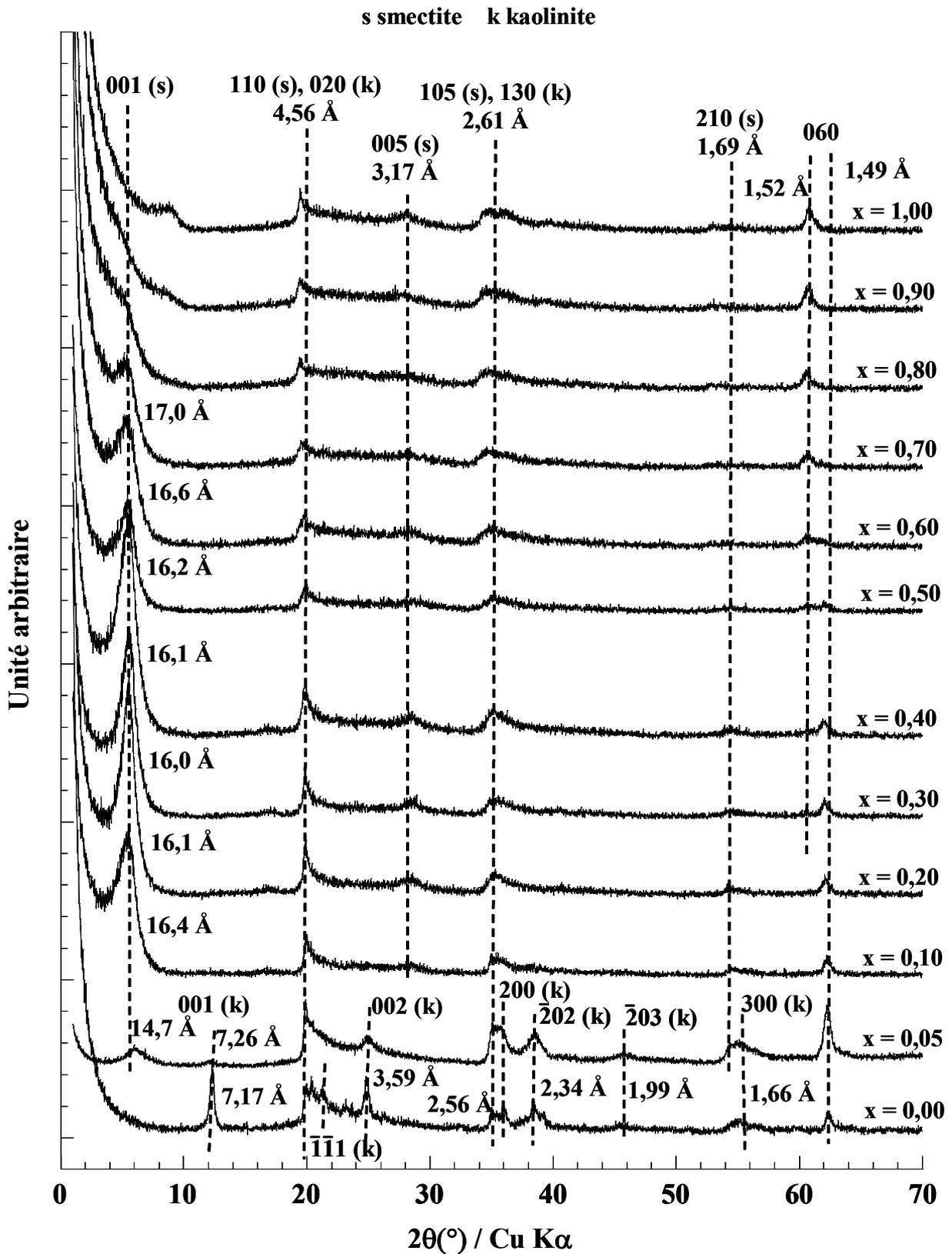


Figure III-4 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1130 sauf pour  $x = 0,00$  et  $x = 0,05$  enregistrés sur un Philips PW1800.

L'échantillon REM071 ( $x = 0,00$ ), dont l'hydrogel a été réalisé de telle sorte qu'il ait la composition d'une pyrophyllite (pas de magnésium dans la couche octaédrique), est identifié comme étant de la kaolinite (phyllosilicate de type 1:1) (Goodyear et Duffin 1961). L'échantillon REM141 ( $x = 0,05$ ), quant à lui est constitué d'un mélange de smectite dioctaédrique et de kaolinite. Les échantillons REM053 ( $x = 0,10$ ), REM054 ( $x = 0,20$ ) et REM138 ( $x = 0,25$ ) sont identifiés comme étant des smectites dioctaédriques (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977). A partir de l'échantillon REM056 ( $x = 0,30$ ) un caractère trioctaédrique du produit brut apparaît et ceci jusqu'à l'échantillon REM062 ( $x = 0,70$ ) qui est purement trioctaédrique, de même que les suivants REM063 ( $x = 0,80$ ), 064 ( $x = 0,90$ ) et 065 ( $x = 1,00$ ).

Ces résultats sont reproductibles dans la mesure où des échantillons préparés dans les mêmes conditions ont des diagrammes de rayons X similaires. C'est le cas notamment des échantillons REM053 et 089 ( $x = 0,10$ ), REM054 et 114 ( $x = 0,20$ ), REM057 et 090 ( $x = 0,40$ ), REM061 et 091 ( $x = 0,60$ ), REM064 et 092 ( $x = 0,90$ ).

#### - Etude de la périodicité $d_{001}$

La position de la raie (001), caractérisant l'épaisseur de l'unité structurale, a été déterminée pour la série d'échantillons, placés sous une humidité relative  $P/P_0 = 0,80$ . Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III-3.

Une valeur de la périodicité  $d_{001}$  égale à 7,2 Å est observée pour l'échantillon REM071 ( $x = 0,00$ ), celle-ci correspond à une valeur attribuée à la kaolinite (Goodyear et Duffin 1961). L'échantillon REM141 ( $x = 0,05$ ) quant à lui possède deux pics correspondant à la réflexion (001). L'un situé à 16,2 Å est attribué à la montmorillonite (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994, Boek et al. 1995). Le second situé à 7,3 Å provient de la kaolinite présente en tant que phase minoritaire.

Echantillon	x	Nature de la phase observée	Périodicité $d_{001}$ (Å) ( $P/P_0 = 0,80$ )
REM071	0,00	kaolinite	7,2
REM141	0,05	smectite dioctaédrique + kaolinite	16,2 et 7,3
REM053	0,10	<i>smectite dioctaédrique</i>	16,4
REM054	0,20	<i>smectite dioctaédrique</i>	16,1
REM138	0,25	<i>smectite dioctaédrique</i>	15,9
REM056	0,30	mélange di- et trioctaédrique	16,0
REM139	0,35	mélange di- et trioctaédrique	16,0
REM057	0,40	mélange di- et trioctaédrique	16,1
REM060	0,50	mélange di- et trioctaédrique	16,2
REM061	0,60	mélange di- et trioctaédrique	16,6
REM140	0,65	mélange di- et trioctaédrique	16,5
REM062	0,70	smectite trioctaédrique	17,0
REM063	0,80	smectite trioctaédrique	- <sup>[a]</sup>
REM064	0,90	smectite trioctaédrique	- <sup>[a]</sup>
REM065	1,00	smectite trioctaédrique	- <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> réflexion (001) inexistante ou très faible

Tableau III-3 : Périodicité  $d_{001}$  des échantillons Mg.

Les échantillons purement dioctaédriques (REM053, 054 et 138,  $0,10 \leq x \leq 0,25$ ) possèdent une valeur de la périodicité  $d_{001}$  située entre 15,9 et 16,4 Å, ce qui correspond à des valeurs observées dans la littérature pour des montmorillonites naturelles possédant deux couches de molécules d'eau autour de l'ion  $\text{Na}^+$ , situé dans l'espace interfoliaire (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994). Les valeurs de la périodicité  $d_{001}$  des échantillons de synthèse sont assez proches de celles obtenues pour les montmorillonites naturelles étudiées précédemment (§ 3.1.1., p. 62-65).

Dans le cas des échantillons contenant un mélange de phases di- et trioctaédriques, la valeur de la périodicité  $d_{001}$  avoisine 16 Å, tant que le caractère dioctaédrique de l'échantillon est majoritaire (Tableau III-3, échantillons REM056, 139, 057 et 060,  $0,30 \leq x \leq 0,50$ ). Elle augmente progressivement avec le caractère trioctaédrique de l'échantillon, lorsque celui-ci devient majoritaire par rapport au caractère dioctaédrique (échantillons REM061, 140 et 062,  $0,60 \leq x \leq 0,70$ ). Ce phénomène est probablement lié à une augmentation de la charge globale du feuillet (Iwasaki et Watanabe 1988, Sato et al. 1992, Yamada 1994).

La réflexion (001) de la plupart des échantillons purement trioctaédriques est inexistante ou très peu intense. Ceci peut correspondre à un mode d'empilement désordonné des feuillets. L'échantillon REM065 ( $x = 0,10$ ) est probablement un mica.

- Etude des propriétés de gonflement à l'éthylène glycol

Certains échantillons identifiés comme étant des smectites dioctaédriques (REM089 et 114) ont fait l'objet d'une étude complémentaire de gonflement à l'éthylène glycol en mesurant par DRX la valeur de la périodicité  $d_{001}$  obtenue après contact (Figure III-5).

Les valeurs relevées sont égales à 17,3 Å pour les échantillons REM089 et REM114. Elles sont similaires à celles données dans la littérature (16,7 à 17,4 Å) pour des montmorillonites naturelles (Kunze 1954, Harward et al. 1965, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

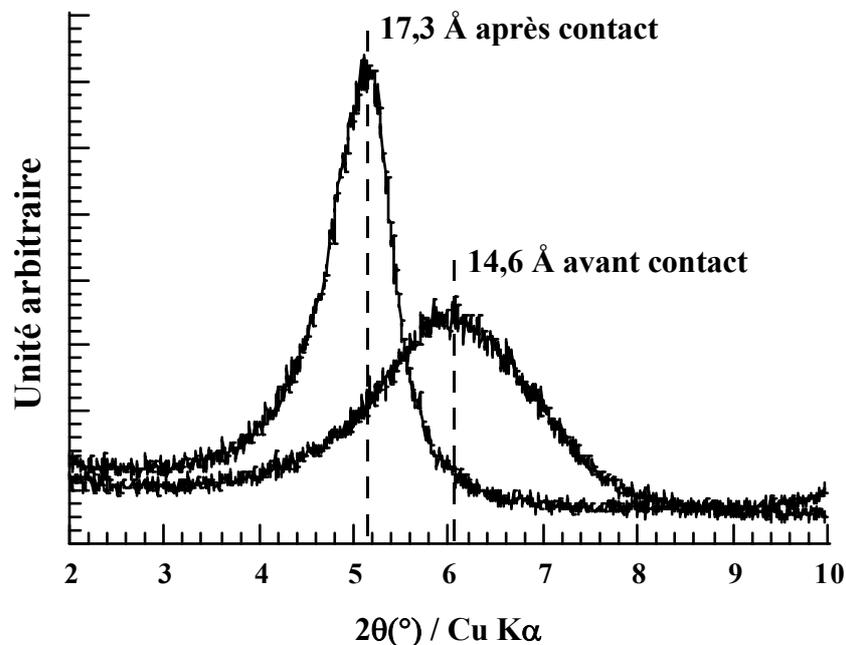


Figure III-5 : Périodicité  $d_{001}$  de l'échantillon REM114 après et après gonflement à l'éthylène glycol (Philips PW1800).

- Etude de la périodicité  $d_{060}$

Les composantes di- et trioctaédrique de la réflexion (060) ont fait l'objet d'une étude approfondie par DRX (Figure III-6, Tableau III-4) (§ 3.2., chap. II, p. 30-31).

Des smectites dioctaédriques sont obtenues pour des taux de magnésium compris entre  $x = 0,10$  et  $x = 0,25$ . A partir de  $x = 0,30$  une augmentation progressive du caractère trioctaédrique est observée avec l'augmentation du taux de magnésium de l'échantillon. Ce phénomène est observé jusqu'à ce que  $x = 0,65$ . A partir de la valeur  $x = 0,70$  seul le caractère trioctaédrique de l'échantillon persiste. Il en est de même pour les échantillons dont le taux est plus élevé (REM063, 064, 092, 065).

La figure III-7 montre l'évolution du caractère dioctaédrique des échantillons en fonction du taux de magnésium. Celle-ci est régulière et les écarts ne semblent pas significatifs.

Echantillon	x	Périodicité $d_{060}$ (Å)	
		Dioctaédrique	Trioctaédrique
REM071	0,00	1,490	-
REM141	0,05	1,490	-
REM053	0,10	1,490	-
REM054	0,20	1,493	-
REM138	0,25	1,492	-
REM056	0,30	1,495	1,520
REM139	0,35	1,496	1,523
REM057	0,40	1,496	1,524
REM060	0,50	1,495	1,525
REM061	0,60	1,496	1,524
REM140	0,65	1,498	1,526
REM062	0,70	-	1,525
REM063	0,80	-	1,526
REM064	0,90	-	1,523
REM065	1,00	-	1,523

Tableau III-4 : Périodicité  $d_{060}$  des échantillons Mg.

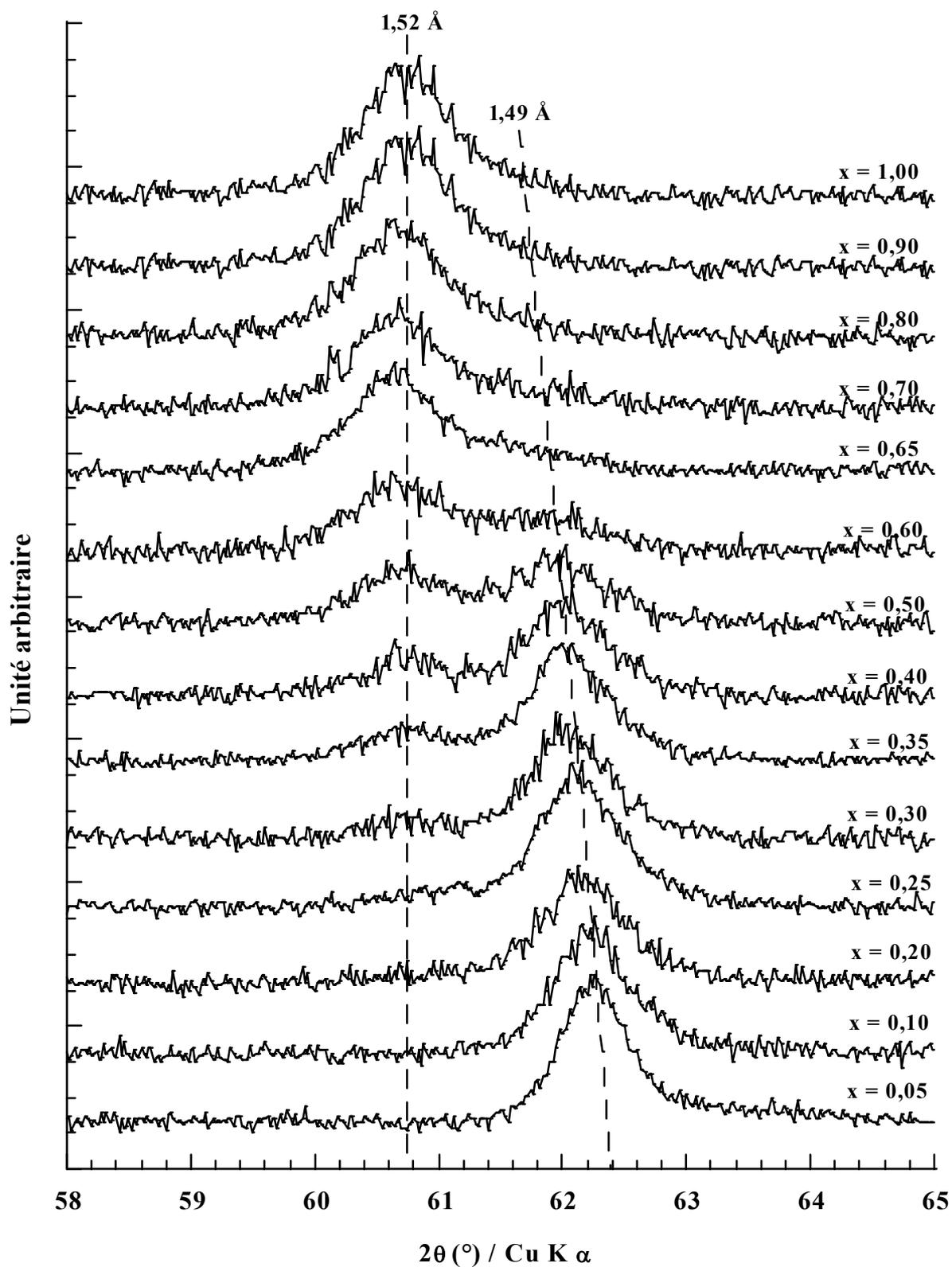


Figure III-6 : Périodicité  $d_{060}$  en fonction du taux de Mg de l'échantillon (enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800).

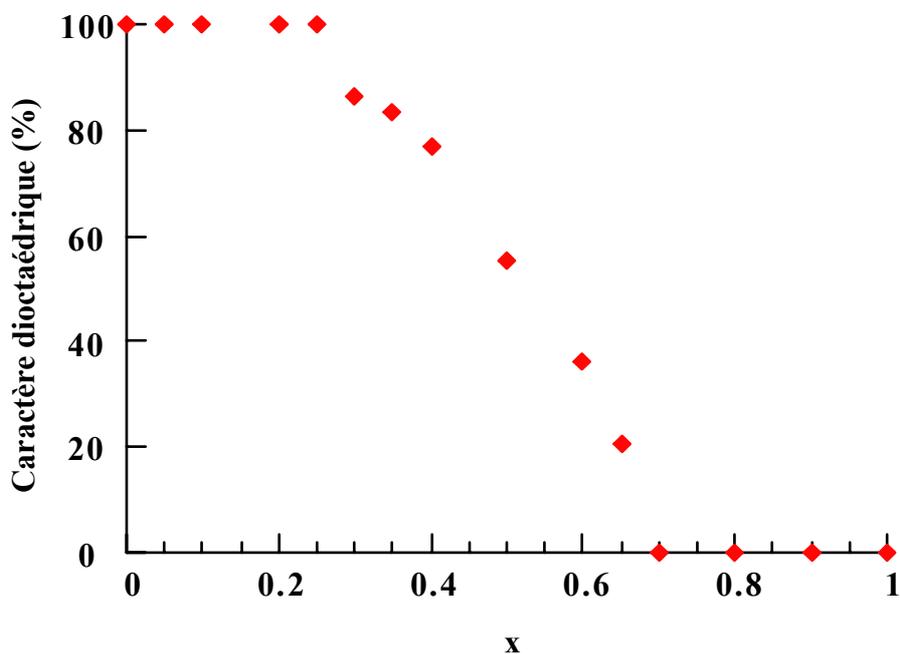


Figure III-7 : Evolution du caractère dioctaédrique des échantillons en fonction du taux de Mg.

La couche octaédrique des phyllosilicates de synthèse se remplit progressivement avec l'augmentation du taux de magnésium dans le mélange réactionnel (le nombre de lacunes diminue). Ainsi, une forte teneur en magnésium dans le mélange réactionnel tend à produire des composés trioctaédriques. La transition du passage dioctaédrique à un mélange di- et trioctaédrique a lieu pour un taux de magnésium  $x$  compris entre 0,25 et 0,30. La transition du passage du mélange de smectites di- et trioctaédrique à une smectite trioctaédrique a lieu pour  $x$  compris entre 0,65 et 0,70.

La valeur de la périodicité  $d_{060}$  augmente progressivement avec le taux de magnésium (Tableau III-4), que ce soit pour les composantes di- ou trioctaédrique. Ce phénomène se traduit par une augmentation du paramètre de maille  $b$  ( $b = 6 \times d_{060}$ ) avec l'incorporation du magnésium dans la charpente. S'ensuit une distorsion de la couche octaédrique qui se répercute sur la couche tétraédrique, celle-ci devant s'adapter pour compenser le phénomène (Caillère et al. 1982a).

### 3.1.3. Système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons du système SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO sont représentés sur la figure III-8. L'échantillon REM071 représente ici aussi le point pour lequel l'hydrogel ne contient pas d'élément divalent.

L'échantillon REM099 est un mélange de smectite dioctaédrique (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977) et de kaolinite (Goodyear et Duffin 1961), comme pour le système précédent. L'échantillon REM072 possède les raies de diffraction caractéristiques des smectites dioctaédriques. Un caractère trioctaédrique est observé à partir de l'échantillon REM073. Ainsi, un mélange de smectites di- et trioctaédriques est observé jusqu'à l'échantillon REM078. Les échantillons REM079 et REM080 sont des smectites trioctaédriques. L'échantillon REM081 est identifié comme étant un mélange de willemite (Zn<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>), Hang et al. 1970) et de silice amorphe.

#### - Etude de la périodicité d<sub>001</sub>

Comme pour le système précédent la position de la raie de diffraction (001) a été étudiée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III-5.

L'échantillon REM099 présente deux réflexions (001). L'une à 7,3 Å correspond à la kaolinite (Goodyear et Duffin 1961), l'autre mal défini pourrait traduire la présence d'une smectite. L'échantillon REM072 présente une valeur de la périodicité d<sub>001</sub> égale à 17,4 Å. Celle-ci est relativement élevée pour une smectite. Cependant, il s'agit d'une valeur intermédiaire entre les valeurs observées dans la littérature pour deux et trois couches d'hydratation autour du cation interfoliaire Na<sup>+</sup>, avec 15,0 Å < d<sub>001</sub> < 16,5 Å et 18,0 Å < d<sub>001</sub> < 19,0 Å respectivement (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994, Boek et al. 1995).

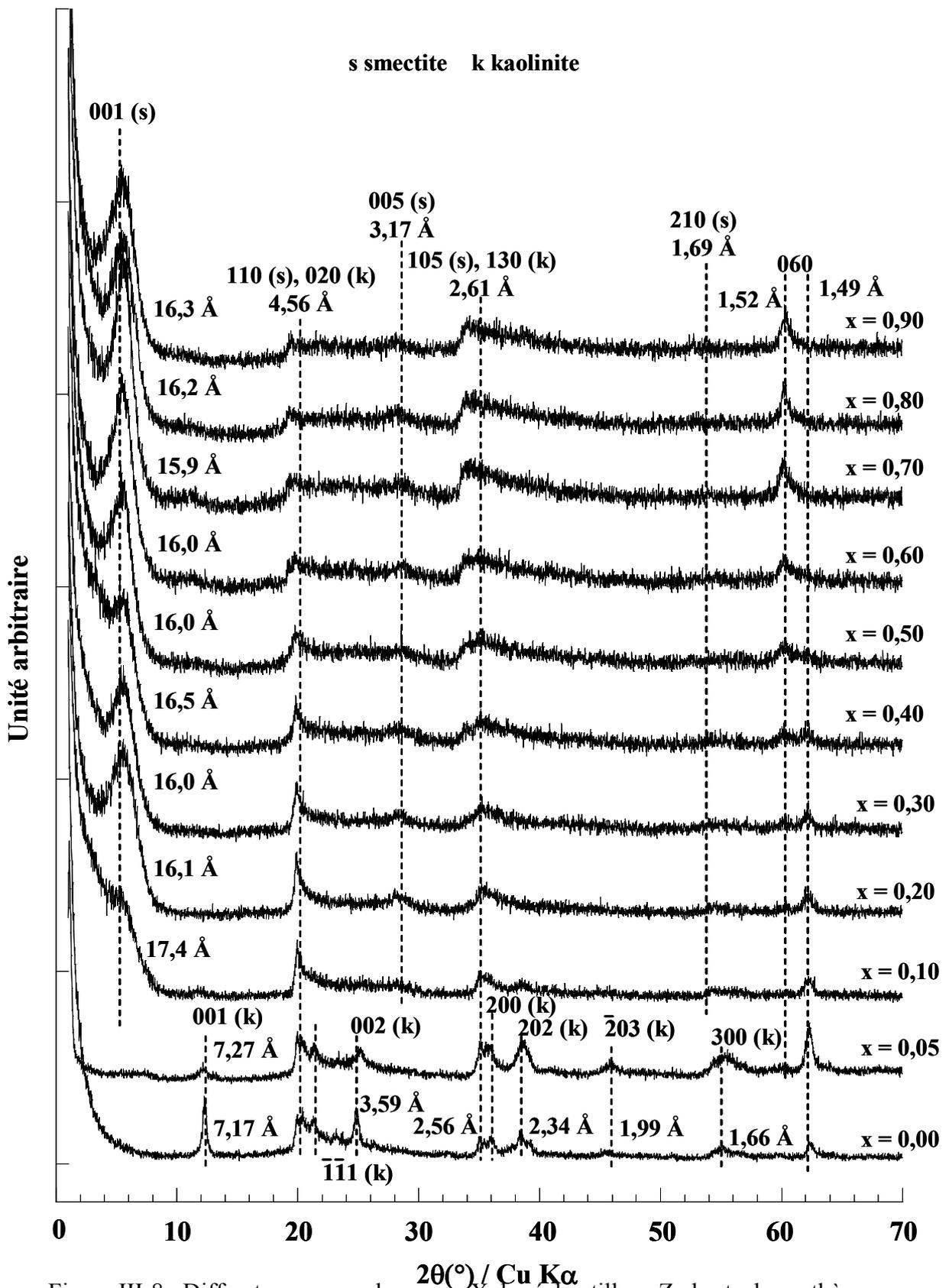


Figure III-8 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Zn bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1130 sauf pour  $x = 0,00$  et  $x = 0,05$  enregistrés sur un Philips PW1800.

Les échantillons constitués d'un mélange de phases di- et trioctaédriques possèdent une périodicité  $d_{001}$  comprise entre 16,0 et 16,5 Å (Tableau III-5, échantillons REM073 à 077, REM100, 101 et 142). Ces valeurs correspondent à celles observées dans la littérature (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994, Boek et al. 1995) et à celles relevées pour les montmorillonites naturelles étudiées précédemment (§ 3.1.1., p. 62-64).

Les échantillons trioctaédriques (REM078 à 080) possèdent quant à eux une valeur de la périodicité  $d_{001}$  comprise entre 15,9 et 16,3 Å qui est typique des smectites.

<b>Echantillon</b>	<b>x</b>	<b>Nature de la phase observée</b>	<b>Périodicité <math>d_{001}</math> (Å) (<math>P/P_0 = 0,80</math>)</b>
REM071	0,00	kaolinite	7,2
REM099	0,05	smectite dioctaédrique + kaolinite	7,3
<i>REM072</i>	<i>0,10</i>	<i>smectite dioctaédrique</i>	<i>17,4</i>
<i>REM073</i>	<i>0,20</i>	<i>mélange di- et trioctaédrique</i>	<i>16,1</i>
REM100	0,25	mélange di- et trioctaédrique	16,2
REM074	0,30	mélange di- et trioctaédrique	16,0
REM142	0,35	mélange di- et trioctaédrique	16,5
REM075	0,40	mélange di- et trioctaédrique	16,5
REM076	0,50	mélange di- et trioctaédrique	16,0
REM077	0,60	mélange di- et trioctaédrique	16,0
REM101	0,65	mélange di- et trioctaédrique	15,9
REM078	0,70	mélange di- et trioctaédrique	15,9
REM079	0,80	smectite trioctaédrique	16,2
REM080	0,90	smectite trioctaédrique	16,3

Tableau III-5 : Périodicité  $d_{001}$  des échantillons Zn.

#### - Etude des propriétés de gonflement à l'éthylène glycol

Un échantillon identifié comme étant une smectite dioctaédrique (REM102) a subi le test d'identification de gonflement à l'éthylène glycol. La valeur de la périodicité  $d_{001}$  obtenue après contact est 17,5 Å. Cette valeur est proche de celles données dans la littérature (16,7 à 17,4 Å) pour des montmorillonites naturelles (Kunze 1954, Harward et al. 1965 et 1969, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

- Etude de la périodicité  $d_{060}$

Le caractère di- ou trioctaédrique des échantillons a également été étudié en effectuant l'enregistrement des composantes de la réflexion (060) (Figure III-9, Tableau III-6).

Des smectites dioctaédriques sont obtenus pour un taux de zinc égal à  $x = 0,10$  et  $x = 0,20$ . Un caractère trioctaédrique des produits bruts apparaît à partir de  $x = 0,20$  et augmente progressivement jusqu'à  $x = 0,65$ . Pour un taux en zinc égal à  $x = 0,70$ ,  $x = 0,80$  et  $x = 0,90$ , seul un caractère trioctaédrique est observé.

L'évolution du caractère dioctaédrique des échantillons en fonction du taux de zinc est représenté sur la figure III-10. De même que pour le système magnésien, la couche octaédrique des smectites de synthèses se remplit progressivement avec l'augmentation de la teneur en zinc du mélange réactionnel. Cependant, cette évolution est moins régulière que pour le système magnésien. Des composés purement trioctaédriques sont obtenus pour de fortes teneurs en élément divalent.

La valeur de la périodicité  $d_{060}$  augmente progressivement avec le taux de zinc (Tableau III-6), comme pour le système magnésien. Ainsi, une distorsion de la couche octaédrique, se répercutant sur la couche tétraédrique, est également observée pour le système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Caillère et al. 1982a).

Echantillon	x	Périodicité $d_{060}$ (Å)	
		Dioctaédrique	Trioctaédrique
REM071	0,00	1,490	-
REM099	0,05	1,489	-
REM072	0,10	1,490	-
REM073	0,20	1,492	1,532
REM100	0,25	1,493	1,536
REM074	0,30	1,493	1,536
REM142	0,35	1,494	1,536
REM075	0,40	1,492	1,540
REM076	0,50	1,495	1,533
REM077	0,60	1,497	1,535
REM101	0,65	1,497	1,536
REM078	0,70	1,499	1,537
REM079	0,80	-	1,536
REM080	0,90	-	1,534

Tableau III-6 : Périodicité  $d_{060}$  des échantillons Zn.

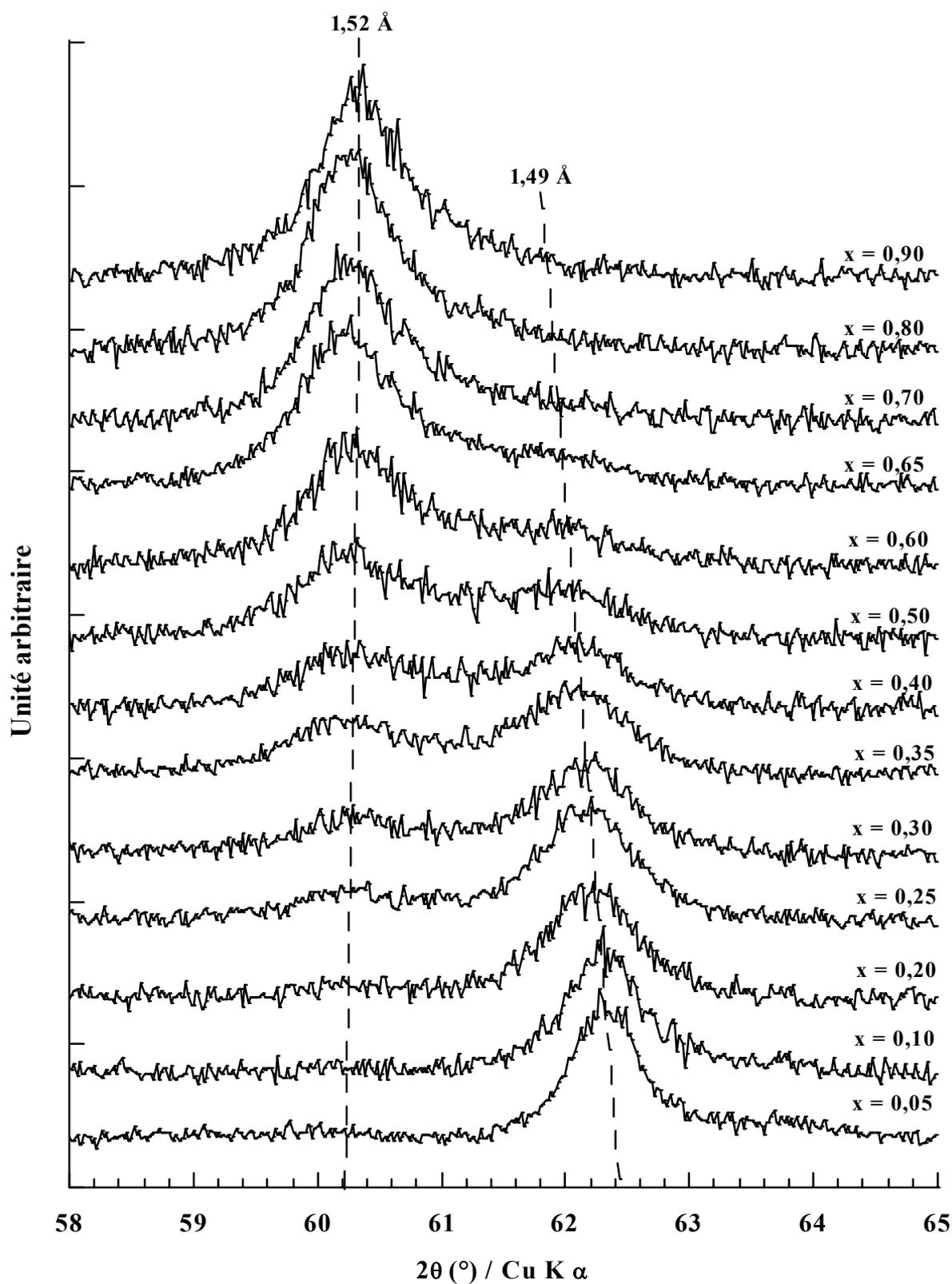


Figure III-9 : Périodicité  $d_{060}$  en fonction du taux de Zn de l'échantillon (enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800).

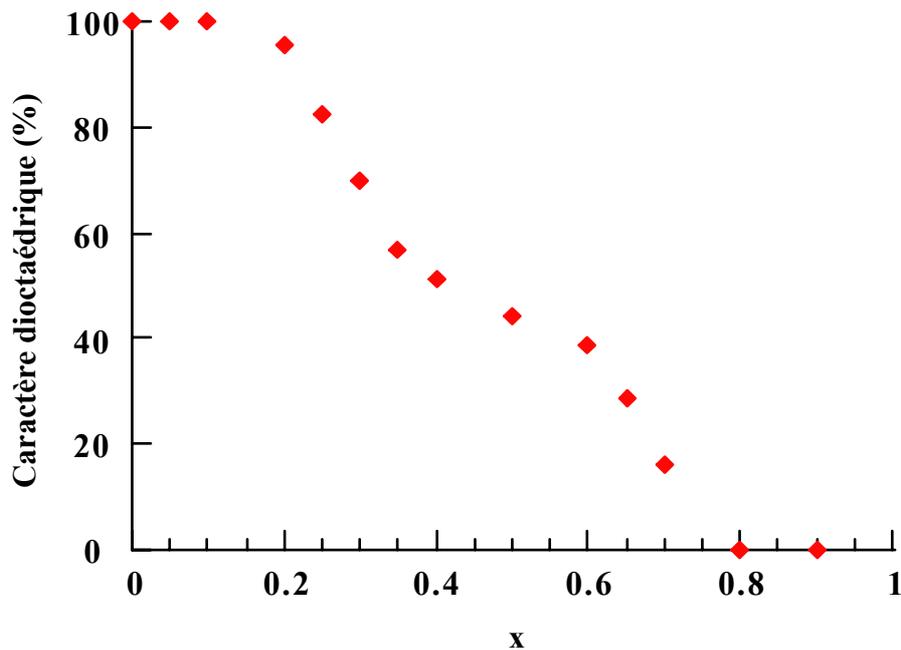


Figure III-10 : Evolution du caractère dioctaédrique des échantillons en fonction du taux de Zn.

#### 3.1.4. Conclusion

Une kaolinite de synthèse est obtenue pour  $x = 0,00$  et un mélange de smectite dioctaédrique et de kaolinite pour  $x = 0,05$ , ceci pour les systèmes  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  et  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ . Karsulin et Stubican (1954) avait déjà fait la même observation pour le premier système.

**Une phyllosilicate dioctaédrique (probablement de type montmorillonite) est obtenu pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,10 et 0,25 dans le cas des composés contenant du magnésium et pour  $x = 0,10$  dans le cas des composés contenant du zinc.** Un mélange de phyllosilicates di- et trioctaédrique est obtenu pour  $x$  compris entre 0,30 et 0,65 pour le système magnésien et  $x$  compris entre 0,20 et 0,70 pour le système au zinc. Un phyllosilicate trioctaédrique est obtenue pour  $x$  supérieur ou égal à 0,70 pour le système magnésien et pour  $x$  égal à 0,80 et 0,90 pour les échantillons au zinc. Enfin de la willemite est observée pour  $x = 1,00$  dans le cas du système  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Le passage du caractère dioctaédrique au caractère trioctaédrique et l'évolution de ce caractère avec l'augmentation du taux de magnésium ou de zinc théorique entraîne une

augmentation du paramètre b de la couche octaédrique (Caillère et al. 1982a, Huve 1992). **Cette augmentation entraîne une adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique et de ce fait donne lieu à une contrainte dans les deux couches du feuillet** (§ 1.5., chap. I, p. 12).

### 3.2. Analyses thermiques

#### 3.2.1. Argiles naturelles

Les trois montmorillonites naturelles précédemment étudiées par diffraction des rayons X ont également fait l'objet d'une caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG). Comme, des traces de kaolinite ont été observées dans certains échantillons, une argile naturelle du même type a également été étudiée pour observer les phénomènes thermiques la caractérisant. Les courbes d'analyses thermiques sont représentées sur les figures III-11 et 12 et les phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau III-7.

La kaolinite possède un endotherme, accompagné d'une perte de masse, correspondant à une déshydroxylation vers 500 °C, et un exotherme au-dessus de 900 °C attribué à une transition de phase vers une structure de type spinnelle (Suraj et al. 1997). Ces phénomènes sont typiques de la kaolinite (Caillère et al. 1982b, Suraj et al. 1997).

Les courbes des trois montmorillonites naturelles possèdent un endotherme situé vers 100 °C, couplé à une perte de masse, qui sont attribués à la perte de l'eau d'hydratation.

La montmorillonite de Camp Berteaux et la bentonite du Wyoming possèdent toutes deux un endotherme, entre 600 et 700 °C, correspondant à une déshydroxylation caractéristique de la montmorillonite (Greene-Kelly 1952, Cuadros et al. 1994, Garcia-Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998, Frost et al. 2000).

La montmorillonite de République Tchèque ne possède pas de phénomène thermique observable au delà de 250 °C. Seule une perte de masse progressive est observée entre 200 et 700 °C (Figure III-12). La déshydroxylation de ce minéral est probablement progressive.

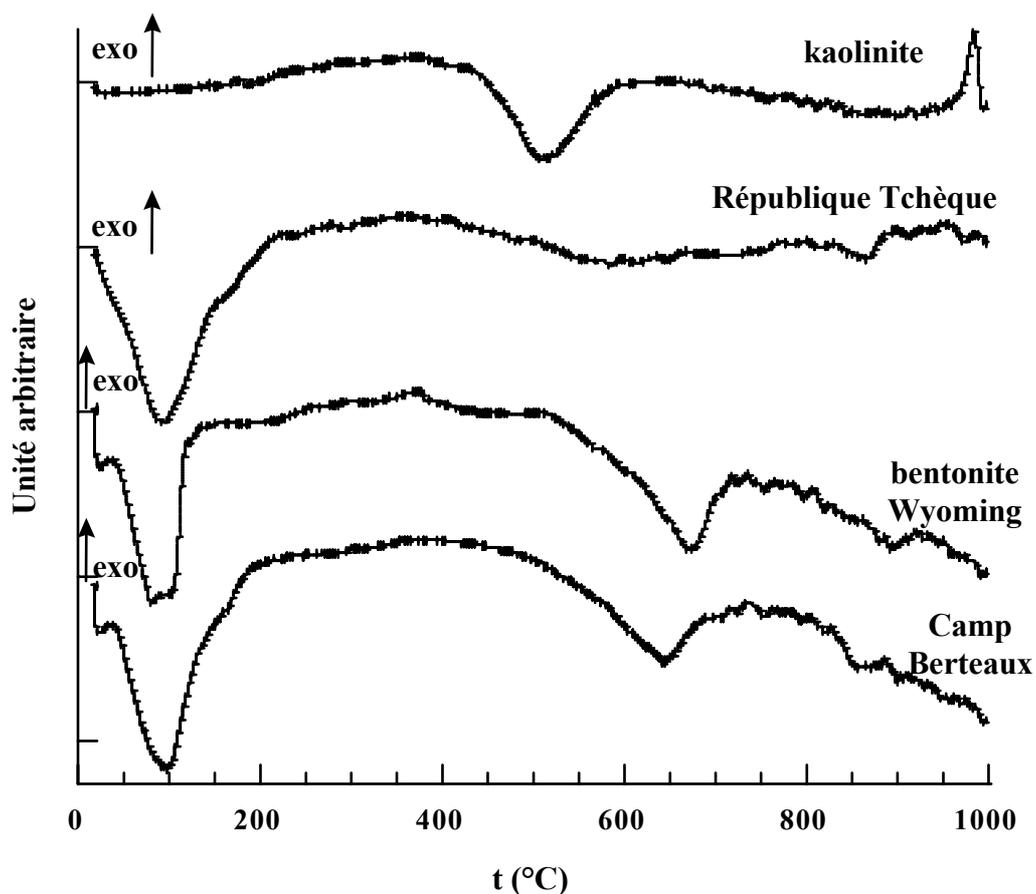


Figure III-11 : Analyse thermique différentielle de montmorillonites naturelles : Camp Berteaux, bentonite du Wyoming et de République Tchèque, et d'une kaolinite.

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
kaolinite	510	3,5	déshydroxylation	990	-	transition de phase
Camp Berteaux	90	19,4	déshydratation			
	640	4,1	déshydroxylation			
bentonite Wyoming	90	13,8	déshydratation			
	670	2,9	déshydroxylation			
République Tchèque	100	16,0	déshydratation			

Tableau III-7 : Résultats de l'étude par analyses thermiques de trois montmorillonites et d'une kaolinite naturelles.

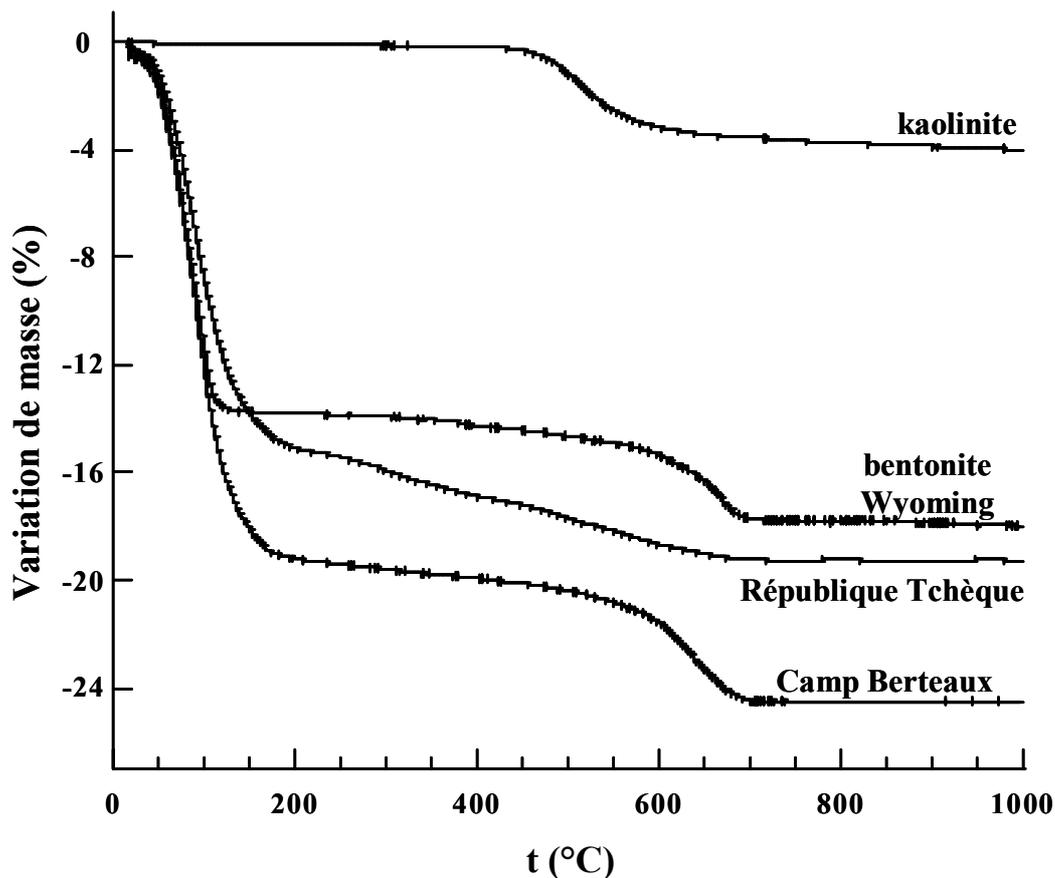


Figure III-12 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de montmorillonites naturelles : Camp Berteaux, bentonite du Wyoming, de République Tchèque et d'une kaolinite.

### 3.2.2. Système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>

Tous les échantillons du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ont été caractérisés par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Les courbes les plus pertinentes sont représentées sur les figures III-13 et 14 et les phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau III-8.

Les courbes de l'échantillon REM071 ( $x = 0,00$ ) possède une déshydroxylation à 510 °C et un exotherme à 970 °C, tous deux caractéristiques de la kaolinite (Caillère et al. 1982b, Suraj et al. 1997). Ceci confirme les observations de diffraction des rayons X (§ 3.1.2., p. 65). L'eau d'hydratation (endotherme vers 100 °C) peut provenir d'eau adsorbée à la surface des particules ou du fait que la kaolinite synthétique est imparfaite et qu'elle possède des

substitutions Al/Si en couche tétraédrique. Dans l'affirmative, ces dernières doivent être compensées par des cations interfoliaires qui sont entourés de molécules d'eau (Caillère et al. 1982b, Watanabe et al. 1988, Decarreau et al. 1990, Yamada et al. 1994).

Les courbes de l'échantillon REM141 ( $x = 0,05$ ) présente également les phénomènes correspondant à la présence de kaolinite, mais les amplitudes de la déshydroxylation et de l'exotherme diminuent, ce dernier apparaissant à une température plus faible. Cependant, une déshydroxylation supplémentaire, caractéristique des montmorillonites, apparaît vers 660 °C (Greene - Kelly 1952, Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998, Frost et al. 2000). Ces observations confirment que cet échantillon est constitué d'un mélange de kaolinite et de phyllosilicate de type montmorillonite.

Les courbes de l'échantillon REM053 ( $x = 0,10$ ) montrent la déshydroxylation caractéristique des montmorillonites, mais une seconde déshydroxylation est observée vers 480 °C. Ainsi, les groupes hydroxyle de la charpente possèdent deux environnements différents. Un tel phénomène a été observé par Frost et al. (2000) pour une montmorillonite naturelle. Dans leur cas, le second groupe hydroxyle était attribué à la présence de fer dans la couche octaédrique. L'existence de deux types d'environnement est indicateur d'un certain désordre structural.

Les courbes de l'échantillon REM054 ( $x = 0,20$ ) présentent les phénomènes typiques de la montmorillonite (déshydroxylation entre 600 et 700 °C), mais la déshydroxylation située entre 400 et 500 °C a disparu par rapport à l'échantillon précédent. Ceci est caractéristique d'une augmentation de l'ordre structural du feuillet.

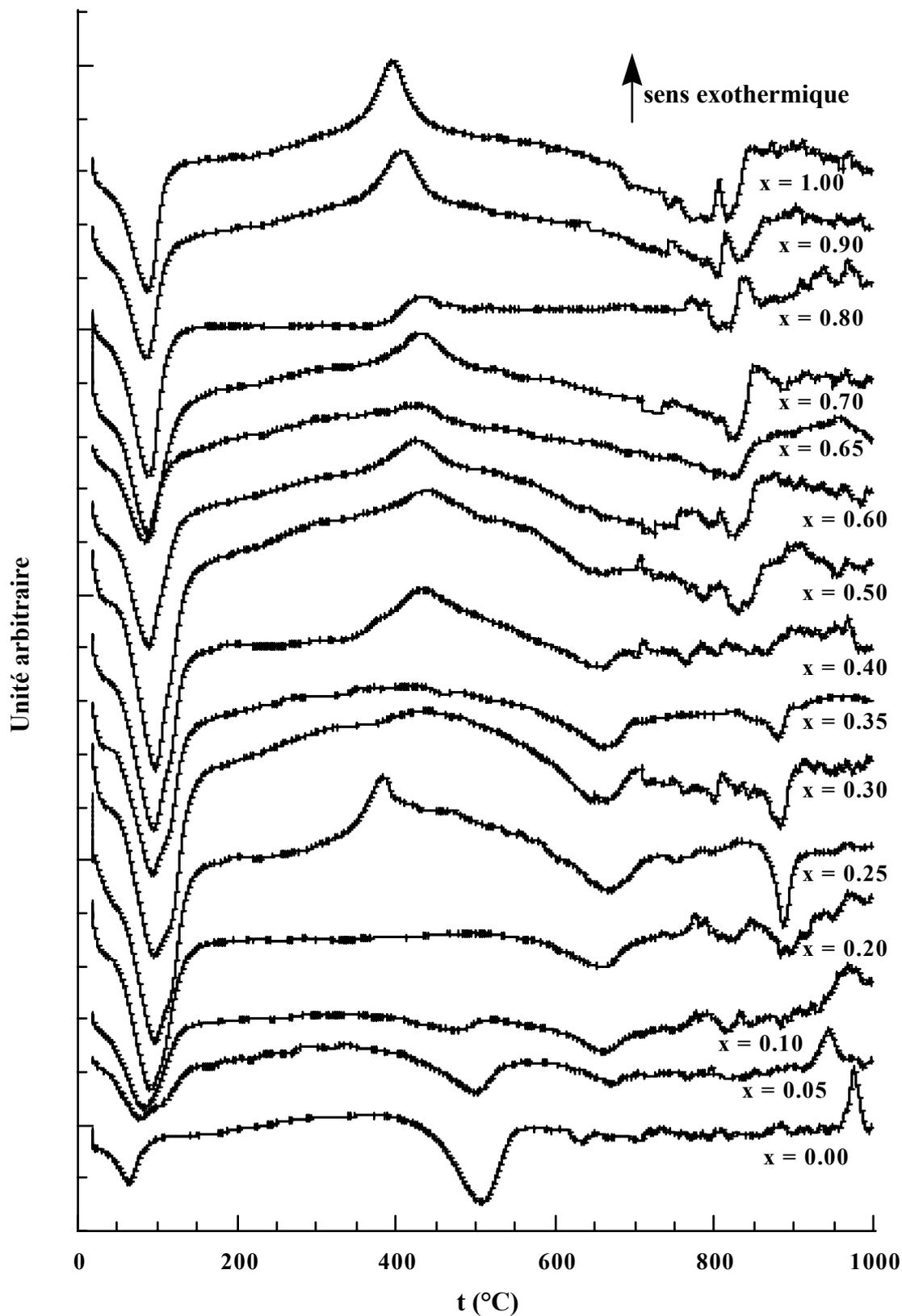


Figure III-13 : Analyse thermique différentielle des échantillons Mg.

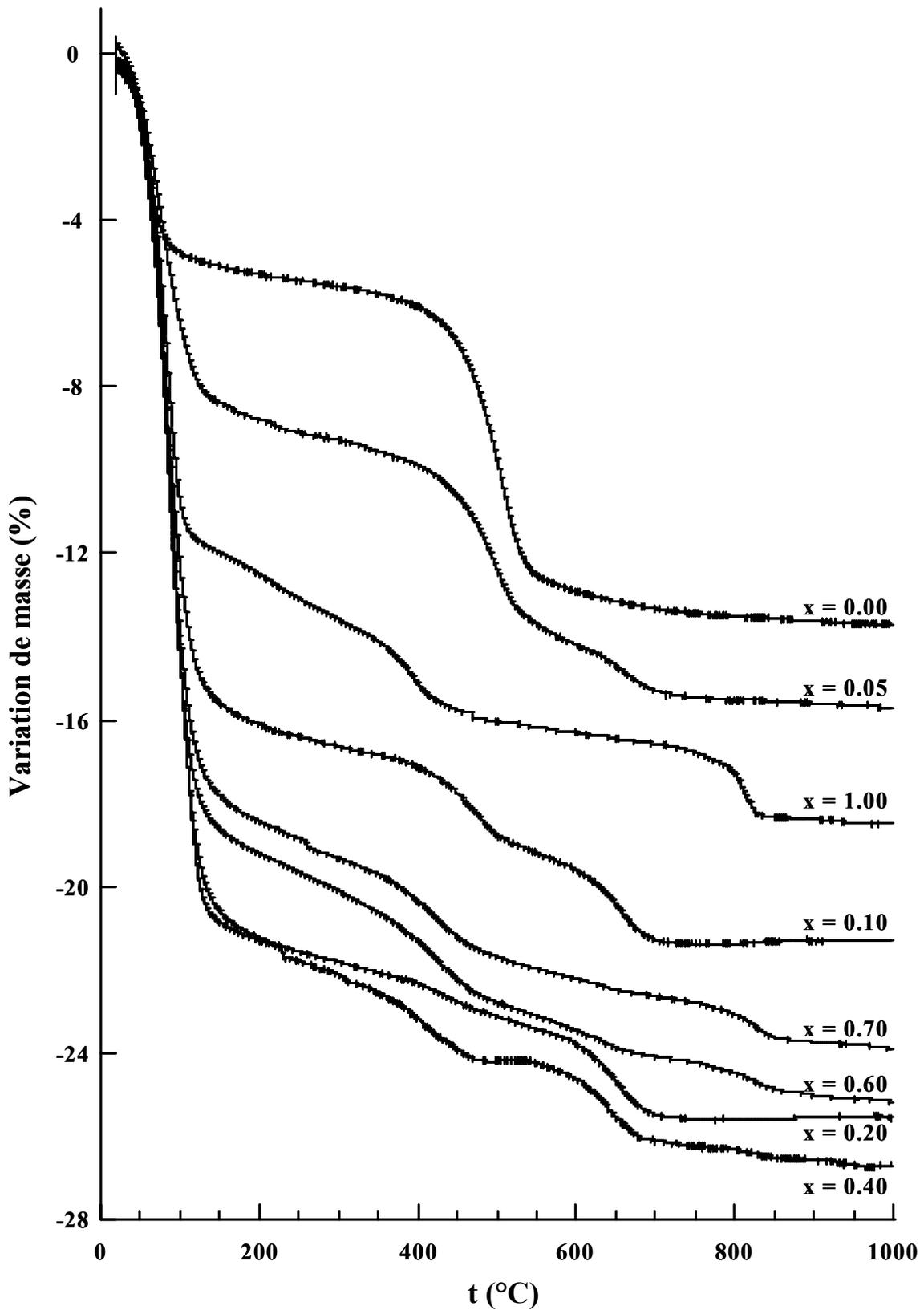


Figure III-14 : Analyse thermogravimétrique des échantillons Mg.

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
REM071	90 510	4,2 7,1	déshydratation déshydroxylation	970	-	transition de phase
REM141	90 500 660	9,2 5,0 1,3	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	940	-	transition de phase
REM053	90 480 660	16,2 2,7 2,1	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation			
REM054	90 660	21,9 2,3	déshydratation déshydroxylation			
REM138	90 660 880	16,6 2,6 -	déshydratation déshydroxylation transition de phase	440	3,1	non attribué
REM056	90 660 870	19,8 2,2 -	déshydratation déshydroxylation transition de phase			
REM139	90 460 660 870	19,0 1,6 2,2 -	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation transition de phase			
REM057	90 640	21,4 1,7	déshydratation déshydroxylation	420	1,6	non attribué
REM060	90 640	22,6 1,6	déshydratation déshydroxylation	430	2,3	non attribué
REM061	90	19,4	déshydratation	430	3,6	non attribué
REM140	90 420	17,4 2,3	déshydratation déshydroxylation	830	0,8	transition de phase
REM062	90	18,8	déshydratation	430 820	3,1 1,0	non attribué transition de phase
REM063	90	19,0	déshydratation	420 810	2,5 1,1	non attribué transition de phase
REM064	90	15,7	déshydratation	400 800	2,8 1,1	non attribué transition de phase
REM065	90	12,6	déshydratation	380 810	2,3 1,5	non attribué transition de phase

Tableau III-8 : Résultats de l'étude par analyse thermique des échantillons Mg.

Les courbes des échantillons REM138 ( $x = 0,25$ ), 056 ( $x = 0,30$ ) et 139 ( $x = 0,35$ ) sont constituées de phénomènes attribués à la montmorillonite (déshydroxylations vers 400 - 500 °C et 600 - 700 °C), mais des endothermes, d'intensité variable, sont observés entre 850 et 900 °C (Figure III-14). Ceux-ci ne sont pas, à notre connaissance, cités dans la littérature, mais, d'après la diffraction des rayons X, ils correspondent à une dégradation progressive des composés présent en une phase amorphe. L'échantillon REM138 présente également un exotherme, accompagné d'une perte de masse, vers 440 °C. La discussion concernant ce phénomène, qui n'a pas pu être attribué avec certitude, sera abordée ultérieurement.

Les courbes des échantillons REM057 ( $x = 0,40$ ) et 060 ( $x = 0,50$ ) présentent les mêmes phénomènes. La déshydroxylation typique de la montmorillonite et l'exotherme vers 430 °C cité précédemment, sont observés. Dans le cas de l'échantillon REM061 ( $x = 0,60$ ), la déshydroxylation a disparu.

Les courbes de l'échantillon REM140 ( $x = 0,65$ ) présentent une déshydroxylation vers 420 °C (Frost et al. 2000) et des crochets endo-exo, accompagnés d'une perte de masse, pouvant être attribués aux vermiculites (Caillère et al. 1982b). Ce dernier phénomène, étudié par diffraction des rayons X, correspond à une destruction de la charpente minérale suivie d'une recristallisation sous forme d'une structure spinnelle.

Les échantillons REM062 ( $x = 0,70$ ), 063 ( $x = 0,80$ ), 064 ( $x = 0,90$ ) et 065 ( $x = 1,00$ ) ont un comportement thermique et thermogravimétrique similaire. Ainsi, les crochets endo-exo pouvant être attribués à la vermiculite apparaissent au delà de 800 °C. Enfin l'exotherme situé entre 380 à 430 °C est à nouveau observé. Ce dernier phénomène n'est pas, à notre connaissance, mentionné dans la littérature, et la diffraction des rayons X ne montrant aucune transformation de phase : l'exotherme ne peut être attribué avec certitude. Cependant, celui-ci est dû à la présence de matière organique ayant été introduite par pollution du milieu de synthèse. En effet, le pic exothermique disparaît lors d'une calcination sous atmosphère inerte ( $N_2$ ).

L'hydratation des échantillons augmente avec le passage progressif des phyllosilicates de type 1:1 à celles de type 2:1. Elle oscille ensuite entre 17 et 23 % pour les échantillons dont  $x$  est compris entre 0,10 et 0,80. Puis, elle diminue respectivement à 15,7 et 12,6 % pour les valeurs de  $x$  égales à 0,90 et 1,00. Ces phénomènes sont liés aux variations de charge de la charpente minérale qui déterminent la quantité de cations de compensation de l'espace interfoliaire et donc l'hydratation du composé.

### 3.2.3. Système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Les échantillons du système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ont également été caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, à l'exception de l'échantillon REM081 (x = 1,00) qui n'est pas un phyllosilicate. Les courbes les plus pertinentes sont représentées sur les figures III-15 et 16 et les phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau III-9.

Les courbes d'analyses thermiques de l'échantillon REM099 (x = 0,05) montrent des phénomènes thermiques et thermogravimétriques associés à la kaolinite (déshydroxylation à 490 °C et faible exotherme au delà de 900 °C) (Caillère et al. 1982b, Suraj et al. 1997). La déshydratation à 80 °C et la déshydroxylation à 600 °C confirment la présence d'un phyllosilicate de type montmorillonite dans l'échantillon (Greene - Kelly 1952, Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998, Frost et al. 2000).

Les courbes de l'échantillon REM072 (x = 0,10) présentent deux types de déshydroxylation qui sont associés à la montmorillonite. La première est située entre 400 et 500 °C (Frost et al. 2000) et la seconde entre 600 et 700 °C.

Les courbes des échantillons REM073 (x = 0,20), 100 (x = 0,25), 074 (x = 0,30), 142 (x = 0,35), 075 (x = 0,40) et 076 (x = 0,50) sont semblables. Celles-ci montrent deux déshydroxylations associées à la montmorillonite (400 - 500 °C et 600 - 700 °C) et des crochets endo-exo au-delà de 800 °C pouvant correspondre à la présence de vermiculite (Caillère et al. 1982b).

Les courbes de l'échantillon REM077 (x = 0,60) présentent une déshydroxylation associée à la montmorillonite (620 °C). L'exotherme situé à 400 °C n'a pas pu être attribué, comme pour le système magnésien. Il apparaît aussi pour les échantillons REM078 (x = 0,70), 079 (x = 0,80) et 080 (x = 0,90).

L'échantillon REM101 (x = 0,65) est une singularité. En effet, deux pertes de masse sont observées respectivement à 400 et 600 °C, mais aucun phénomène thermique ne leur correspond.

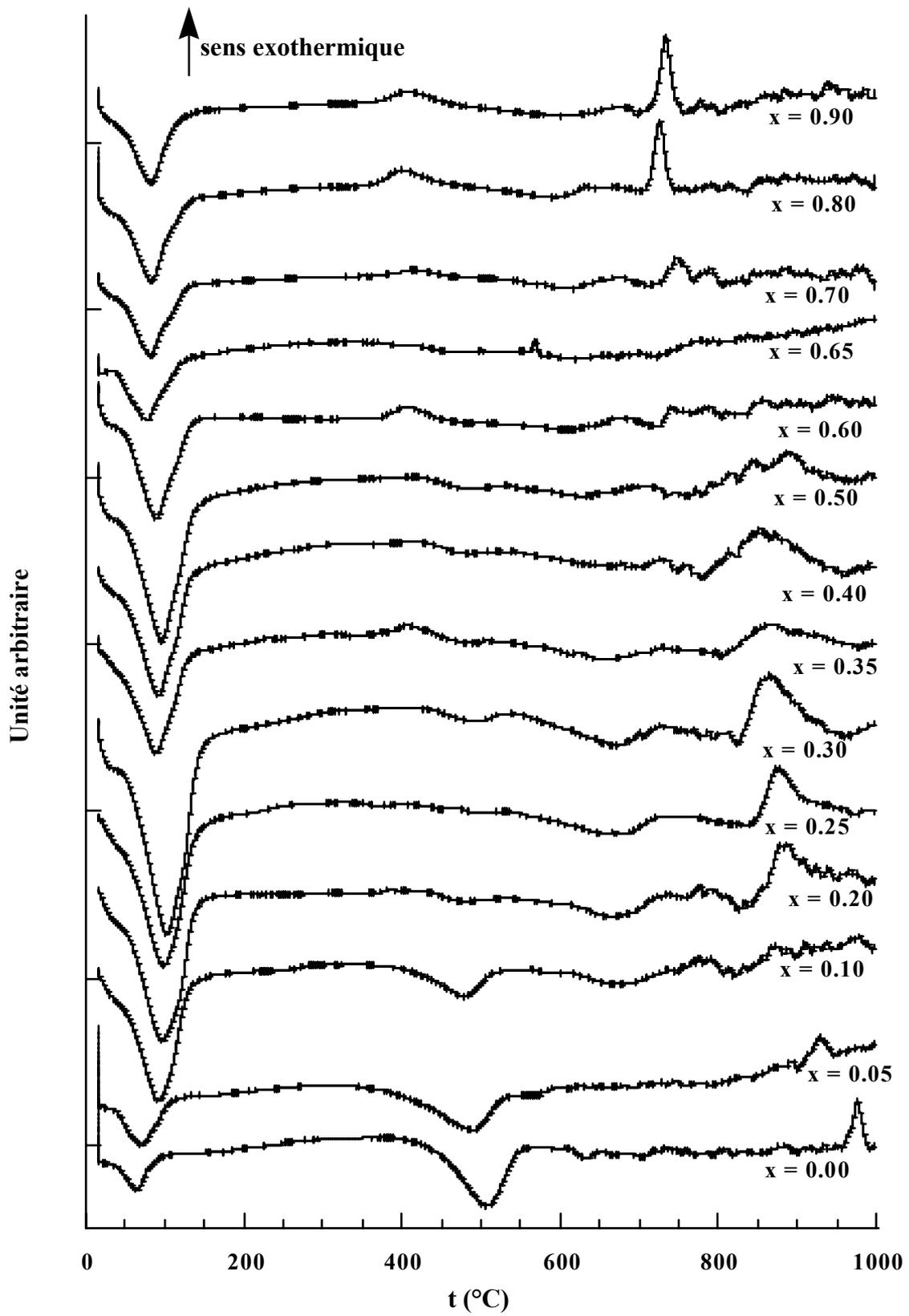


Figure III-15 : Analyse thermique différentielle des échantillons Zn.

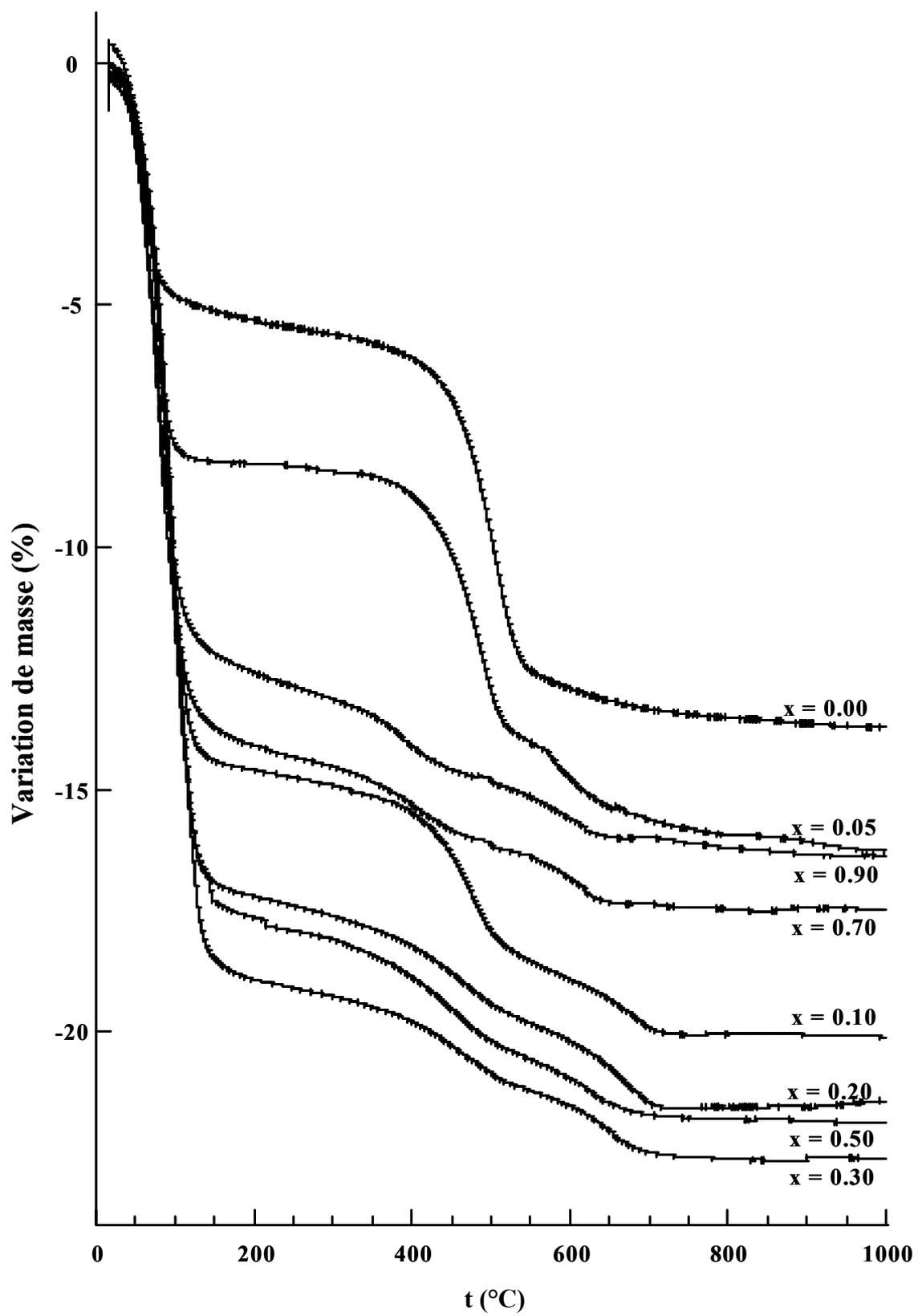


Figure III-16 :Analyse thermogravimétrique des échantillons Zn

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
REM071	90 510	4,2 7,1	déshydratation déshydroxylation	970	-	transition de phase
REM099	90 490 600[a]	8,3 5,5 1,5	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	930	-	transition de phase
REM072	90 480 680	14,8 3,9 1,4	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation			
REM073	90 460 660	17,1 2,6 1,7	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation			
REM100	100 480 630	18,4 1,9 2,2	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	> 800	-	transition de phase
REM074	100 460 650	19,0 1,7 1,3	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	> 800	-	transition de phase
REM142	90 440 650	16,2 3,0 1,0	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	> 800	-	transition de phase
REM075	90 450 630	17,6 2,5 1,1	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	> 800	-	transition de phase
REM076	100 470 620	18,0 2,5 1,3	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	> 800	-	transition de phase
REM077	90 620	16,3 1,1	déshydratation déshydroxylation	400	2,6	non attribué
REM101	90 400 600	13,2 2,5 1,6	déshydratation [b] [b]			
REM078	90 620	14,3 1,1	déshydratation déshydroxylation	410	1,6	non attribué
REM079	90 600	13,7 1,3	déshydratation déshydroxylation	400 710	2,9 -	non attribué transition de phase
REM080	90 600	12,7 1,3	déshydratation déshydroxylation	400 720	1,8 -	non attribué transition de phase

[a] faible endotherme, [b] aucun phénomène thermique visible

Tableau III-9 : Résultats de l'étude par analyse thermique des échantillons Zn.

Les courbes de l'échantillon REM078 ( $x = 0,60$ ) sont semblables à celles de l'échantillon REM077 ( $x = 0,70$ ). Les courbes des échantillons REM079 ( $x = 0,80$ ) et 080 ( $x = 0,90$ ) sont constituées des mêmes phénomènes que celles des échantillons REM077 et 078, mais un fin exotherme supplémentaire est observé un peu au-dessus de 700 °C. La diffraction des rayons X montre qu'il s'agit d'une transition de phase vers un mélange de willemite et d'amorphe.

La déshydratation des produits suit sensiblement la même évolution que le système précédent. En effet, elle augmente jusqu'à  $x = 0,20$ , puis elle oscille entre 16 et 19 % jusqu'à  $x = 0,60$ , pour finalement diminuer progressivement jusque pour  $x = 0,90$ .

#### 3.2.4. Conclusion

L'analyse thermique confirme que les échantillons REM141 ( $x = 0,05$ , Mg) et 099 ( $x = 0,05$ , Zn) sont des mélanges de smectite et de kaolinite et que **les échantillons REM053, 054, 138 ( $0,10 \leq x \leq 0,25$ ) dans le système magnésien et 072 ( $x = 0,10$ ) dans le système zinc sont des phyllosilicates de type montmorillonites**. L'échantillon REM073 est constitué d'un mélange de montmorillonite et d'une petite quantité de phyllosilicate trioctaédrique. Les échantillons magnésiens pour lesquels le taux de substitutions  $x$  est supérieur ou égal à 0,65, sauf  $x = 1,00$ , et les échantillons au zinc pour lesquels  $x$  est égal à 0,80 et 0,90 sont des phyllosilicates trioctaédriques.

**Un possible désordre structural est mis en évidence par l'existence de plusieurs types de groupes hydroxyle dans la charpente.**

### 3.3. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$

#### 3.3.1. Argiles naturelles

Les trois montmorillonites naturelles ont été étudiées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) avec rotation à l'angle magique (MAS) pour le noyau  $^{29}\text{Si}$  (Figure III-17). Cette étude a été réalisée pour avoir des spectres de référence et afin d'observer l'influence que peut avoir sur eux la présence d'impuretés ou d'éléments

paramagnétiques comme le fer (§ 7.2., chap II, p. 37). Ce dernier fait parti de la composition de la bentonite du Wyoming (2,4 %) et de la montmorillonite de République Tchèque (3,7 %).

Le spectre de la montmorillonite de Camp Berteaux présente un pic fin et symétrique à - 93,5 ppm. Ce déplacement chimique correspond à une gamme de valeurs relevées dans la littérature pour un environnement Si(0Al) du silicium, c'est-à-dire un atome de silicium entouré par trois atomes de silicium et aucun atome d'aluminium en couche tétraédrique (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Engelhardt et Michel 1987, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997).

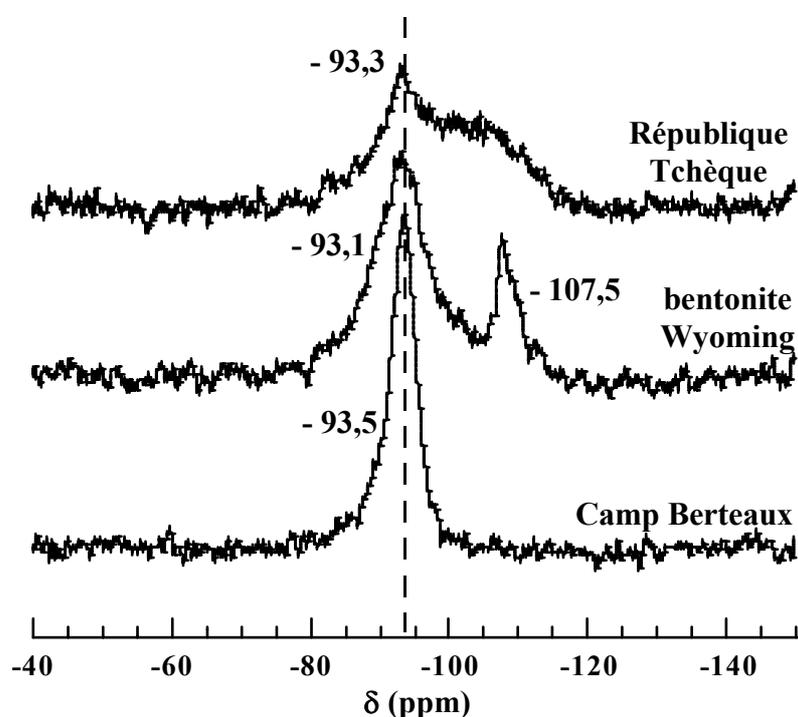


Figure III-17 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  de la montmorillonite de Camp Berteaux, d'une bentonite du Wyoming et d'une montmorillonite de République Tchèque (référence tétraméthylsilane - TMS).

Les spectres des deux autres argiles sont moins résolus. Celui de la bentonite présente deux pics, l'un à - 93,1 ppm et le second à - 107,5 ppm. Ce second déplacement chimique est attribué au quartz présent dans l'échantillon (Janes et Oldfield 1985). Le spectre de la montmorillonite de République Tchèque possède une composante fine à - 93,3 ppm et une seconde très large, qui n'a pas pu être attribuée, entre - 80 et - 120 ppm. L'élargissement des signaux est dû à la présence de fer, paramagnétique, dans la structure.

### 3.3.2. Système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>

La série d'échantillons contenant du magnésium a été étudiée par RMN <sup>29</sup>Si (MAS) afin d'étudier l'évolution de la composition des couches tétraédriques en fonction du taux de magnésium. Les spectres les plus caractéristiques de cette évolution sont représentés sur les figures III-18 et 19 et l'ensemble des résultats obtenus par déconvolution de leurs différentes composantes sont donnés dans le tableau III-10.

L'échantillon REM071 (x = 0,00), ne contenant pas de magnésium, présente un pic de résonance fin et symétrique à - 91,5 ppm. Ce déplacement chimique correspond à l'environnement Si(0Al) de la kaolinite (Suraj et al. 1997). Ceci démontre que le phyllosilicate obtenu ne contient aucune substitution Al/Si dans la couche tétraédrique. Cependant, l'existence d'une large bande située entre - 95 et - 120 ppm indique la présence de silice amorphe dans le produit obtenu.

L'échantillon REM141 (x = 0,05) possède un pic de résonance vers - 92,2 ppm correspondant à un environnement Si(0Al) (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997). Le spectre présente un épaulement à une valeur de - 87,7 ppm, qui dans ce cas correspond à un environnement Si(1Al), c'est-à-dire que deux atomes de silicium et un atome d'aluminium sont contenus dans les tétraèdres voisins (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997). Ce déplacement chimique démontre l'existence de substitutions Al/Si dans les couches tétraédriques des composés obtenus.

Tous les autres spectres, exception faite des échantillons REM064 (x = 0,90) et 065 (x = 1,00), sont constitués d'une composante Si(0Al) (située entre - 92 et - 97 ppm), d'une composante Si(1Al) (située entre - 87 et - 93 ppm) et d'une composante correspondant à la silice amorphe (entre - 95 et - 120 ppm).

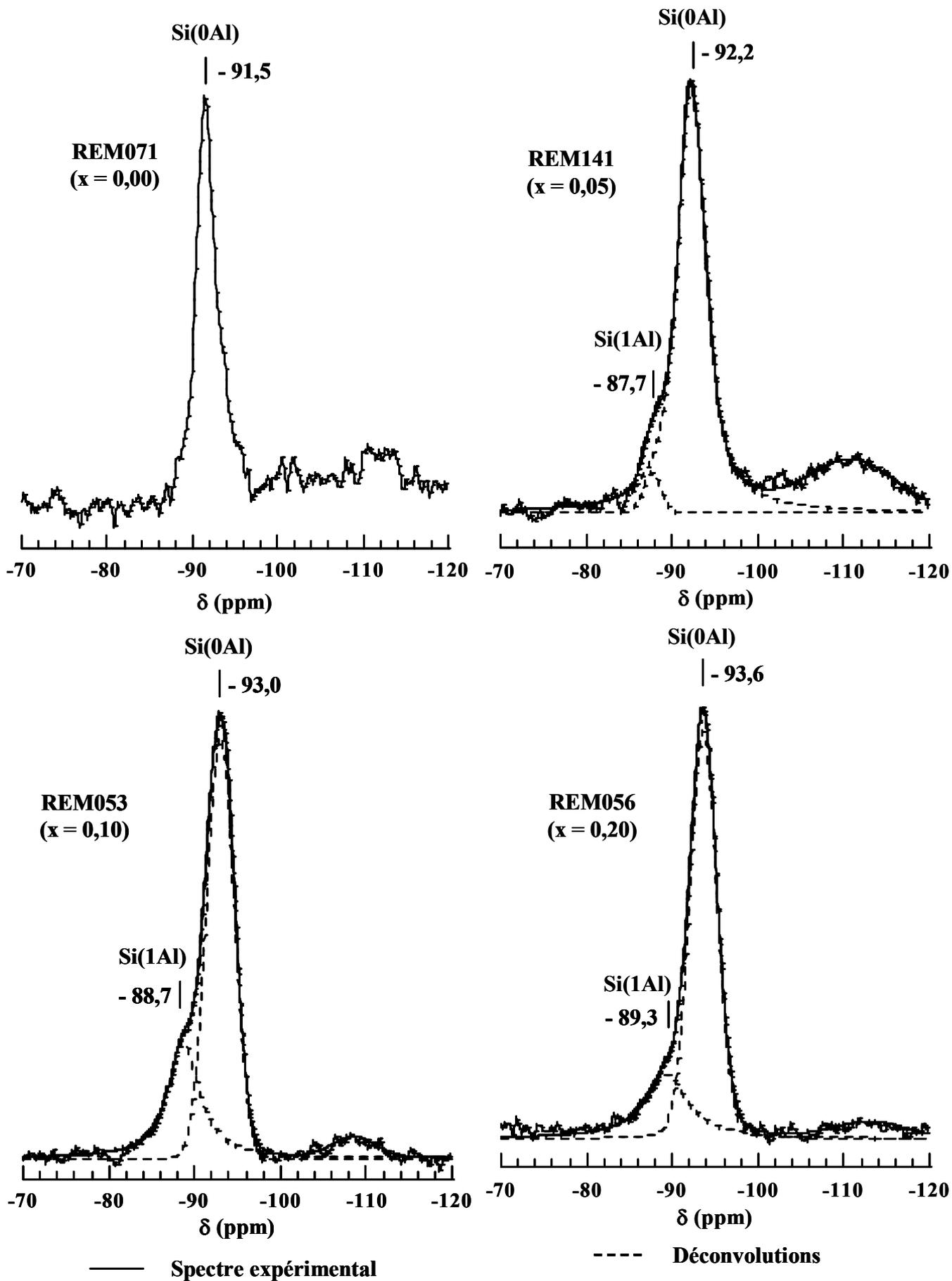


Figure III-18 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  de quelques échantillons Mg (référence tétraméthylsilane - TMS).

Les spectres des échantillons REM064 et REM065 possèdent un pic unique à des déplacements chimiques respectifs de - 96,7 et - 96,0 ppm respectivement. Compte tenu du fait que le mélange réactionnel de l'échantillon REM064 contient très peu d'aluminium et que celui de l'échantillon REM065 n'en contient pas, le signal ne peut être attribué qu'à un site de type Si(0Al). Il n'y a donc pas de substitution Al/Si en couches tétraédriques dans ces produits. Ces deux valeurs de déplacements chimiques du site Si(0Al) sont proches de celle observée pour le talc (- 97 ppm, Janes et Oldfield 1985). La présence de silice amorphe est également observée (composante entre - 95 et - 120 ppm).

Les valeurs du rapport Si(0Al)/Si(1Al), calculé à partir du rapport des surfaces des pics, sont très variables et il ne semble pas être facile d'en déduire une règle permettant d'évaluer l'évolution de la substitution Al/Si de la couche tétraédrique des composés formés. Ceci est d'autant plus probable que Sanz et Serratosa (1984) avaient déjà observé que, pour certaines argiles naturelles, possédant d'importantes substitutions en couches octaédrique et tétraédrique par exemple, la règle de Loewenstein (pas de liaison Al-O-Al dans la structure) n'est pas valide. Les phyllosilicates étudiés ici entre dans ces critères, la détermination de leur taux de substitutions tétraédriques par RMN  $^{29}\text{Si}$ , utilisant la technique MAS, est donc difficile.

Les valeurs des déplacements chimiques correspondant aux sites Si(0Al) et Si(1Al) glissent vers les hauts champs avec l'augmentation du taux de magnésium contenue dans le composé préparé. Ce phénomène peut être lié à l'évolution progressive du caractère dioctaédrique au caractère trioctaédrique et au remplacement de l'aluminium par du magnésium. L'évolution du déplacement chimique vers des valeurs de plus en plus négatives, est caractéristique d'une distorsion de la structure pouvant se répercuter sur la couche tétraédrique (Weiss et al. 1987, Sanz et Robert 1992, Gates et al. 1996 et 2000).

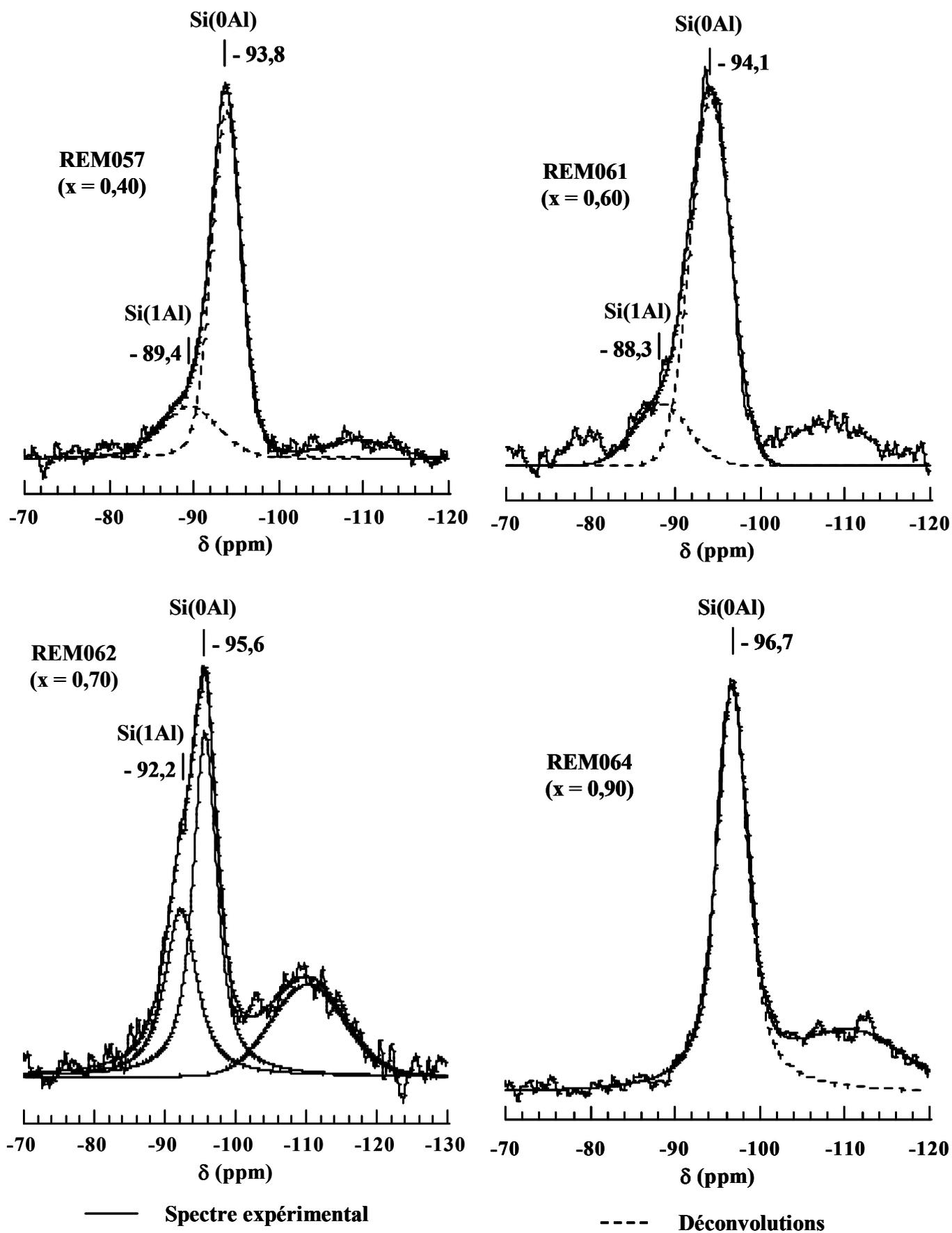


Figure III-19 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  de quelques échantillons Mg (référence tétraméthylsilane - TMS).

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	
REM141	- 92,2	77	235	- 87,7	3	143	- 110,8	20	-
REM053	- 93,0	65	223	- 88,7	30	262	- 108,5	5	2,2
REM054	- 93,5	70	238	- 88,5	13	215	- 109,5	17	5,3
REM138	- 93,4	83	226	- 88,7	10	209	- 109,5	7	9,2
REM056	- 93,6	69	221	- 89,3	24	358	- 113,0	7	3,0
REM139	- 93,5	76	218	- 89,1	15	298	- 109,9	9	5,1
REM057	- 93,8	72	244	- 89,4	21	477	- 109,5	7	3,5
REM060	- 93,9	70	250	- 89,7	23	477	- 109,0	7	3,1
REM061	- 94,1	69	334	- 88,3	16	453	- 107,9	16	4,4
REM140	- 95,7	52	254	- 91,6	22	292	- 108,6	26	2,4
REM062	- 95,6	44	238	- 92,2	29	320	- 110,2	27	1,5
REM063	- 96,2	55	219	- 91,5	20	294	- 111,0	25	2,7
REM064	- 96,7	74	259	-	-	-	- 110,9	26	-

Tableau III-10 : Valeurs du déplacement chimique, de la surface de pic et de la largeur à mi-hauteur des environnements Si(0Al) et Si(1Al) des échantillons Mg (référence tétraméthylsilane - TMS).

### 3.3.3. Système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>

Toujours dans l'objectif d'étudier l'évolution de la composition de la couche tétraédrique en fonction du taux théorique, la série d'échantillons contenant du zinc a également été étudiée par RMN du <sup>29</sup>Si (MAS). Les spectres les plus caractéristiques de cette évolution sont représentés sur les figures III-20 et 21 et l'ensemble des résultats obtenus par déconvolution de leurs différentes composantes sont donnés dans le tableau III-11. L'échantillon REM081 (x = 1,00) n'a pas été étudié ici puisqu'il s'agit d'un mélange de willemite et de phase amorphe.

L'échantillon REM099 (x = 0,05) (Figure I-19) possède un spectre présentant trois composantes. La plus intense est située à un déplacement chimique de - 91,8 ppm, qui est attribué à un site Si(0Al) de type kaolinite (Suraj et al. 1997). Cependant, un épaulement est

observé à - 94,5 ppm, celui-ci a été attribué à un site Si(0Al) d'un phyllosilicate de type 2 :1 (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990). Enfin, une troisième composante est observée à un déplacement chimique de - 87,4 ppm et correspond à un site Si(1Al) de phyllosilicate de type 2 :1. La présence des deux signaux de type Si(0Al) s'explique par le fait que l'échantillon est constitué d'un mélange de smectite et de kaolinite.

Les spectres des échantillons REM072 ( $x = 0,30$ ) à 101 ( $x = 0,65$ ), sont constitués d'une composante Si(0Al) (située entre - 92 et - 97 ppm), d'une composante Si(1Al) (située entre - 87 et - 93 ppm) et d'une composante correspondant à la silice amorphe ( entre - 95 et - 120 ppm).

Le spectre de l'échantillon REM078 ( $x = 0,70$ ) (Figure III-21) est constitué de trois composantes. La plus importante apparaît à un déplacement chimique de - 96,9 ppm, ce qui correspond à la valeur observée pour un site Si(0Al) d'un talc (Janes et Oldfield 1985). La seconde composante, attribuée a un site Si(1Al), est observée à - 92,7 ppm. La dernière composante correspond à la silice amorphe. Le spectre de l'échantillon REM080 ( $x = 0,90$ ) lui est comparable.

L'échantillon REM079 ( $x = 0,80$ ) (Figure III-21) possède un spectre constitué de trois composantes, en excluant celle de la silice. Le signal principal apparaît à - 97,1 ppm et correspond à un site Si(0Al) d'un composé de type talc. Le signal à - 92,2 ppm est attribué à un déplacement chimique de site Si(1Al). Le signal observé à un déplacement chimique de - 86,7 ppm correspond à un site Si(2Al) (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990).

De la même manière que pour le système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, les valeurs du rapport Si(0Al)/Si(1Al) sont très variables et il ne semble pas être facile d'en déduire une règle permettant d'estimer le taux de substitutions Al/Si dans les couches tétraédriques des composés formés.

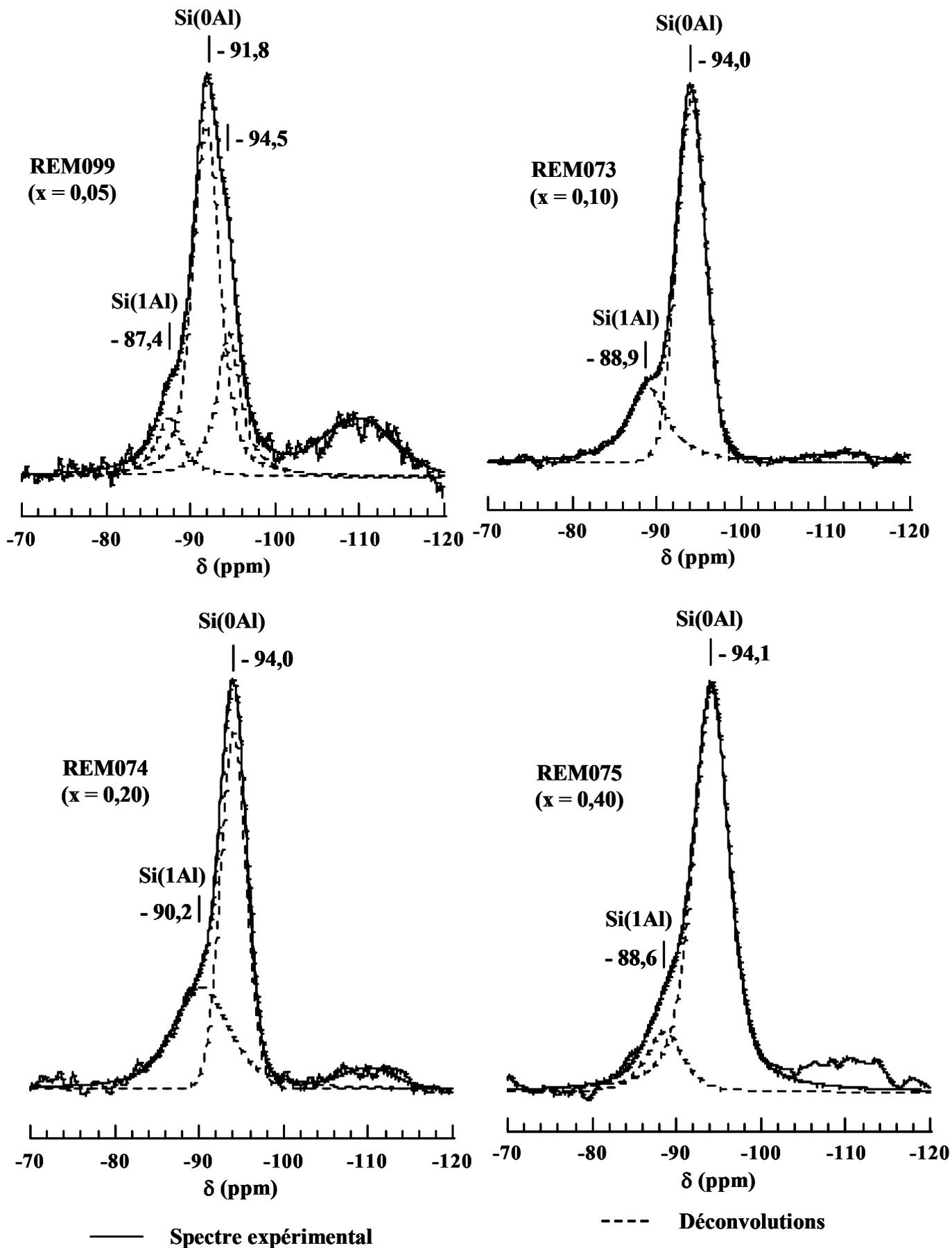


Figure III-20 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  de quelques échantillons Zn (référence tétraméthylsilane - TMS).

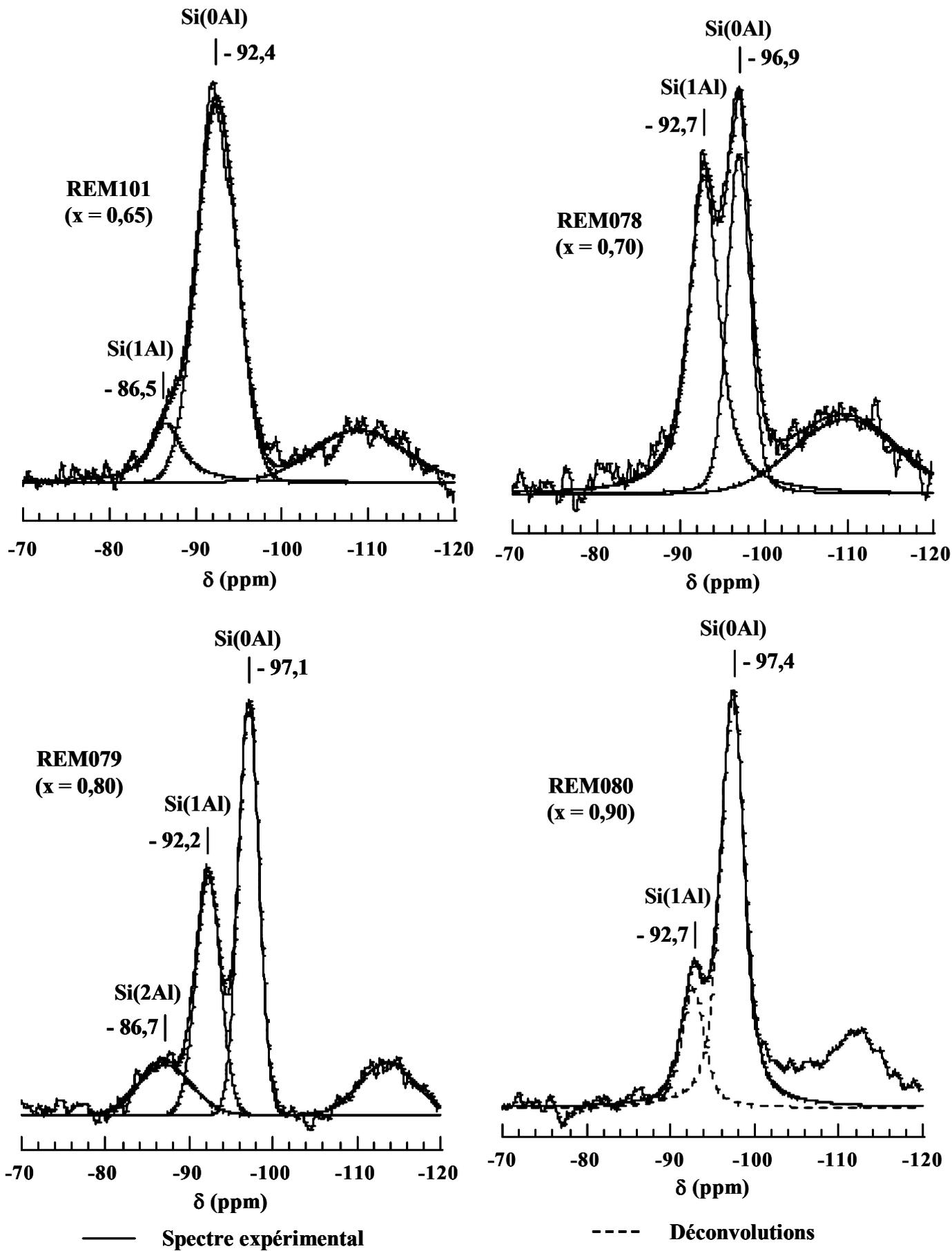


Figure III-21 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  de quelques échantillons Zn (référence tétraméthylsilane - TMS).

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al) et Si(2Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	
REM099	- 94,5 - 91,8	21 52	191 227	- 87,4	9	215	- 109,8	18	-
REM072	- 93,5	61	238	- 89,1	32,6	376	- 109,5	6,5	1,9
REM073	- 94,0	70	239	- 88,9	27	322	- 112,0	3	2,6
REM100	- 94,0	71	239	- 88,9	25	358	- 111,0	4	3,1
REM074	- 94,0	54	215	- 90,2	40	465	- 110,0	6	1,4
REM142	- 94,0	71	242	- 89,4	17	370	- 109,2	12	4,1
REM075	- 94,1	78	304	- 88,6	14	308	- 110,4	8	5,6
REM076	- 94,3	72	301	- 88,4	13	321	- 110,4	15	5,6
REM077	- 94,5	67	370	- 86,8	18	519	- 109,8	15	3,7
REM101	- 92,4	67	326	- 86,5	12	265	- 108,8	21	5,4
REM078	- 96,9	29	192	- 92,7	44	249	- 109,5	27	0,7
REM079	- 97,1	43	174	- 92,2	30	207	- 113,6	15	-
[a]				- 86,7	12	377			
REM080	- 97,4	54	203	- 92,7	15	189	- 112,0	32	3,7

[a] le signal à - 86,7 ppm correspond à un site Si(2Al)

Tableau III-11 : Valeurs du déplacement chimique, de la surface de pic et de la largeur à mi-hauteur des environnements Si(0Al), Si(1Al) et Si(2Al) des échantillons Zn (référence tétraméthylsilane - TMS).

Les valeurs des déplacements chimiques correspondant aux sites Si(0Al) et Si(1Al) ne subissent pas de variation notable avec l'augmentation du taux de zinc pour x compris entre 0,10 et 0,65. Cependant, l'évolution des valeurs du déplacement chimique vers les hauts champs est remarqué, comme dans le système magnésium, pour x compris entre 0,70 et 0,90. Ce fait est attribué à une distortion de la structure. La faible valeur du rapport Si(0Al)/Si(1Al) calculée pour l'échantillon REM078 et l'existence d'un site de type Si(2Al) pour l'échantillon REM079, montrent que les substitutions Al/Si sont plus nombreuses pour ces deux échantillons.

### 3.3.4. Conclusion

**La RMN  $^{29}\text{Si}$  montre l'existence de substitutions Al/Si dans la couche tétraédrique pour les échantillons de phyllosilicates de type montmorillonite**, ainsi que pour la plupart des autres échantillons. Des traces de silice amorphe sont observées dans les échantillons, certains en contenant une quantité importante.

De plus, **l'importante sensibilité des signaux de RMN  $^{29}\text{Si}$  (MAS) vis-à-vis de la composition de la couche octaédrique d'un phyllosilicate**, déjà observée par le passé pour des argiles naturelles (Goodman et Stucki 1984, Sanz et Serratos 1984, Plee et al. 1985, Klopogge et al. 1994), **est confirmée dans le cas de phyllosilicates de synthèse.**

**Enfin, une distorsion du feuillet est mise en évidence par l'évolution des valeurs du déplacement chimique vers les hauts champs.**

## 3.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$

### 3.4.1. Argiles naturelles

Les trois montmorillonites à notre disposition ont été étudiées par RMN  $^{27}\text{Al}$  (MAS) (Figure III-22) afin de pouvoir comparer leurs spectres à ceux des échantillons.

Le spectre de la montmorillonite de Camp Berteaux possède un signal principal dont le déplacement chimique de - 0,8 ppm, correspond à l'aluminium de la couche octaédrique ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ). Un très faible signal est également observé à un déplacement chimique de 67,0 ppm correspondant à l'aluminium de la couche tétraédrique ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ) (Sanz et Serratos 1984, Goodman et Stucki 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997).

Les spectres des deux autres argiles sont moins résolus et les bandes de résonance sont élargies. De plus dans le cas de l'argile de République Tchèque, le signal relatif à l'aluminium octaédrique est affaibli. Ces phénomènes sont un effet de la présence de fer, élément paramagnétique (§ 7.2., chap II, p 37). Le spectre de la bentonite de Wyoming possède deux pics de résonance à 1,1 et 56,6 ppm correspondant respectivement aux sites  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$ . Le spectre de la montmorillonite Tchèque possède un pic  $\text{Al}_{\text{VI}}$  à 3,1 ppm et un pic  $\text{Al}_{\text{IV}}$  à - 52,9 ppm.

Ainsi, il semble que les montmorillonites contiennent fréquemment de l'aluminium en couche tétraédrique, ce qui a déjà été relevé dans la littérature (Goodman et Stucki 1984, Theng et al. 1997, Choy et al. 1998, Gates et al. 2000, Schuette et al. 2000, Hrobàriková et al. 2001).

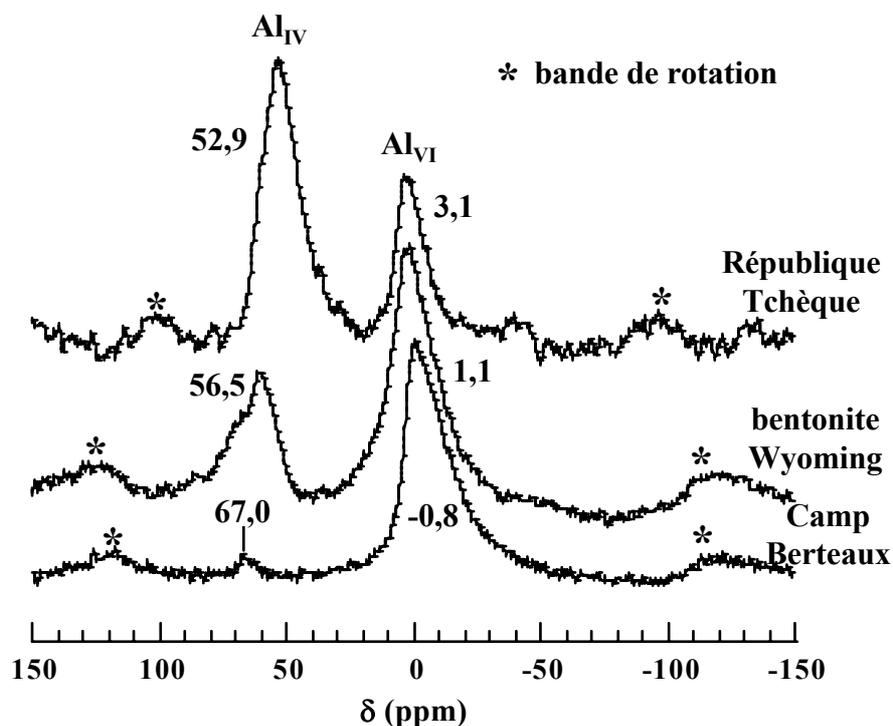


Figure III-22: Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de la montmorillonite de Camp Berteaux, de la bentonite du Wyoming et de la montmorillonite de République Tchèque (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

### 3.4.2. Système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

L'échantillon REM071, qui ne contient que de l'aluminium et du silicium, ne possède qu'un seul pic de résonance à 2,5 ppm correspondant au site  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (Figure III-23). Cette observation indique que la kaolinite obtenue ne possède aucune substitution tétraédrique.

Les spectres des échantillons du système magnésien possèdent tous des signaux correspondant aux sites  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (Figure III-24). Les déplacements chimiques et le rapport  $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ , déterminé à partir de la surface des pics, sont donnés dans le tableau III-12.

Les déplacements chimiques observés pour le site  $Al_{VI}$  ne semblent pas suivre d'évolution particulière avec l'augmentation de la teneur en magnésium, mais l'intensité du signal diminue avec la teneur en aluminium de l'échantillon.

En comparaison, le site  $Al_{IV}$  ne subie pas de variation significative de l'intensité du signal. Cependant, une composante secondaire apparaît vers 45 - 55 ppm, à partir de l'échantillon REM057 et sa proportion s'accroît avec la l'augmentation du taux de magnésium. Cette évolution des déplacements chimiques vers les hauts champs, également observée par RMN  $^{29}Si$ , est liée à l'augmentation des distorsions de la structure du phyllosilicate (Sanz et Serratosa 1984, Goodman et Stucki 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997). Le rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$ , purement qualitatif, diminue avec l'augmentation du taux de magnésium, pour être même inférieur à 1 pour x supérieur à 0,70. Ainsi, lorsque l'échantillon contient une grande quantité de magnésium, l'aluminium se retrouve malgré tout majoritairement dans la couche tétraédrique. Ceci pourrait indiquer une affinité préférentielle de l'aluminium pour le site tétraédrique dans ces conditions de synthèse.

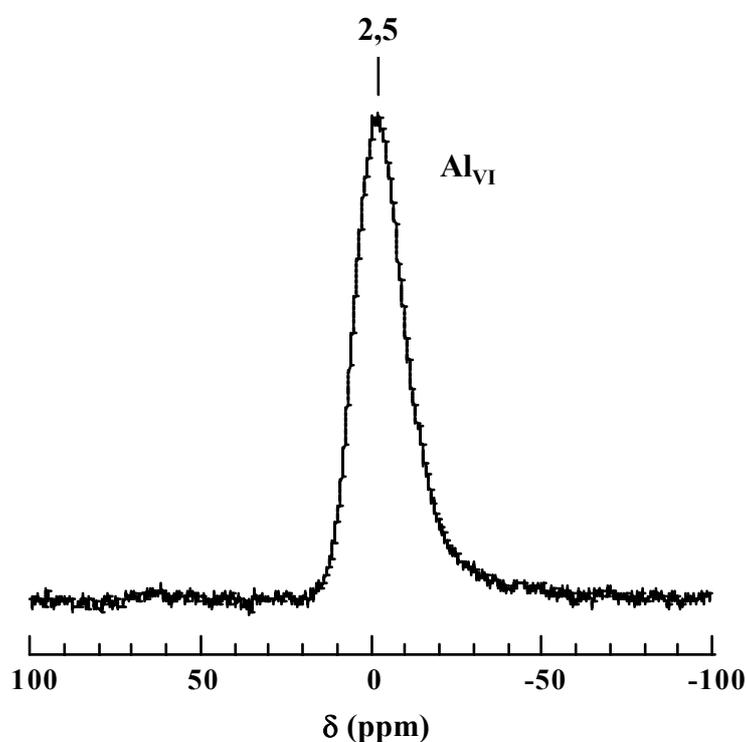


Figure III-23 : Spectre MAS  $^{27}Al$  de l'échantillon REM071 (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $Al(NO_3)_3$ ).

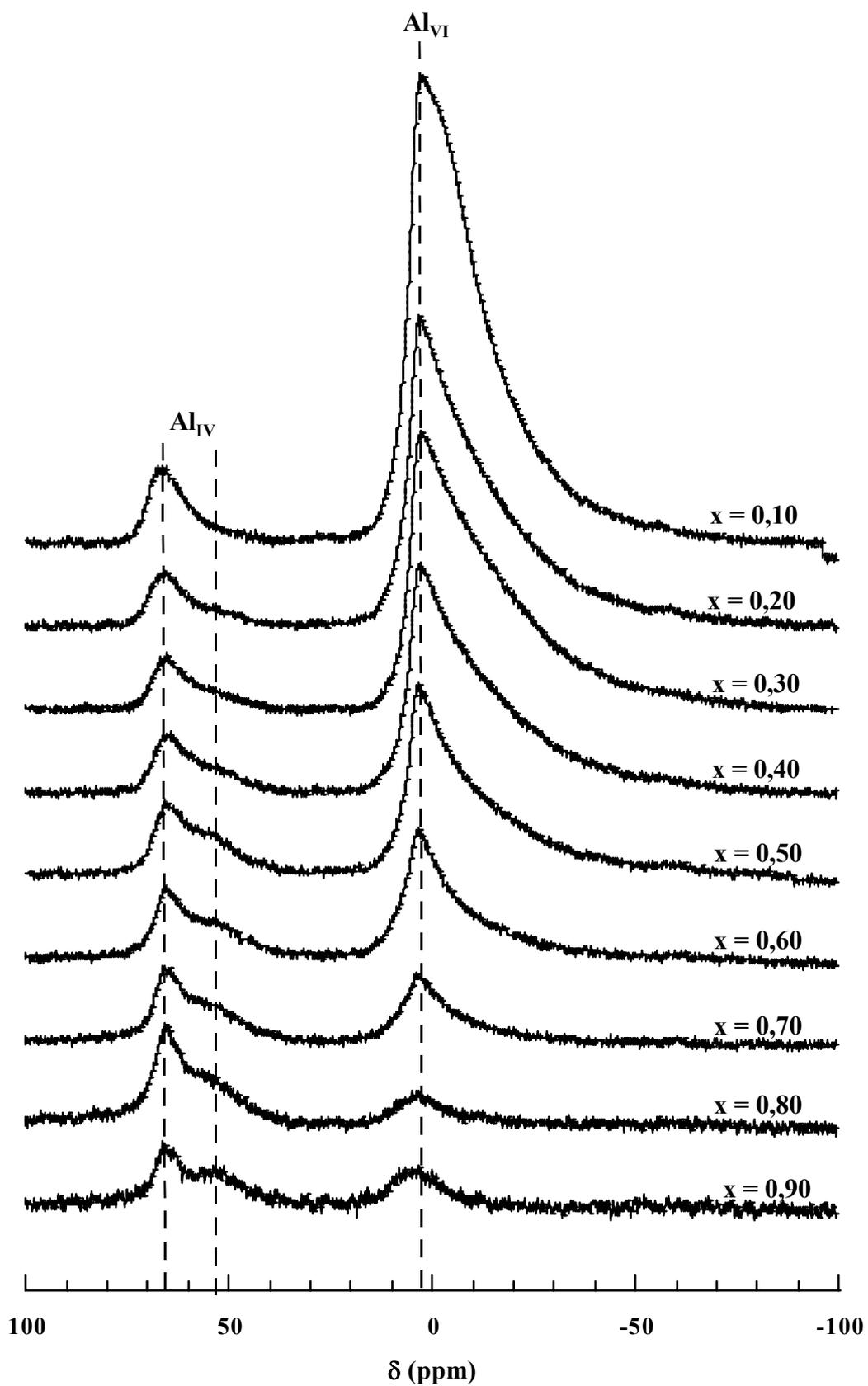


Figure III-24 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons Mg (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Référence	x	$\delta$ (ppm)		Rapport $Al_{VI}/Al_{IV}$
		$Al_{VI}$	$Al_{IV}$	
REM071	0,00	2,50	-	-
REM141	0,05	2,64	67,9	11,8
<i>REM053</i>	<i>0,10</i>	<i>1,97</i>	<i>65,3</i>	<i>11,3</i>
<i>REM054</i>	<i>0,20</i>	<i>3,04</i>	<i>66,3</i>	<i>10,1</i>
REM138	0,25	3,34	67,9	13,3
REM056	0,30	2,55	65,2	10,3
REM139	0,35	2,87	66,2	9,6
REM057	0,40	2,75	64,3	6,4
REM060	0,50	2,55	64,8	3,4
REM061	0,60	2,94	65,0	2,0
REM140	0,65	4,05	66,2	2,0
REM062	0,70	3,14	65,3	0,9
REM063	0,80	0,89	65,1	0,3
REM064	0,90	3,43	65,7	0,5

Tableau III-12 : Déplacements chimiques et rapports de l'aluminium en coordination octaédrique à l'aluminium en coordination tétraédrique des échantillons Mg (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $Al(NO_3)_3$ ).

Comme certains échantillons possèdent deux composantes  $Al_{IV}$ , une étude employant la technique multi-quanta avec rotation à l'angle magique (MQ-MAS) a été réalisée sur l'échantillon REM063, ceci afin de mieux distinguer les deux signaux (Figure III-25). Elle a également été appliquée sur l'échantillon REM054, afin d'essayer de décomposer le signal  $Al_{VI}$  en plusieurs composantes (Figure III-26).

Le spectre 2D 3Q-MAS  $^{27}Al$  de l'échantillon REM063 confirme la présence de deux sites tétraédriques. L'existence de ces deux environnements différents peut s'expliquer par une déformation de la charpente ou une ségrégation des éléments dans les couches octaédrique et/ou tétraédrique. Ces deux phénomènes, qui peuvent être liés, entraînent un blindage du déplacement chimique.

La technique 3Q-MAS  $^{27}Al$ , appliquée à l'échantillon REM054, n'a pas permis de décomposer le signal  $Al_{VI}$  et de mettre ainsi en évidence l'éventuelle existence de plusieurs sites.

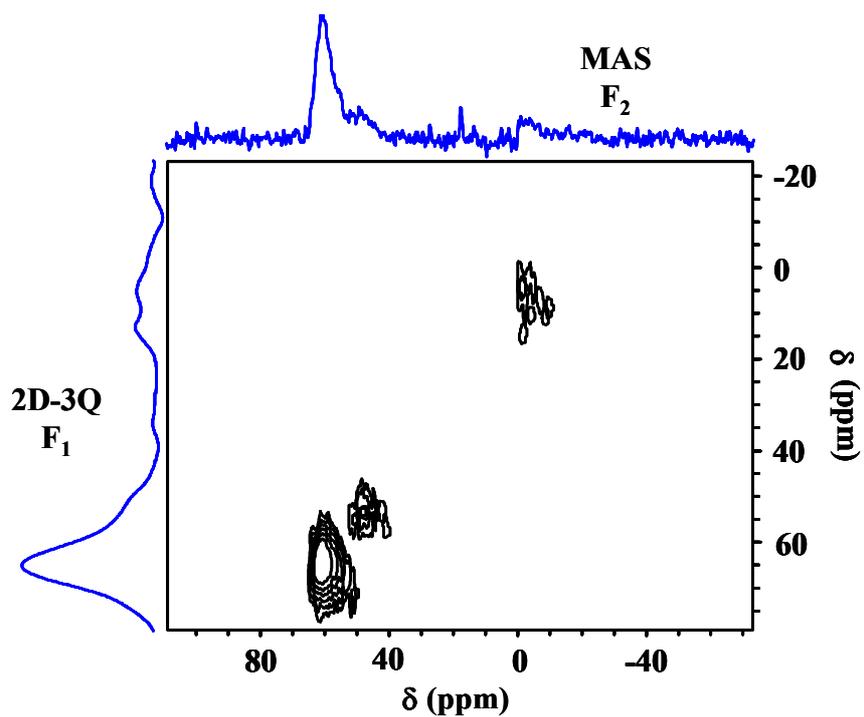


Figure III-25 : Spectre 3Q-MAS de l'échantillon REM063 (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

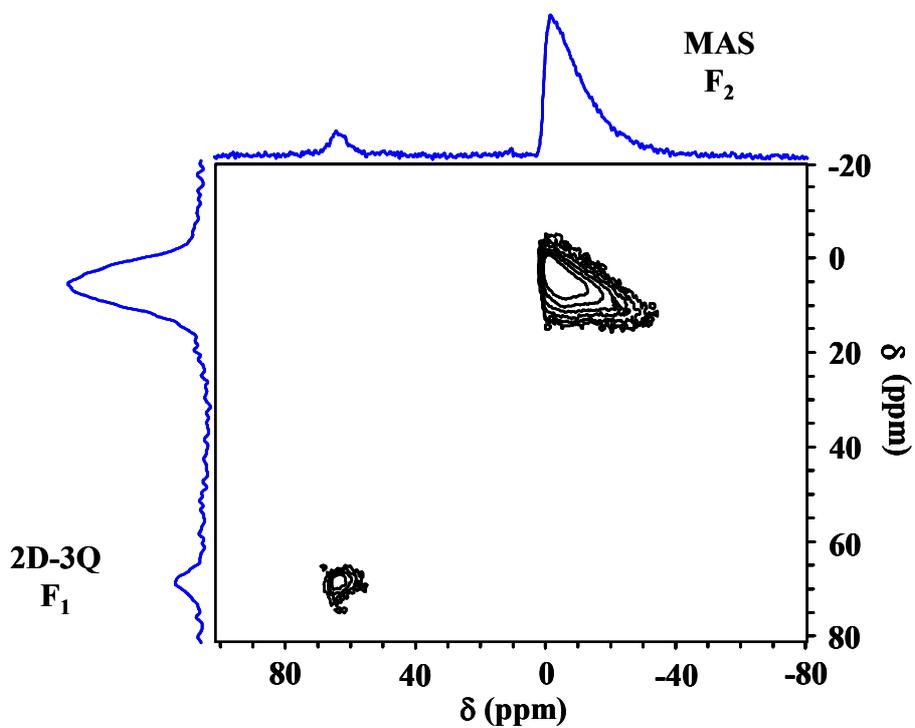


Figure III-26 : Spectre 3Q-MAS de l'échantillon REM054 (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

### 3.4.3. Système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Tous les spectres MAS <sup>27</sup>Al possèdent les signaux correspondant aux sites Al<sub>VI</sub> et Al<sub>IV</sub> (Figure III-27). Les déplacements chimiques et le rapport Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub> sont donnés dans le tableau III-13.

Les valeurs du déplacement chimique du site Al<sub>VI</sub> ne semblent pas suivre d'évolution particulière, mais globalement, elles sont décalées vers les hauts champs par rapport au système magnésien. Ce phénomène est caractéristique d'une augmentation des distorsions de la structure du feuillet.

L'épaule secondaire du site Al<sub>IV</sub> observé, entre 45 et 55 ppm, pour le système magnésien, n'apparaît pas aussi clairement dans ce cas.

Le rapport qualitatif Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub> diminue avec le taux de zinc, et globalement les valeurs sont inférieures à celles du système magnésien. La substitution tétraédrique semble donc être plus importante pour le système zinc. Mais, ce phénomène peut être lié à la perturbation du signal de RMN par l'augmentation des distorsions observées précédemment.

Référence	x	δ (ppm)		Rapport Al <sub>VI</sub> /Al <sub>IV</sub>
		Al <sub>VI</sub>	Al <sub>IV</sub>	
REM071	0,00	2,50	-	-
REM099	0,05	0,55	65,8	14,0
REM072	0,10	2,11	64,6	14,4
REM073	0,20	2,01	65,4	8,1
REM100	0,25	1,02	65,1	6,3
REM074	0,30	2,60	63,0	5,8
REM142	0,35	3,34	62,0	4,0
REM075	0,40	1,72	62,9	3,9
REM076	0,50	2,79	61,8	2,8
REM077	0,60	2,89	63,1	1,6
REM101	0,65	1,49	60,4	1,3
REM078	0,70	1,04	62,8	0,8
REM079	0,80	6,60	62,9	0,2
REM080	0,90	0,26	63,6	0,1

Tableau III-13 : Déplacements chimiques et rapports de l'aluminium en coordination octaédrique à l'aluminium en coordination tétraédrique des échantillons Zn (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

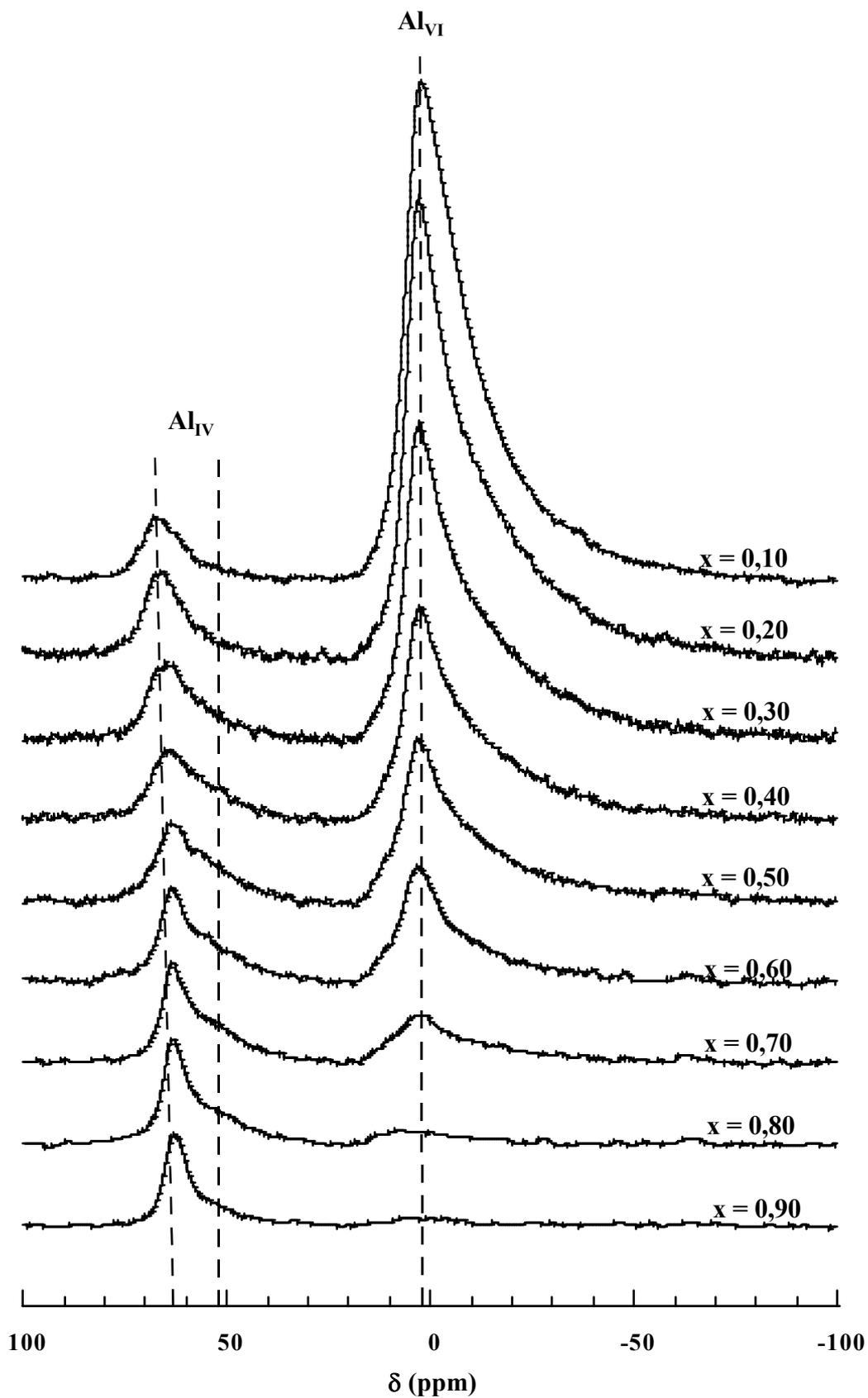


Figure III-27 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons Zn (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

#### 3.4.4. Conclusion

**Les techniques RMN MAS et 3Q-MAS appliquées à  $^{27}\text{Al}$  confirment l'existence de substitutions Al/Si en couche tétraédrique des matériaux synthétisés, mais aussi l'existence de distorsions de la charpente pouvant provenir d'une ségrégation des éléments dans la couche octaédrique.**

**L'utilisation de la RMN  $^{27}\text{Al}$  semble être délicate pour estimer la proportion des espèces octaédrique et tétraédrique d'un phyllosilicate**, comme cela a pu être observé par certains auteurs dans le cas d'argiles naturelles (Sanz et Serratosa 1984, Morris et al. 1990).

Cependant, **certaines** autres **études**, concernant la détermination de la proportion relative des deux espèces, **ont conduit à de bons résultats**, dans le cas d'argiles possédant moins de substitutions ou n'étant substituées que dans une seule couche (Goodman et Stucki 1984, Kinsey et al. 1985, Klopogge et al. 1994).

**Ainsi, le chapitre V sera, en partie, consacré au problème de la détermination quantitative de l'aluminium contenu dans les deux couches.**

### 3.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$

#### 3.5.1. Argiles naturelles

Les argiles naturelles contiennent fréquemment une très faible quantité de fluor : de quelques ppm dans la nontronite à environ 50000 ppm dans l'hectorite (Thomas 1977). Celles qui sont à notre disposition ne dérogent pas à la règle. De plus, la présence de fer perturbe considérablement le signal observé par RMN. Ainsi, seule la montmorillonite de Camp Berteaux a été étudiée pour le noyau de  $^{19}\text{F}$ . Le spectre de cette argile (Figure III-28) ne présente qu'une seule résonance à - 152,0 ppm, caractéristique d'un atome de fluor dans un environnement Mg-Al-□ (Huve 1992, Huve et al. 1992).

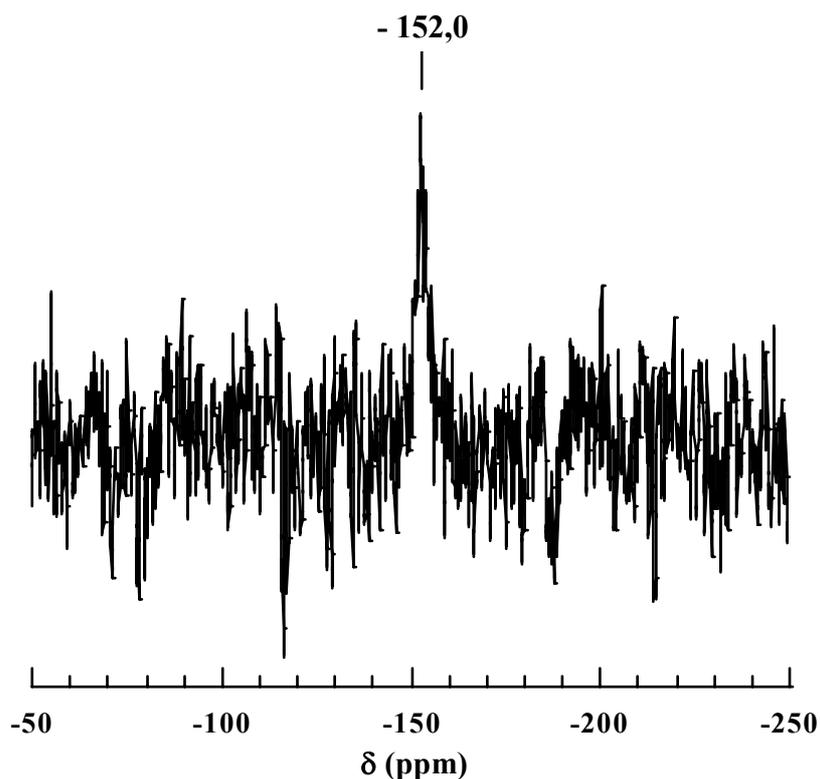
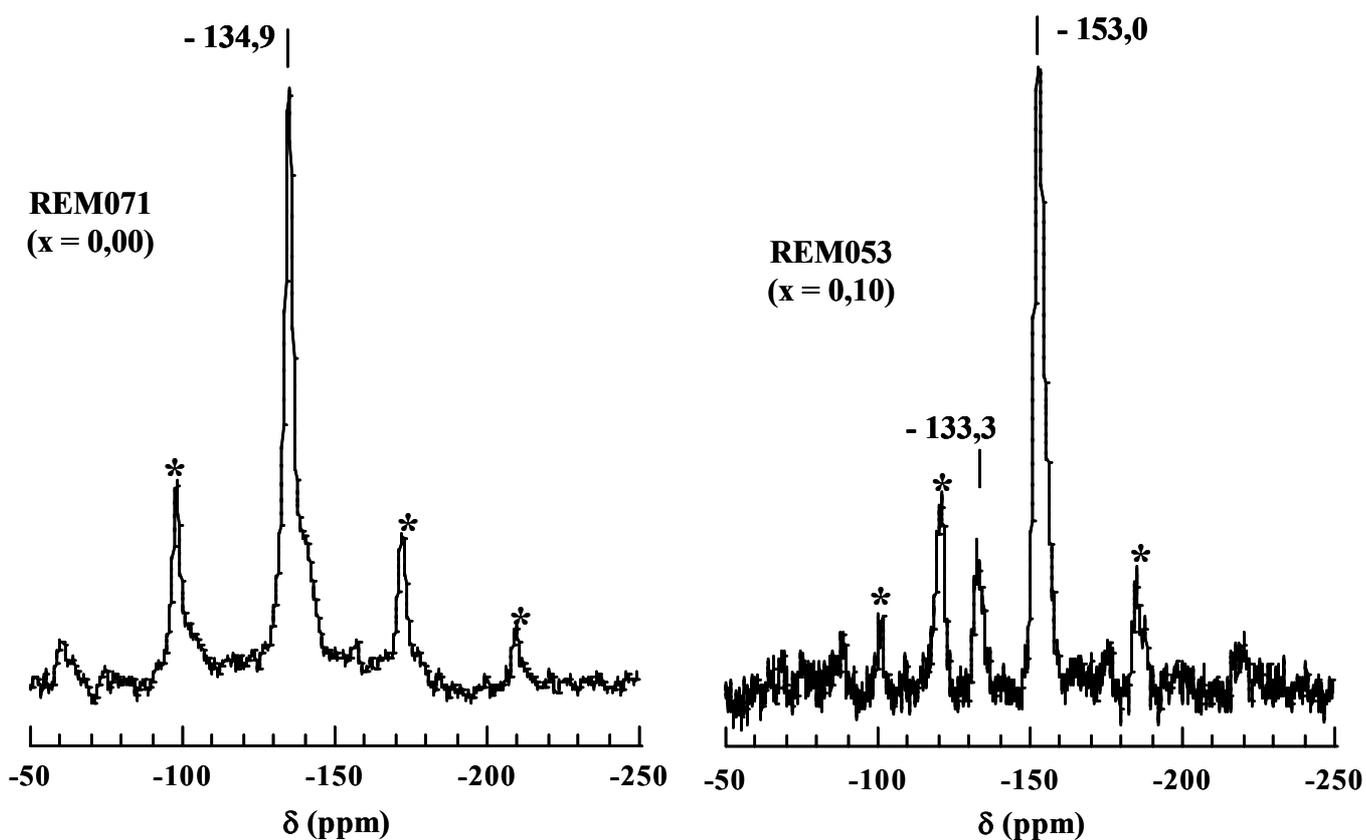


Figure III-28 : Spectre MAS  $^{19}\text{F}$  de la montmorillonite de Camp Berteaux (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

### 3.5.2. Système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Les spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des différents échantillons de cette série présentent les pics de résonance caractéristiques de différents environnements des atomes de fluor contenus dans le feuillet de l'argile (Figure III-29 et 30). Les valeurs de ces déplacements chimiques peuvent être calculées pour un environnement donné, car celles-ci sont fortement contrôlées par l'électronégativité des éléments contenus dans la couche octaédrique (Huve 1992, Huve et al. 1995, Lhommédé 1995).

Le signal vers - 133 ppm est attribué au site Al-Al-□ (Huve 1992, Huve et al. 1992). Il n'est observé que sur les spectres des échantillons pour lesquels x est compris entre 0,05 et 0,30 inclus (Tableau III-14). L'intensité du pic diminue avec l'augmentation du taux de magnésium (Figure III-29).



\* bandes de rotations

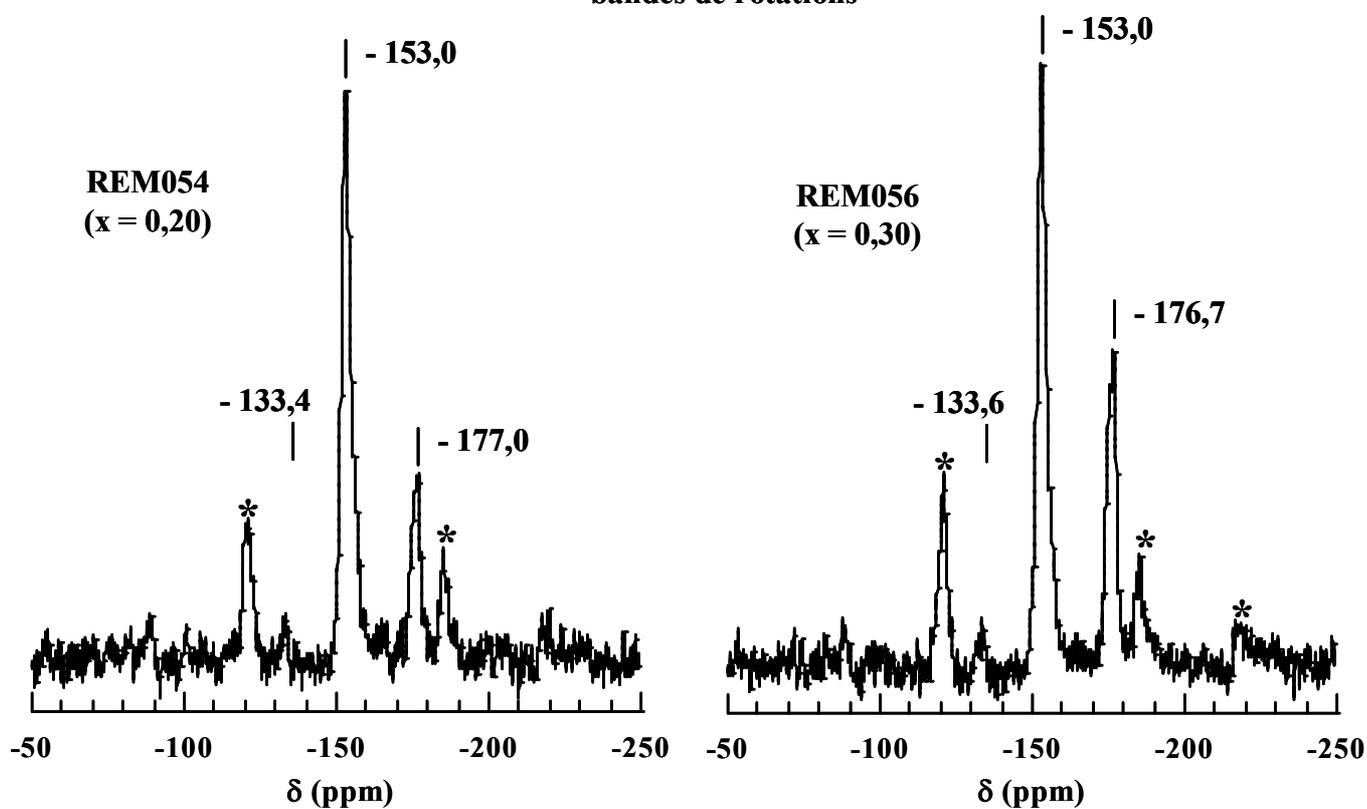


Figure III-29 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Mg  
(référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

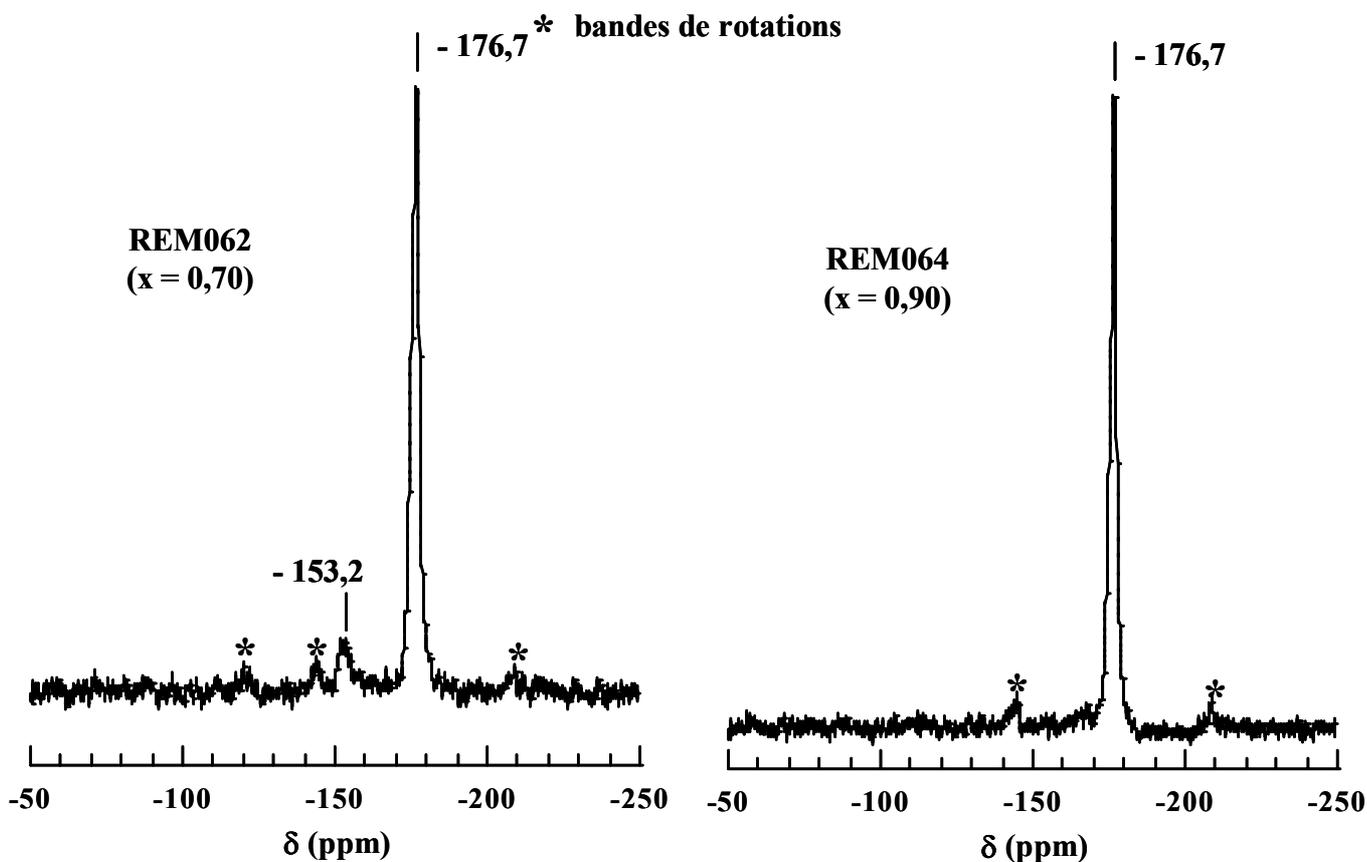
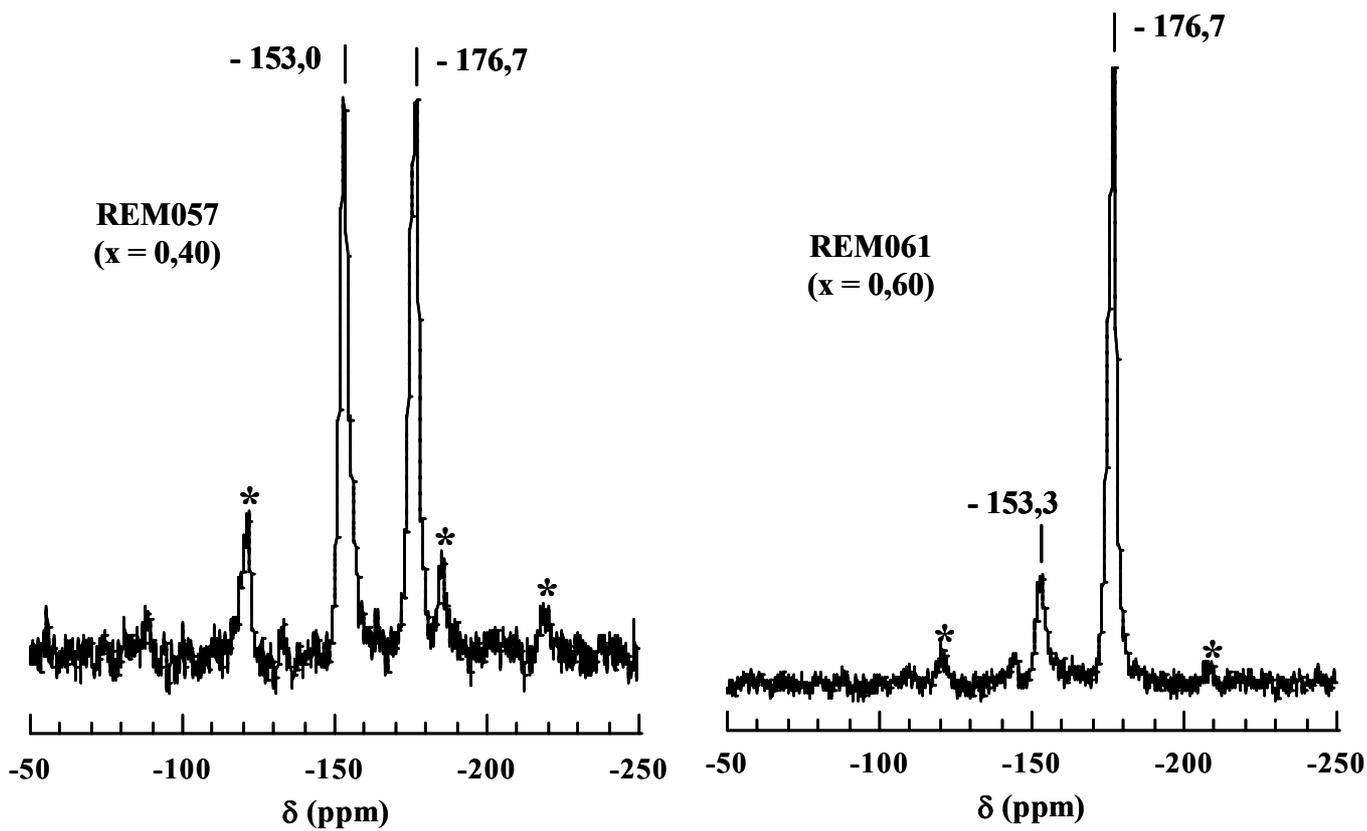


Figure III-30 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Mg  
(référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

Référence	x	$\delta$ (ppm)	Environnement
REM071	0,00	- 134,9 (épaulement)	Al-Al-□
REM141	0,05	- 134,1 - 152,4	Al-Al-□ Mg-Al-□
REM053	0,10	- 133,3 - 153,0	Al-Al-□ Mg-Al-□
REM054	0,20	- 133,4 - 153,0 - 177,0	Al-Al-□ Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM138	0,25	- 133,4 - 153,0 - 175,6	Al-Al-□ Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM056	0,30	- 133,6 - 153,0 - 176,7	Al-Al-□ Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM139	0,35	- 153,0 - 176,2	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM057	0,40	- 153,0 - 176,7	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM060	0,50	- 153,0 - 176,6	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM061	0,60	- 153,0 - 176,7	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM140	0,65	- 154,3 - 176,7	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM062	0,70	- 153,2 - 176,7	Mg-Al-□ Mg-Mg-Mg
REM063	0,80	- 176,7	Mg-Mg-Mg
REM064	0,90	- 176,7	Mg-Mg-Mg
REM065	1,00	- 176,7	Mg-Mg-Mg

Tableau III-14 : Déplacements chimiques des spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Mg et leur attribution aux différents environnements de la charpente minérale (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

Le signal vers - 153 ppm est attribué au site Mg-Al-□ (Huve 1992, Huve et al. 1992). Il apparaît sur les spectres des échantillons pour lesquels x est compris entre 0,05 et 0,70 inclus (Tableau III-12). Cependant l'intensité relative de ce signal tend à diminuer progressivement avec l'augmentation du taux de magnésium (Figures III-29 et III-30). Le magnésium est donc substitué à l'aluminium en couche octaédrique.

Le signal observé vers - 176 ppm est attribué au site Mg-Mg-Mg (Huve 1992, Huve et al. 1992) et apparaît sur les spectres des échantillons pour lesquels x est compris entre 0,20 et

1,00 inclus (Tableau III-14). L'intensité de ce signal augmente avec le taux de magnésium et celui-ci est le seul présent pour les échantillons dont  $x$  est supérieur ou égal à 0,80 (Figure III-30).

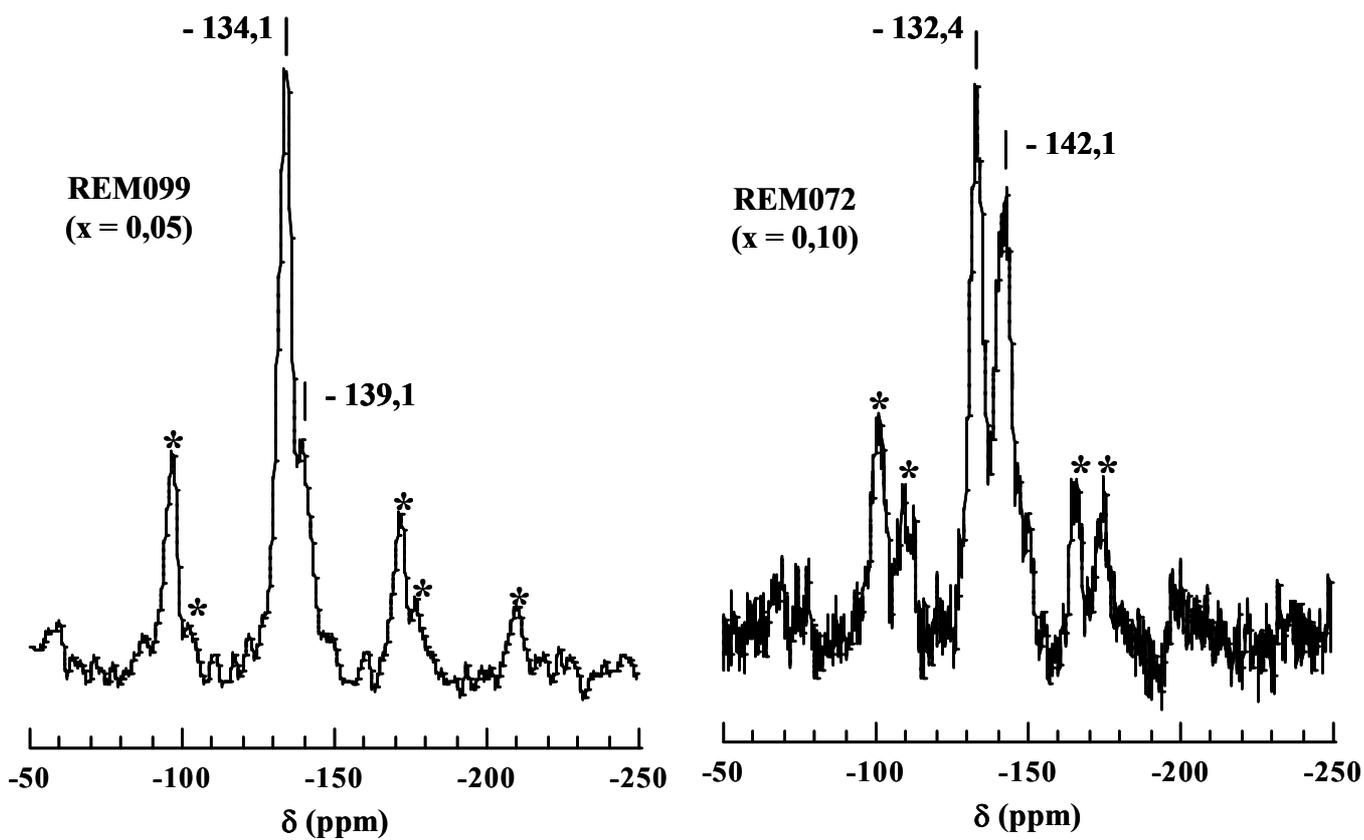
Une mesure du temps de relaxation  $T_1$  (§ 7.1.3., chap II, p. 36) a été effectuée pour l'échantillon REM057. La valeur de 6 s obtenue pour celui-ci est inférieure au temps de recyclage choisi (20s, § 7.3.3., chap. II, p. 39).

Ainsi, un caractère trioctaédrique apparaît, à partir de l'échantillon REM054 ( $x = 0,20$ ), avec le site Mg-Mg-Mg. L'augmentation progressive de ce caractère trioctaédrique s'accompagne de la diminution du caractère dioctaédrique avec la disparition progressive des sites de type Al-Al-□, puis Mg-Al-□. Cependant, Santaren et al. (1990) et Labouriau et al. (1995) ont montré que le fluor a une forte affinité pour le magnésium par rapport à l'aluminium. Ainsi, l'échantillon REM054, qui est globalement dioctaédrique par DRX, présente un caractère localement trioctaédrique par RMN  $^{19}\text{F}$  (Figure III-29). Ce caractère trioctaédrique local peut être expliqué par la ségrégation des éléments de la couche octaédrique.

### 3.5.3. Système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Les spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons du système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> présentent plusieurs pics de résonance caractéristiques de différents environnements d'atomes de fluor du phyllosilicate, mais les spectres possèdent aussi des signaux correspondant à des phases supplémentaires (Figures III-31 et 32).

Comme pour le système magnésien, le déplacement chimique correspondant au site Al-Al-□ (Huve 1992, Huve et al. 1992) est observé vers - 133 ppm. Celui-ci est visible pour les échantillons dont  $x$  est compris entre 0,05 et 0,65 inclus (Tableau III-15). Le signal diminue progressivement avec l'augmentation du taux théorique de zinc, pour être à peine perceptible sur le spectre de l'échantillon REM077 ( $x = 0,60$ ) (Figures III-31 et 32).



\* bandes de rotations

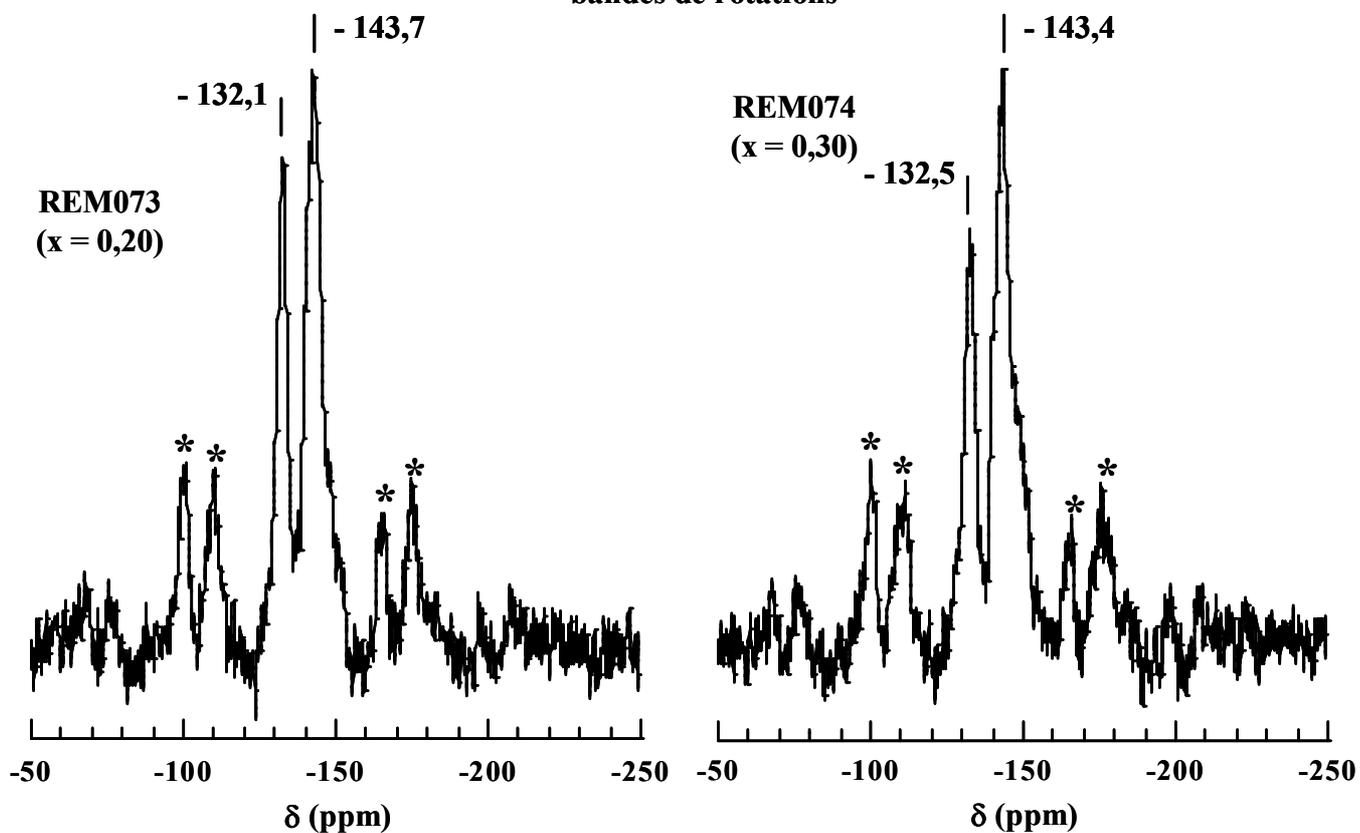


Figure III-31 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Zn  
(référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

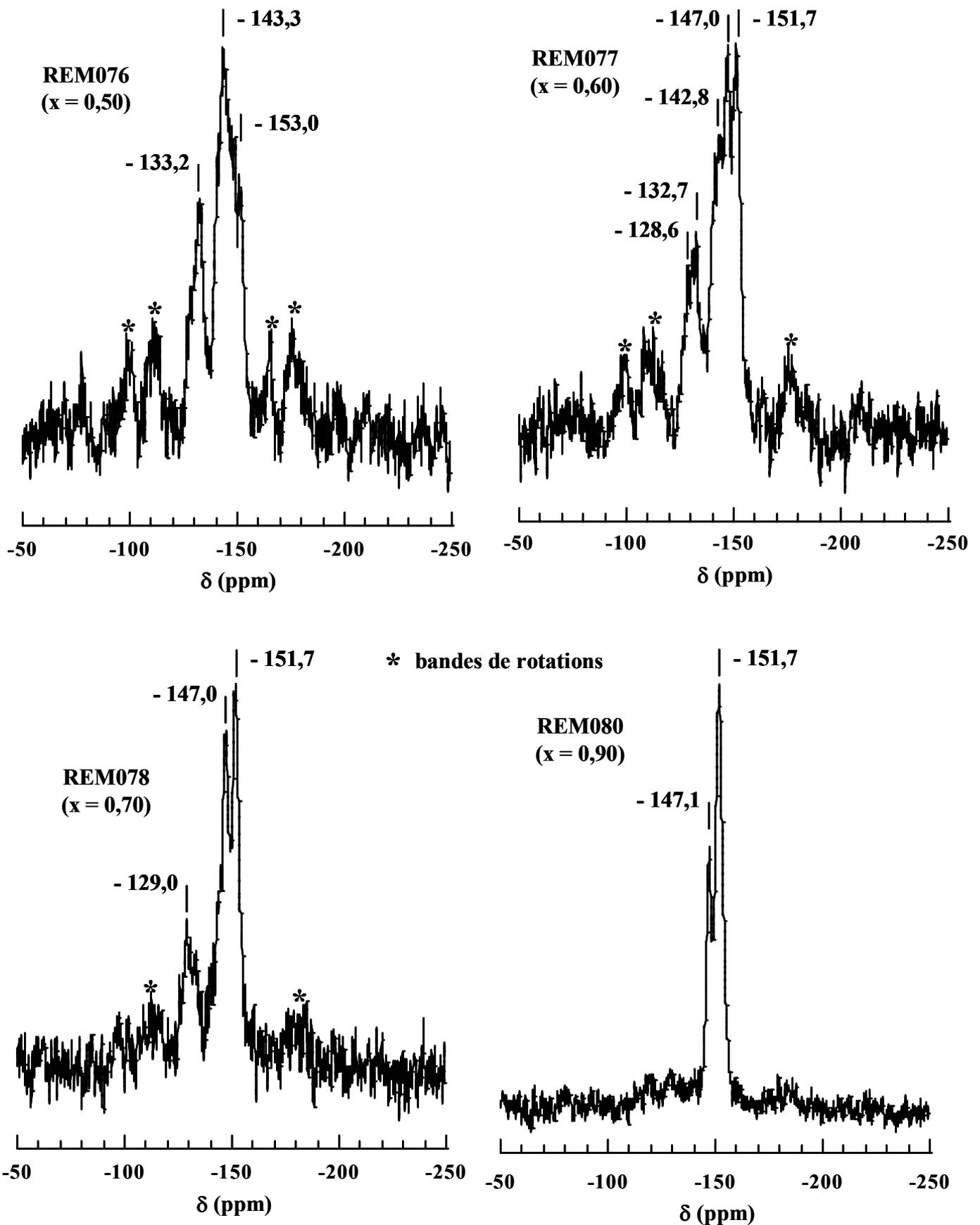


Figure III-32 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Zn (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

Référence	x	$\delta$ (ppm)	Environnement
REM071	0,00	- 134,9 (épaulement)	Al-Al-□
REM099	0,05	- 134,1 - 139,1	Al-Al-□ Zn-Al-□ ou Al-Al-□ ?
REM072	0,10	- 132,4 - 142,1	Al-Al-□ Zn-Al-□
REM073	0,20	- 132,1 - 143,7	Al-Al-□ Zn-Al-□
REM100	0,25	- 132,5 - 142,4	Al-Al-□ Zn-Al-□
REM074	0,30	- 132,5 - 143,4	Al-Al-□ Zn-Al-□
REM142	0,35	- 132,5 - 142,8	Al-Al-□ Zn-Al-□
REM075	0,40	- 132,5 - 143,8 (épaulement)	Al-Al-□ Zn-Al-□ et liaison Si-F
REM076	0,50	- 133,2 - 143,3 (épaulement)	Al-Al-□ Zn-Al-□ et liaison Si-F
REM077	0,60	- 128,6 - 132,7 - 142,8 - 147,0 - 151,7	sels de $[\text{SiF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$ , n = 0 à 2 Al-Al-□ Zn-Al-□ liaison Si-F Zn-Zn-Zn
REM101	0,65	- 131,3 - 132,5 - 146,1 (assez large) - 150,3	sels de $[\text{SiF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$ , n = 0 à 2 Al-Al-□ Zn-Al-□ et liaison Si-F Zn-Zn-Zn
REM078	0,70	- 129,0 - 147,0 - 151,7	sels de $[\text{SiF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$ , n = 0 à 2 liaison Si-F Zn-Zn-Zn
REM079	0,80	- 129,0 - 147,0 - 151,7	sels de $[\text{SiF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$ , n = 0 à 2 liaison Si-F Zn-Zn-Zn
REM080	0,90	- 147,1 - 151,7	liaison Si-F Zn-Zn-Zn

Tableau III-15 : Déplacements chimiques des spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons Zn et leur attribution aux différents environnements de la charpente minérale (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

Un pic de résonance est observé à un déplacement chimique de - 143 ppm sur les spectres des échantillons pour lesquels x varie entre 0,10 et 0,60 inclus (Tableau III-13). Ce signal correspond a des atomes de fluor dans un environnement Zn-Al-□ (Lhommédé 1995,

Lhommédé et al. 1996). Comme pour le signal précédent, l'intensité de celui-ci diminue progressivement avec l'augmentation du taux de zinc (Figures III-31 et 32).

Une bande de résonance est observée vers - 152 ppm sur les spectres des échantillons pour lesquels  $x$  est supérieur ou égal à 0,60. L'intensité de ce signal, caractéristique d'un environnement Zn-Zn-Zn, (Lhommédé 1995, Lhommédé et al. 1996) augmente avec la teneur en zinc.

Les déplacements chimiques cités précédemment sont attribués à différents environnements des atomes de fluor de la charpente du phyllosilicate. Mais, pour certains échantillons des signaux supplémentaires sont observés. Le premier, vers - 129 ppm, apparaît sur les spectres des échantillons pour lesquels  $x$  est compris entre 0,60 et 0,80 inclus. Ce signal correspond à des complexes de type  $[\text{SiF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$ , avec  $n$  variant de 0 à 2 (Marcuccilli-Hoffner 1993, Marcuccilli-Hoffner et al. 1993). La présence de ces complexes implique qu'une partie du silicium n'a pas été utilisée au cours de la cristallisation pour former le feuillet du phyllosilicate. Ce fait a déjà été observé précédemment par la mise en évidence de substitutions Al/Si en couche tétraédrique par RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Le second signal est observé à - 147 ppm et correspond à une liaison Si-F de surface où le fluor a remplacé le groupe hydroxyle d'un silanol (Marcuccilli-Hoffner 1993).

La sonde locale qu'est le noyau  $^{19}\text{F}$  montre un caractère triocatédrrique local lorsque le caractère triocatédrrique mis en évidence par DRX est déjà important. Contrairement au système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , les atomes de fluor ne se situent pas préférentiellement dans l'environnement des atomes de zinc.

#### 3.5.4. Conclusion

**La RMN du  $^{19}\text{F}$  confirme la présence de magnésium et de zinc dans la couche octaédrique du feuillet des phyllosilicates préparés, mais aussi la présence d'impuretés fluorées dans certains échantillons du système  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Contrairement au phyllosilicate(Zn) de type montmorillonite, une ségrégation des éléments octaédriques est mise en évidence pour les phyllosilicates(Mg).**

### **3. Conclusion**

Deux séries de phyllosilicates à taux de magnésium ou de zinc théoriques  $x$  variable ont été synthétisés en milieu acide et fluoré. Ces phyllosilicates ont été caractérisés par : DRX, TG-ATD et RMN afin d'identifier les phases présentes.

**Un phyllosilicate, quasiment pur, de type montmorillonite est obtenu pour un taux de magnésium  $0,10 \leq x \leq 0,25$  et le taux de zinc  $x = 0,10$ .** Pour un taux plus petit ou plus grand, un mélange de phases est mis en évidence. En outre, dans le cas du taux le plus grand, le caractère trioctaédrique apparaît et augmente progressivement aux dépens du caractère dioctaédrique, malgré le fait que la composition chimique du milieu réactionnel soit favorable au caractère dioctaédrique (Figure III-33, Tableau III-16). Une démixtion des éléments octaédriques se produit. **Une distorsion de la couche octaédrique du feuillet est mise en évidence par l'étude de la périodicité  $d_{060}$ . Cette déformation se répercute dans la couche tétraédrique qui doit s'y adapter.** Ce phénomène se traduit par une variation du paramètre  $b$  de la maille.

**La RMN de  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$  met en évidence une répartition de l'aluminium entre les couches octaédrique et tétraédrique, ainsi qu'une distorsion du feuillet.** Ceci est confirmé par l'utilisation de la technique 3Q-MAS. **Le passage du caractère dioctaédrique au caractère trioctaédrique, c'est à dire l'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique, est accompagnée d'une contrainte dans les deux couches du feuillet.** Lorsque le **taux de magnésium devient grand** et par suite le taux d'aluminium petit, **l'aluminium est plutôt situé en sites tétraédriques qu'en sites octaédriques.** En effet, l'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique entraîne une augmentation du paramètre  $b$  de la couche tétraédrique. Cette augmentation peut être à l'origine de l'intégration des cations  $\text{Al}^{3+}$  de rayon plus grand que les ions  $\text{Si}^{4+}$ .

Une étude par RMN  $^{27}\text{Al}$  dans des conditions quantitatives sera réalisée afin de déterminer la quantité d'aluminium contenu dans les deux couches du feuillet.

La RMN  $^{19}\text{F}$  détecte les caractères di- et trioctaédrique d'un phyllosilicate, mais à une échelle inférieure à celle de la DRX. Le caractère trioctaédrique est détecté à un taux de

substitution théorique  $x$  plus petit dans le cas du système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Ainsi, **cette technique montre l'existence probable d'une ségrégation des éléments de la couche octaédrique dès  $x = 0,10$  dans la cas des phyllosilicates(Mg)**. Ce fait peut expliquer les diverses déshydroxylations observées par TG-ATD et la contrainte, dans les deux couches du feuillet, mise en évidence par DRX et par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$ .

Une investigation par EXAFS au seuil K des éléments Zn, Mg, Al et Si sera effectuée sur certains échantillons afin d'étudier les éventuelles ségrégation et distorsion des deux couches du feuillet.

Les deux études complémentaires seront abordées dans le chapitre V, mais auparavant l'influence des paramètres clés sur la synthèse sera examinée dans le chapitre IV.

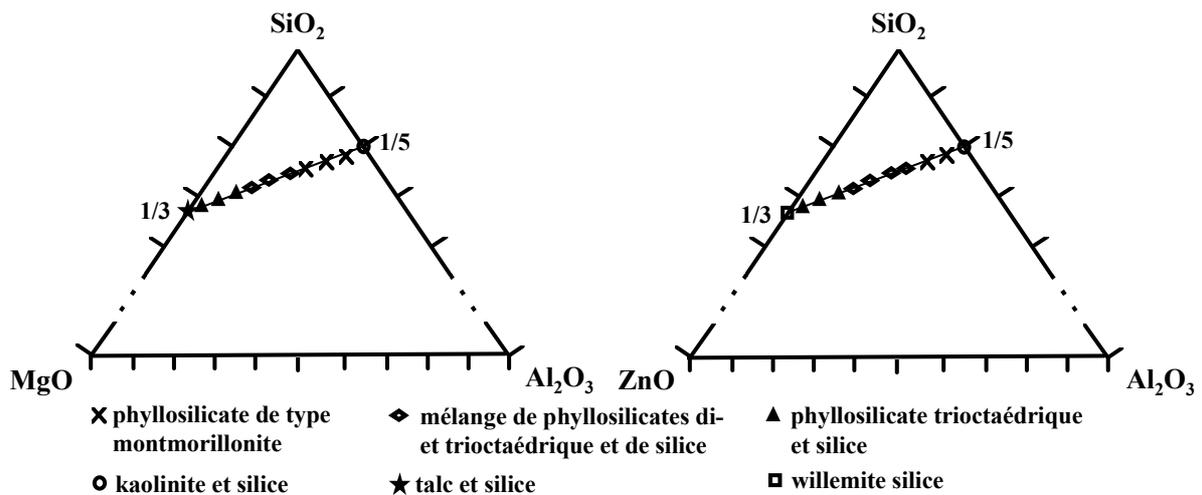


Figure III-33 : Phases présentes dans les différents échantillons.

x	Système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>		Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	
	Référence	Phases observées	Référence	Phases observées
0,00	REM071	kaolinite, silice amorphe	REM071	kaolinite, silice amorphe
0,05	REM141	kaolinite, smectite, silice amorphe	REM099	kaolinite, smectite, silice amorphe
0,10	REM053	montmorillonite, faible quantité de silice amorphe	REM072	montmorillonite, faible quantité de silice amorphe
0,20	REM054	montmorillonite, faible quantité de silice amorphe	REM073	montmorillonite, faible quantité de phyllosilicate trioctaédrique et de silice
0,25	REM138	montmorillonite, faible quantité de silice amorphe	REM100	phyllosilicates di- et trioctaédrique <sup>[a]</sup> , faible quantité de silice amorphe
0,30	REM056	phyllosilicates di- et trioctaédrique, faible quantité de silice amorphe	REM074	phyllosilicates di- et trioctaédrique <sup>[a]</sup> , faible quantité de silice amorphe
0,35	REM139	phyllosilicates di- et trioctaédrique, faible quantité de silice amorphe	REM142	phyllosilicates di- et trioctaédrique <sup>[a]</sup> , faible quantité de silice amorphe
0,40	REM057	phyllosilicates di- et trioctaédrique, faible quantité de silice amorphe	REM075	phyllosilicates di- et trioctaédrique <sup>[a]</sup> , faible quantité de silice amorphe
0,50	REM060	phyllosilicates di- et trioctaédrique, faible quantité de silice amorphe	REM076	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe
0,60	REM061	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe	REM077	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe, sels de complexes fluoro-silicatés
0,65	REM140	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe	REM101	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe, sels de complexes fluoro-silicatés
0,70	REM062	phyllosilicate trioctaédrique, silice amorphe	REM078	phyllosilicates tri- et dioctaédrique, silice amorphe, sels de complexes fluoro-silicatés
0,80	REM063	phyllosilicate trioctaédrique, silice amorphe	REM079	phyllosilicate trioctaédrique, silice amorphe, sels de complexes fluoro-silicatés
0,90	REM064	phyllosilicate trioctaédrique, talc, silice amorphe	REM080	phyllosilicate trioctaédrique, silice amorphe, talc
1,0	REM065	talc, silice amorphe	REM081	willemite, silice amorphe

<sup>[a]</sup> mélange de montmorillonite et de phyllosilicate

Tableau III-14 : Récapitulatif des phases présentes dans les différents échantillons.

## **Chapitre IV**

**Synthèse hydrothermale d'un  
phyllosilicate(Mg) de type  
montmorillonite : influence de  
divers paramètres clés**

## **1. Introduction**

Le présent chapitre est consacré à l'étude des paramètres clés influençant la synthèse du phyllosilicate de type montmorillonite dans le cas du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. En premier lieu, l'influence de la durée de la cristallisation sur la structure du feuillet du phyllosilicate est abordée. Sont également étudiés : le caractère acide-base et la quantité de fluor du mélange réactionnel, qui influent tous deux sur les espèces présentes en solution, et de ce fait sur la nature et la composition du matériau obtenu. Le cation de compensation va essentiellement influencer sur la nature du phyllosilicate cristallisé obtenu, mais aussi sur son état d'hydratation.

## **2. Durée de la cristallisation**

### **2.1. Synthèse hydrothermale**

L'étude de l'influence de la durée de la cristallisation a été réalisée à partir de mélanges réactionnels dont la composition a été calculée pour obtenir un matériau dont la formule par demi-maille est Na<sub>2x</sub>[Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>2x</sub>□]Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH<sub>1,8</sub>F<sub>0,2</sub>), 96H<sub>2</sub>O avec x = 0,10. La composition de l'hydrogel correspondant est la suivante :

1 SiO<sub>2</sub> : 0,225 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,05 MgO : 0,025 Na<sub>2</sub>O : 0,05 HF : 96 H<sub>2</sub>O

Ce mélange réactionnel correspond à celui utilisé pour la préparation de l'échantillon REM053 (chap. III). En effet, au moment de la réalisation de ces essais, la présence de kaolinite comme phase intermédiaire dans cet échantillon était soupçonnée.

La synthèse a été réalisée en autoclave à 220 °C, après une phase de mûrissement de 2 h à la température ambiante. La durée de la cristallisation est comprise entre 36 et 288 h. Les échantillons sont conservés dans un dessiccateur dans de l'air d'humidité relative P/P<sub>0</sub> = 0,80. Les différents essais réalisés sont répertoriés dans le tableau IV-1.

Référence	Durée de cristallisation (h)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>
REM115	36	5	4
REM116	72	5	4
REM117	144	5	3,5
REM118	288	5	3,5

Tableau IV-1 : Conditions opératoires de la synthèse des échantillons selon de la durée de cristallisation.

## 2.2. Diffraction des rayons X

Tous les diffractogrammes des échantillons (Figure IV-1) présentent les bandes de diffraction caractéristiques d'un phyllosilicate de type montmorillonite (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977).

Le diffractogramme de l'échantillon REM115 (36h) possède des pics supplémentaires correspondant à la kaolinite (Goodyear et Duffin 1961) et qui ont été indexés à l'aide de la base de données ICDD (§ 3.3., chap. II, p. 31 ).

La périodicité  $d_{001}$  des échantillons REM115, 116 (72h), 117 (144h) et 118 (288h) (Tableau IV-2), correspond à celles relevées dans la littérature pour des montmorillonites (Watanabe et al. 1988, Yamada et al. 1994, Boek et al. 1995). La valeur plus petite observée pour l'échantillon REM115 est liée au fait qu'il s'agit d'un mélange.

Référence	$d_{001}$ (Å)	
	Air ambiant	P/P <sub>0</sub> = 0,80
REM115	13,7	13,7
REM116	14,9	16,3
REM117	14,3	16,0
REM118	13,0	15,9

Tableau IV-2 : Périodicité  $d_{001}$  des échantillons placés dans l'air ambiant et dans l'air d'humidité relative P/P<sub>0</sub> = 0,80.

La raie  $d_{001}$  n'est pas très bien définie, il semblerait en effet que sa largeur à mi-hauteur est d'autant plus grande que la durée de cristallisation est plus longue. La compensation cationique et l'état d'hydratation n'étant pas forcément les mêmes d'un échantillon à l'autre, cette mauvaise résolution de la réflexion basale ne peut être définitivement interprétée.

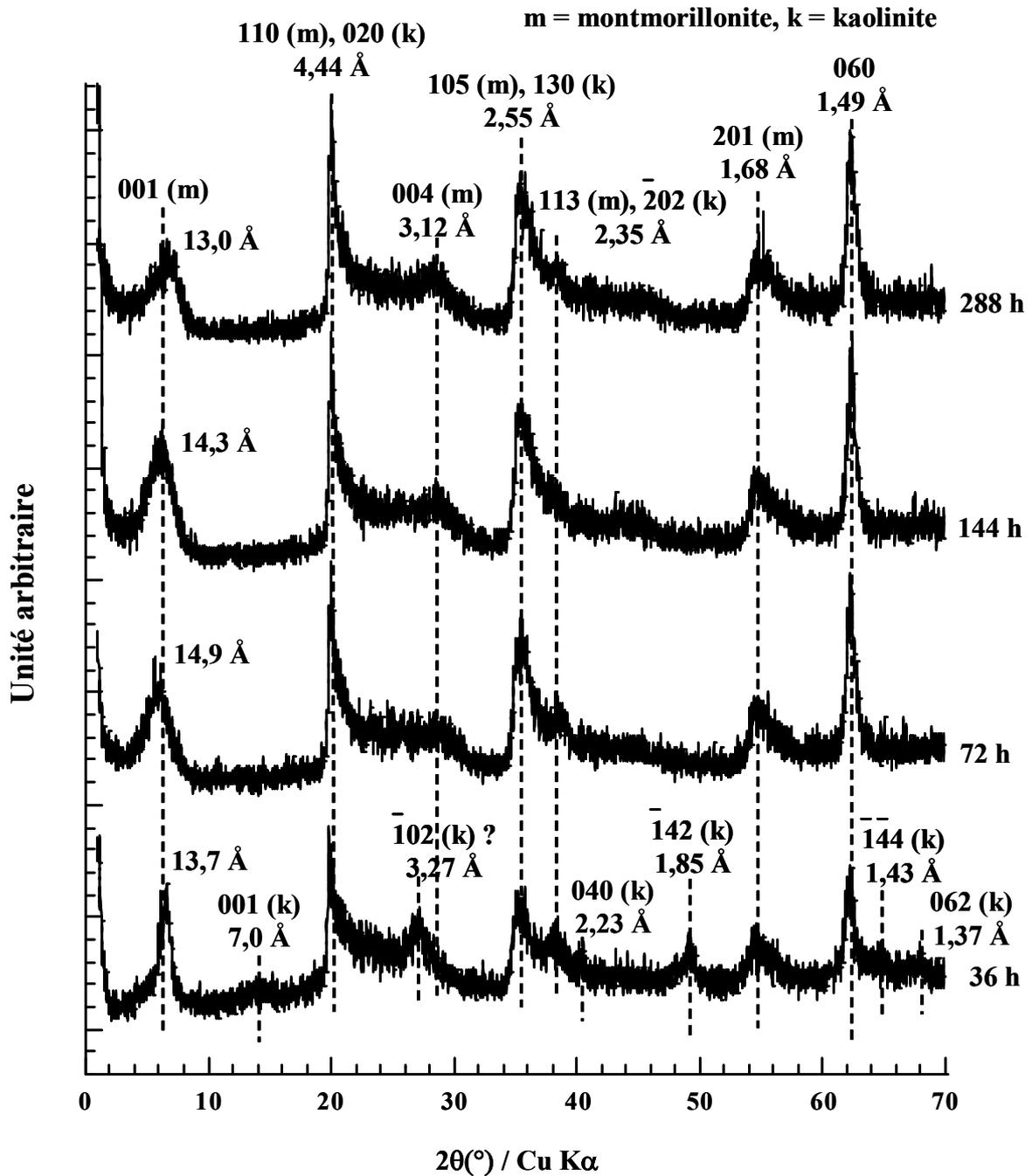


Figure IV-1 : Diffractogrammes des échantillons bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800.

### 2.3. Analyses thermiques

Les échantillons ont été caractérisés par analyses thermiques ( $P/P_0 = 0,80$ ). Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) de chaque

échantillon sont représentées sur la figure IV-2 et les différents phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau IV-3.

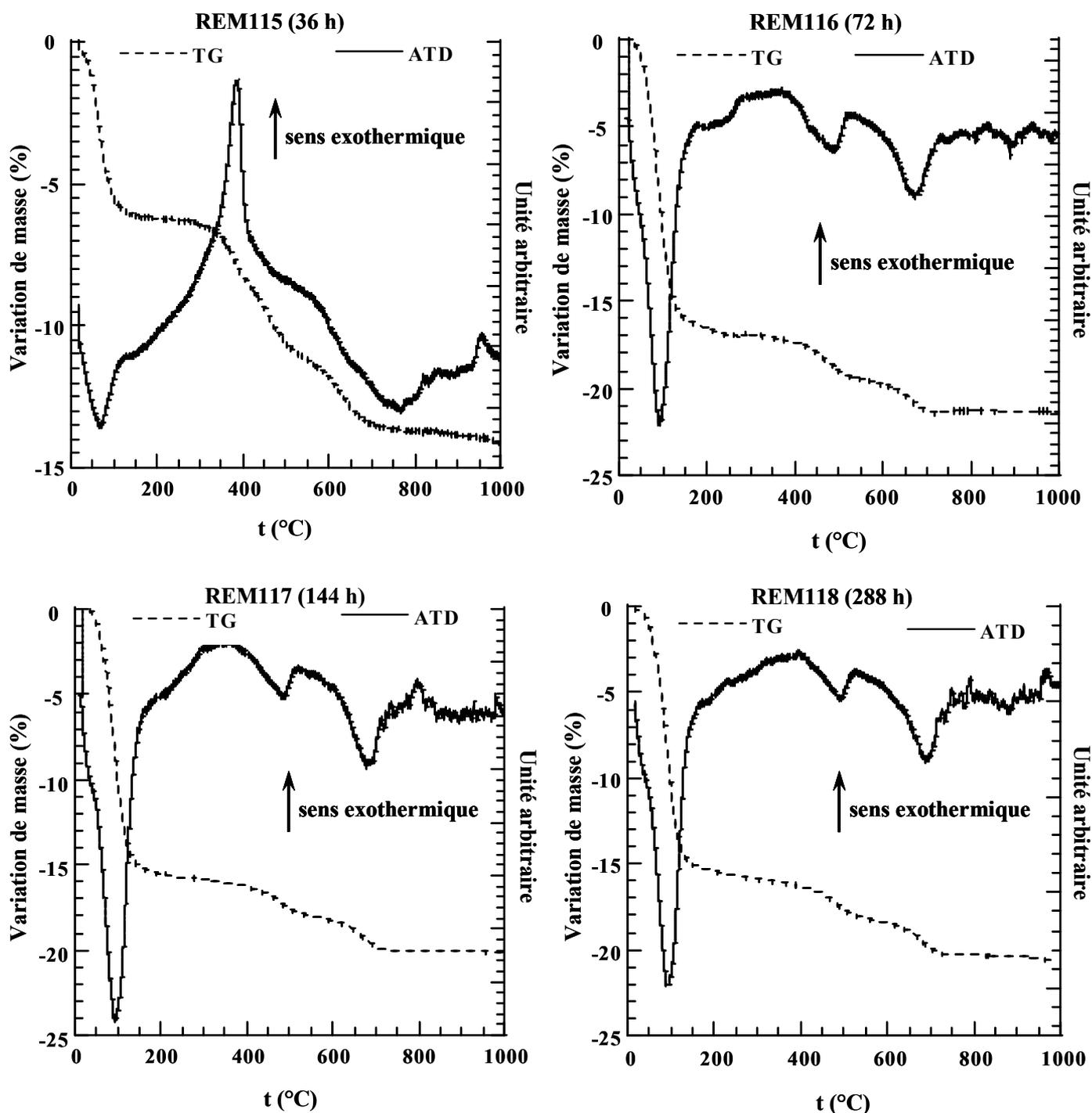


Figure IV-2 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique des échantillons REM115 (36 h), REM116 (72 h), REM117 (144 h) et REM118 (288 h)

L'échantillon REM115 (36h) présente une faible déshydratation, s'expliquant par la présence de kaolinite. Un fort exotherme est observé vers 390 °C, couplé à une perte de masse. Ce phénomène, déjà observé pour certains échantillons du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dans le chapitre III (§ 3.2.2., chap. III, p 81-86), a été attribué à la présence de matière organique provenant d'une pollution du milieu de synthèse. Une déshydroxylation est observée à 640 °C, correspondant à celle d'une montmorillonite naturelle (Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998). De plus, un faible exotherme, observé vers 960 °C, est attribué à la présence de kaolinite (Caillère et al. 1982, Suraj et al. 1997).

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
REM115	90	5,0	déshydratation	390	4,6	non attribué transition de phase
	640	1,7	déshydroxylation	960	-	
REM116	90	17,0	déshydratation			
	460	2,6	déshydroxylation			
	670	1,8	déshydroxylation			
REM117	90	15,8	déshydratation			
	480	2,2	déshydroxylation			
	680	1,9	déshydroxylation			
REM118	90	15,9	déshydratation			
	480	2,5	déshydroxylation			
	690	1,9	déshydroxylation			

Tableau IV-3 : Résultats de l'étude par analyses thermiques des échantillons préparés selon la durée de cristallisation.

Les échantillons REM116 (72h), 117 (144h) et 118 (288h) présentent tous une déshydroxylation entre 660 et 700 °C, caractéristique d'une montmorillonite. Une seconde déshydroxylation est observée vers 460 - 480 °C correspondant à des groupes hydroxyle de structure placés dans un environnement différent. Un tel phénomène a été observé par Frost et al. (2000) pour une montmorillonite naturelle. Ils ont associés ces groupes hydroxyle à du fer présent dans la couche octaédrique. L'existence de ces deux environnements est indicateur d'un certain désordre structural.

L'hydratation des échantillons REM116, 117 et 118 est équivalente à celle de l'échantillon REM053 (16,2 %) (§ 3.2.2., chap. III, p. 85), identifié comme étant un phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite.

## 2.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$

Les quatre échantillons ont été étudiés par RMN  $^{29}\text{Si}$ , en utilisant la technique MAS. Les spectres possèdent tous trois composantes vers - 88, - 93 et - 110 ppm correspondant respectivement aux environnements Si(1Al) et Si(0Al) et à la présence de silice amorphe. Les spectres des échantillons REM115 (36h) et 116 (72h), ainsi que leur déconvolution, sont représentés sur la figure IV-3. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont résumés dans le tableau IV-4.

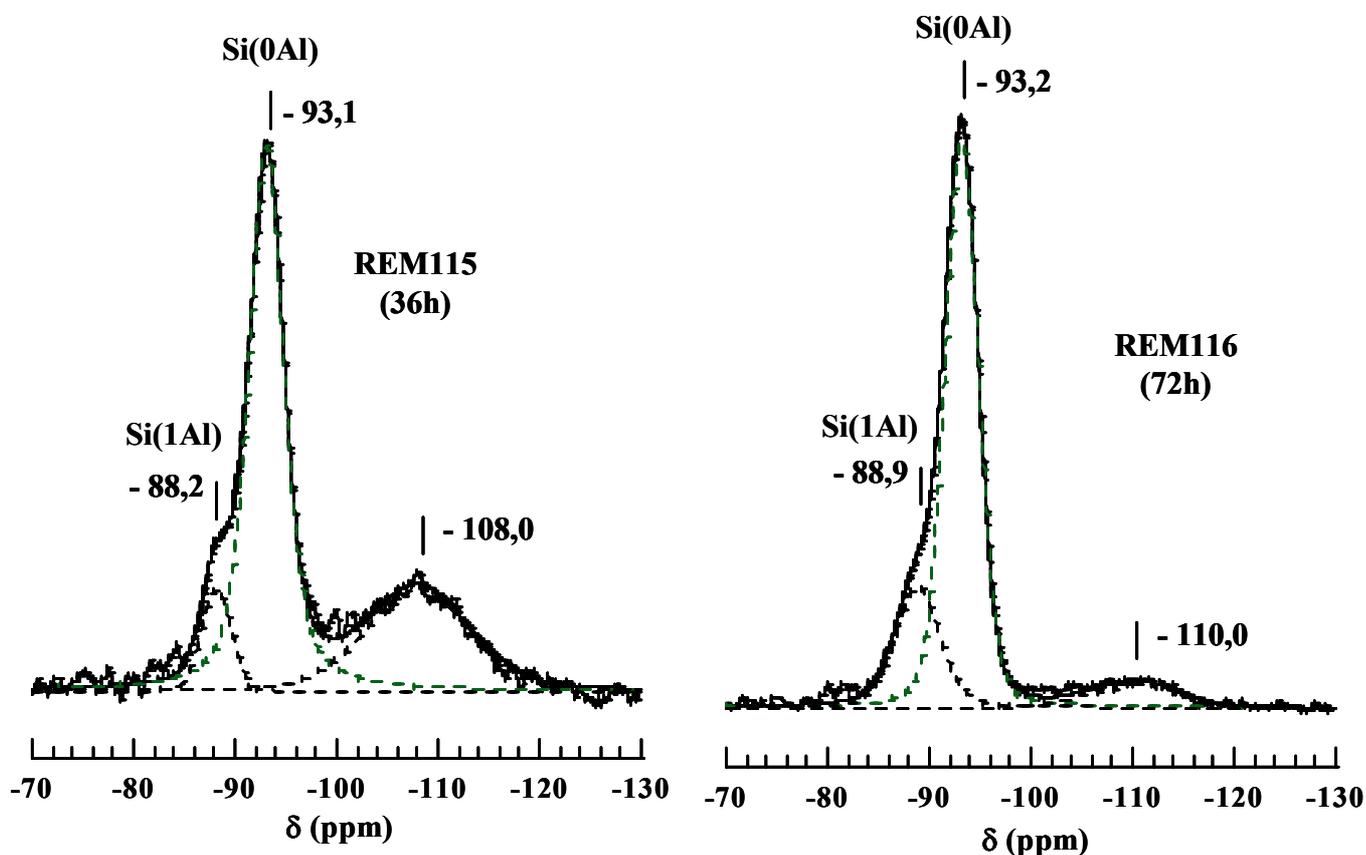


Figure IV-3 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  des échantillons REM115 (36 h) et REM116 (72 h) et déconvolution (référence tétraméthylsilane - TMS).

L'échantillon REM115 contient une importante quantité de silice amorphe indiquant une cristallisation incomplète à ce stade (36 h).

Les déplacements chimiques des sites Si(0Al) et Si(1Al) sont sensiblement les mêmes pour les quatre échantillons. La proportion relative des différentes composantes est comprise entre 3,0 et 3,5 pour les échantillons contenant le moins de silice. Cependant comme pour le chapitre précédent (§ 3.3.4., chap. III, p. 102), l'utilisation classique de la RMN  $^{29}\text{Si}$  ne permet pas de quantifier la substitution tétraédrique de ces argiles (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Kloprogge et al. 1994, Gates et al. 2000).

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	
REM115	- 93,1	62	244	- 88,2	8	209	- 108,0	30	7,6
REM116	- 93,2	72	233	- 88,9	20	304	- 110,0	8	3,5
REM117	- 93,3	71	212	- 89,2	24	346	- 109,6	5	3,0
REM118	- 93,3	72	209	- 89,5	21	358	- 110,4	7	3,4

Tableau IV-4 : Déplacements chimiques, surface de pic, largeur à mi-hauteur et rapport Si(0Al)/Si(1Al) (référence tétraméthylsilane - TMS).

## 2.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$

L'étude des échantillons par RMN  $^{27}\text{Al}$  (MAS) fait apparaître des sites aluminium octaédrique ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) et tétraédrique ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ) (Figure IV-4), confirmant l'existence des substitutions Al/Si en couche tétraédrique (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990, Drachman et al. 1997).

Les déplacements chimiques des deux sites n'évoluent pas de manière significative avec la durée de la cristallisation (Tableau IV-5). Seul un dédoublement du signal  $\text{Al}_{\text{IV}}$  est observé pour l'échantillon REM115 (36h). Celui-ci correspond à l'existence de deux environnements  $\text{Al}_{\text{IV}}$ .

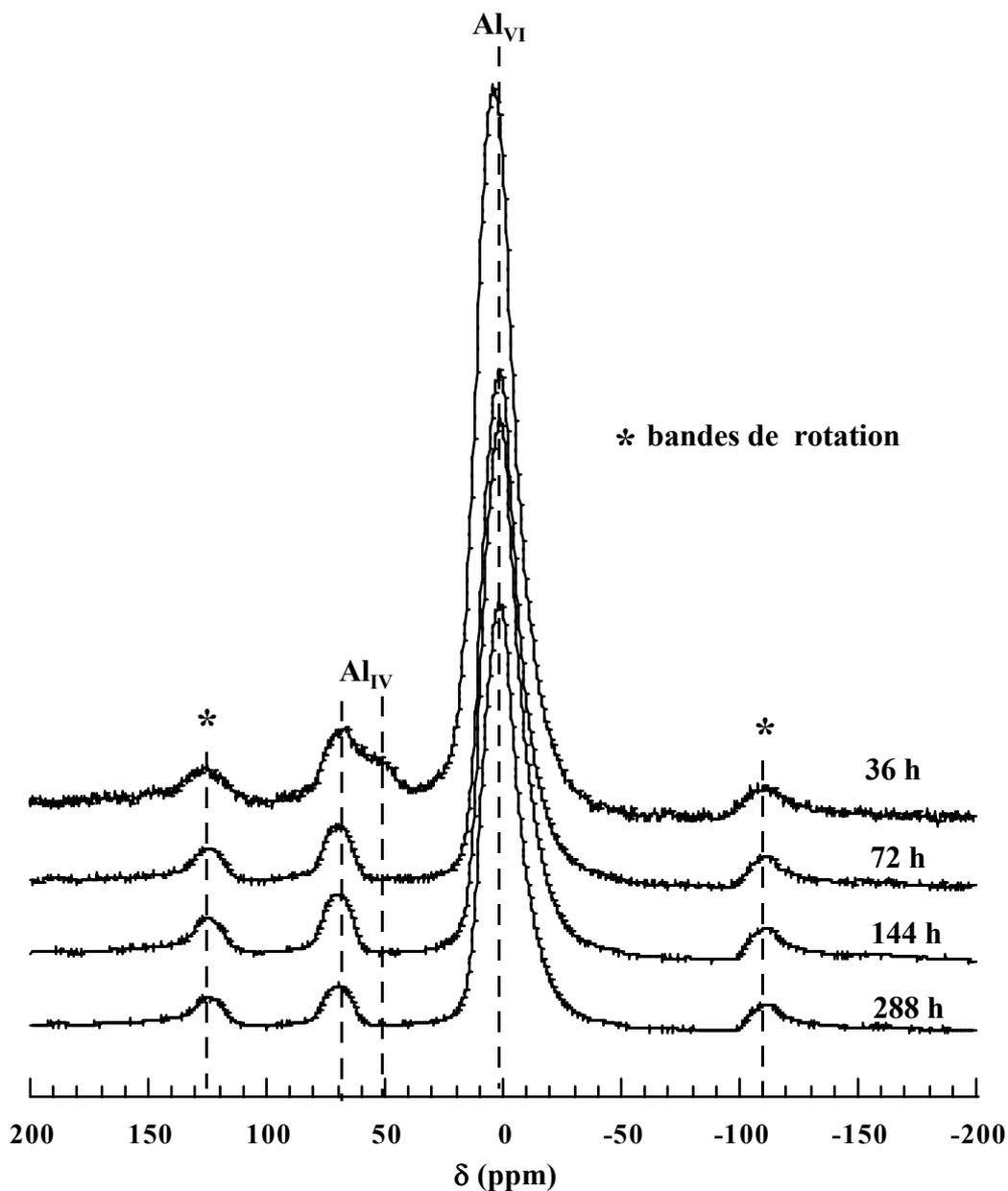


Figure IV-4 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons REM115 (36 h), REM116 (72 h), REM117 (114 h) et REM118 (288 h) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Référence	$\delta$ (ppm)		$\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$
	$\text{Al}_{\text{VI}}$	$\text{Al}_{\text{IV}}$	
REM115	3,2	51,6 et 66,1	9,9
REM116	1,6	69,1	12,3
REM117	1,3	68,7	12,3
REM118	1,3	69,1	14,7

Tableau IV-5 : Déplacements chimiques et rapports  $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$  (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Les valeurs du rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$  calculées pour les échantillons REM116 (72h) et 117 (144h) sont équivalentes à celle obtenue pour l'échantillon REM053 (72h,  $Al_{VI}/Al_{IV} = 12,5$ , § 3.4.2., chap. III, p. 106). La valeur du rapport semble augmenter pour l'échantillon REM118 (288h).

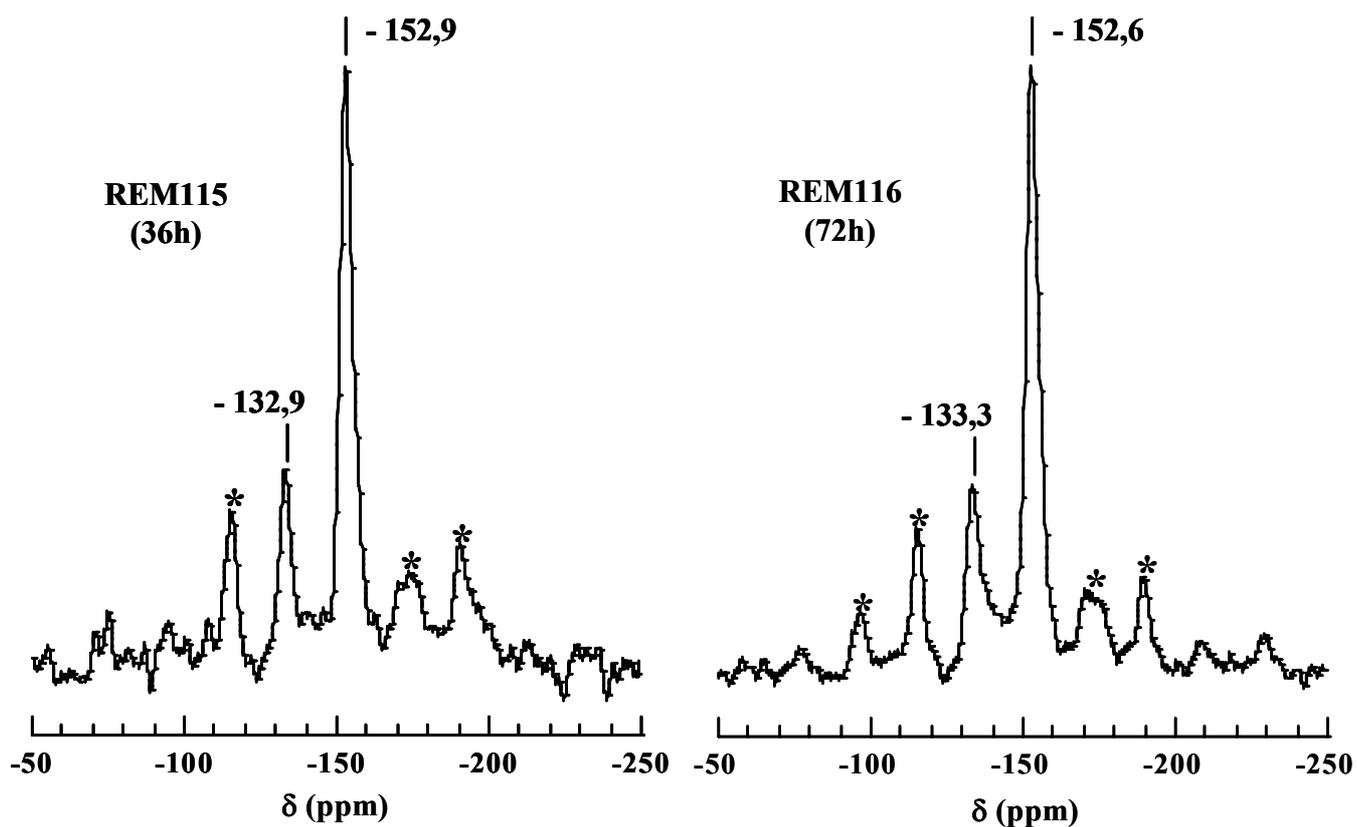
Ainsi, la RMN  $^{27}Al$  permet d'estimer la répartition de l'aluminium entre les différentes couches du feuillet.

## 2.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}F$

Les spectres MAS  $^{19}F$  des quatre échantillons possèdent tous les déplacements chimiques vers - 132 et - 152 ppm correspondant respectivement aux environnements Al-Al-□ et Mg-Al-□ (Figure IV-5), tout comme l'échantillon REM053 (§ 3.5.2., chap. III, p. 111-115) (Huve 1992, Huve et al. 1992). Ces deux signaux, dont l'intensité n'évolue pas de manière significative d'un échantillon à l'autre, sont caractéristiques de la nature dioctaédrique des échantillons.

## 2.7. Conclusion

**L'obtention d'un phyllosilicate de type montmorillonite suffisamment cristallisé, dans ces conditions de synthèse et pour un mélange réactionnel correspondant à  $x = 0,10$ , nécessite 72 h de cristallisation. De plus, la cristallisation du phyllosilicate passe par une phase intermédiaire de type kaolinite, observée après 36 h de synthèse. La diffraction des rayons X et les analyses thermiques montrent que les échantillons possèdent tous un certain désordre structural, qui peut être à l'origine de la difficulté de déterminer le nombre de substitutions Al/Si en couche tétraédrique par RMN  $^{29}Si$ . En revanche, la bonne reproductibilité du rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$ , observée par RMN  $^{27}Al$  semble indiquer que cette technique est appropriée pour quantifier la répartition de l'aluminium dans les différentes couches du feuillet.**



\* bandes de rotations

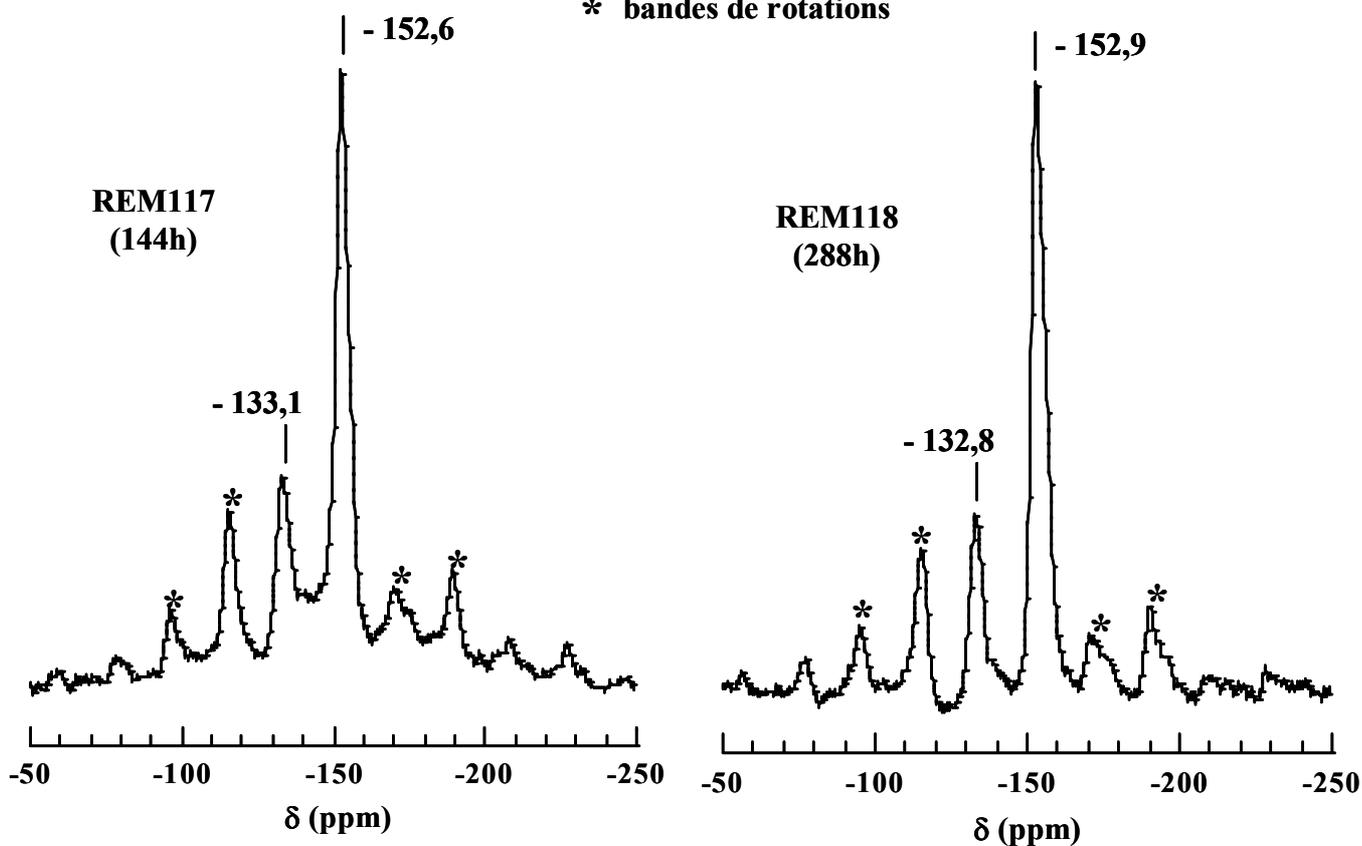


Figure IV-5 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons REM115 (36 h), REM116 (72 h), REM117 (114 h) et REM118 (288 h) (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

### **3. pH initial du mélange réactionnel**

#### **3.1. Synthèse hydrothermale**

Le pH du milieu de synthèse est l'un des paramètres les plus importants pour la cristallisation d'un phyllosilicate. L'étude de son influence a été réalisée en utilisant des mélanges réactionnels dont la composition a été calculée en se basant sur la formule de demi-maille :



La composition de l'hydrogel correspondant est la suivante :

1 SiO<sub>2</sub> : 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,1 MgO : 0,05 Na<sub>2</sub>O : (a NaF + b HF) : 96 H<sub>2</sub>O, avec a + b = 0,05

Cette composition est choisie, pour obtenir des échantillons avec un maximum de substitutions octaédriques, tout en conservant le caractère dioctaédrique global.

Les synthèses sont réalisées en autoclave durant 72 h à 220 °C, après une phase de mûrissement de 2 h.

Différentes sources de réactifs ont été utilisées afin d'échelonner les valeurs de pH<sub>i</sub> entre 3 et 14. Les sources employées pour chaque synthèse et les valeurs de pH correspondantes sont indiqués dans la tableau IV-6. La source de silicium est la silice Aérosil (SiO<sub>2</sub>) pour tous les échantillons.

Des mélanges de nitrates et d'acétates ont été utilisés pour obtenir les valeurs de pH<sub>i</sub> les plus petites, des mélanges d'hydroxydes pour les valeurs les plus grandes et d'acétates pour les valeurs intermédiaires (Tableau V-6). L'acide fluorhydrique a été employé comme source de fluor pour les valeurs de pH<sub>i</sub> inférieure à 7 et le fluorure de sodium pour les valeurs supérieures. Plusieurs essais de mélange ont été nécessaires pour obtenir les valeurs choisies de pH<sub>i</sub>. Un excès d'hydroxyde de sodium, impliquant un excès de sodium dans le mélange réactionnel, a dû être employé pour atteindre les valeurs du pH<sub>i</sub> les plus grandes (pH<sub>i</sub> = 12,0 et 14,0) : échantillons REM130A et REM125. La composition de l'hydrogel pour ces deux échantillons est :

1 SiO<sub>2</sub> : 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,1 MgO : 0,15 Na<sub>2</sub>O : 0,05 NaF : 96 H<sub>2</sub>O pour REM130A,

1 SiO<sub>2</sub> : 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,1 MgO : 0,275 Na<sub>2</sub>O : 0,05 NaF : 96 H<sub>2</sub>O pour REM125.

Une pâte blanche très humide a été recueillie à l'issue de la cristallisation, sauf pour les échantillons REM130A et REM125. Dans ces cas, le produit était déposé sur les parois de la chemise en téflon, quelques particules étant en suspension dans le liquide limpide.

L'échantillon REM054 ( $\text{pH}_i = 5,5$ ) a déjà été caractérisé (chap. III).

Référence	Al	Mg	Na	F	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$
REM120	Nitrate d'aluminium	Acétate de magnésium	Nitrate de sodium	Acide fluorhydrique	3,0	0 - 1
REM131	Nitrate d'aluminium	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Acide fluorhydrique	3,5	1,0
REM130	Acétate d'aluminium	Acétate de magnésium	Nitrate de sodium	Acide fluorhydrique	4,5	3,0
REM126	Acétate d'aluminium	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Acide fluorhydrique	5,0	3,5
REM054	Alumine	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Acide fluorhydrique	5,5	4,0
REM127	Alumine	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Fluorure de sodium	7,0	4,0
REM128	Alumine	Acétate de magnésium	Hydroxyde de sodium	Fluorure de sodium	8,5	4,0
REM129	Alumine	Hydroxyde de magnésium	Hydroxyde de sodium	Fluorure de sodium	9,5	6,0
REM119	Hydroxyde d'aluminium	Hydroxyde de magnésium	Hydroxyde de sodium	Fluorure de sodium	10,5	6,5
REM130A	Hydroxyde d'aluminium	Hydroxyde de magnésium	Hydroxyde de sodium	Fluorure de sodium	12,0	10,5
REM125	Hydroxyde d'aluminium	Hydroxyde de magnésium	Hydroxyde de sodium	Fluorure de sodium	14,0	11,5

Tableau IV-6 : Sources des éléments utilisés pour la synthèse des échantillons selon le pH du milieu réactionnel.

### 3.2. Diffraction des rayons X

La série d'échantillons a été préalablement étudiée par DRX pour identifier les phases présentes (Figure IV-6).

Les diffractogrammes des échantillons REM120 ( $\text{pH}_i = 3,0$ ) et 131 ( $\text{pH}_i = 3,5$ ) présentent une très large bande située entre 18 et 30° 2 $\theta$ , caractéristique de la présence de silice amorphe. De la pseudo-boehmite est également obtenue (Winchel 1951).



Le diffractogramme de l'échantillon REM130 ( $\text{pH}_i = 4,5$ ) présente les raies de diffraction caractéristiques de la montmorillonite (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977). Des pics de faible intensité correspondant à la kaolinite sont également observés (Goodyear et Duffin 1961).

Les diffractogrammes des échantillons REM126 ( $\text{pH}_i = 5,0$ ), 127 ( $\text{pH}_i = 7,0$ ) et 128 ( $\text{pH}_i = 8,5$ ) présentent les pics caractéristiques de la montmorillonite et aussi certains correspondant à la pseudo-boehmite déjà observée dans les échantillons REM120 et 131.

Les raies du diffractogramme de l'échantillon REM129 ( $\text{pH}_i = 9,5$ ) sont attribuées pour les plus intenses à des phyllosilicates di- et trioctaédriques. En effet, la raie 060 est dédoublée, et possède deux composantes à 1,49 Å pour la plus intense (caractère dioctaédrique) et à 1,52 Å pour la plus faible (caractère trioctaédrique). La présence de pseudo-boehmite est également observée ici.

L'échantillon REM119 ( $\text{pH}_i = 10,5$ ) est identifié comme étant un mélange de boehmite (Reichert et Yost 1946, Christoph et al. 1979) et de phase amorphe. L'échantillon REM130A ( $\text{pH}_i = 12,0$ ) est constitué majoritairement d'un mélange de boehmite, de phase amorphe et de gismondine (zéolithe de type GIS, Hakansson 1990).

Enfin l'échantillon REM125 ( $\text{pH}_i = 14,0$ ) contient majoritairement de l'analcime (zéolithe de type ANA, Aumento 1967, Sanc 1990).

La périodicité  $d_{001}$  d'une fraction des échantillons REM130, 126 et 127 mise au contact d'éthylène glycol est égale respectivement à 17,4, 17,3 et 17,2 Å. Cette périodicité est caractéristique du gonflement de la montmorillonite par l'éthylène glycol (Kunze 1954, Harward et al. 1965 et 1969, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

Les échantillons dont la phase majoritaire est un phyllosilicate seront seuls étudiés par analyses thermiques et RMN.

### 3.3. Analyses thermiques

Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) de chaque échantillon sont représentées sur la figure IV-7 et les différents phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau IV-6.

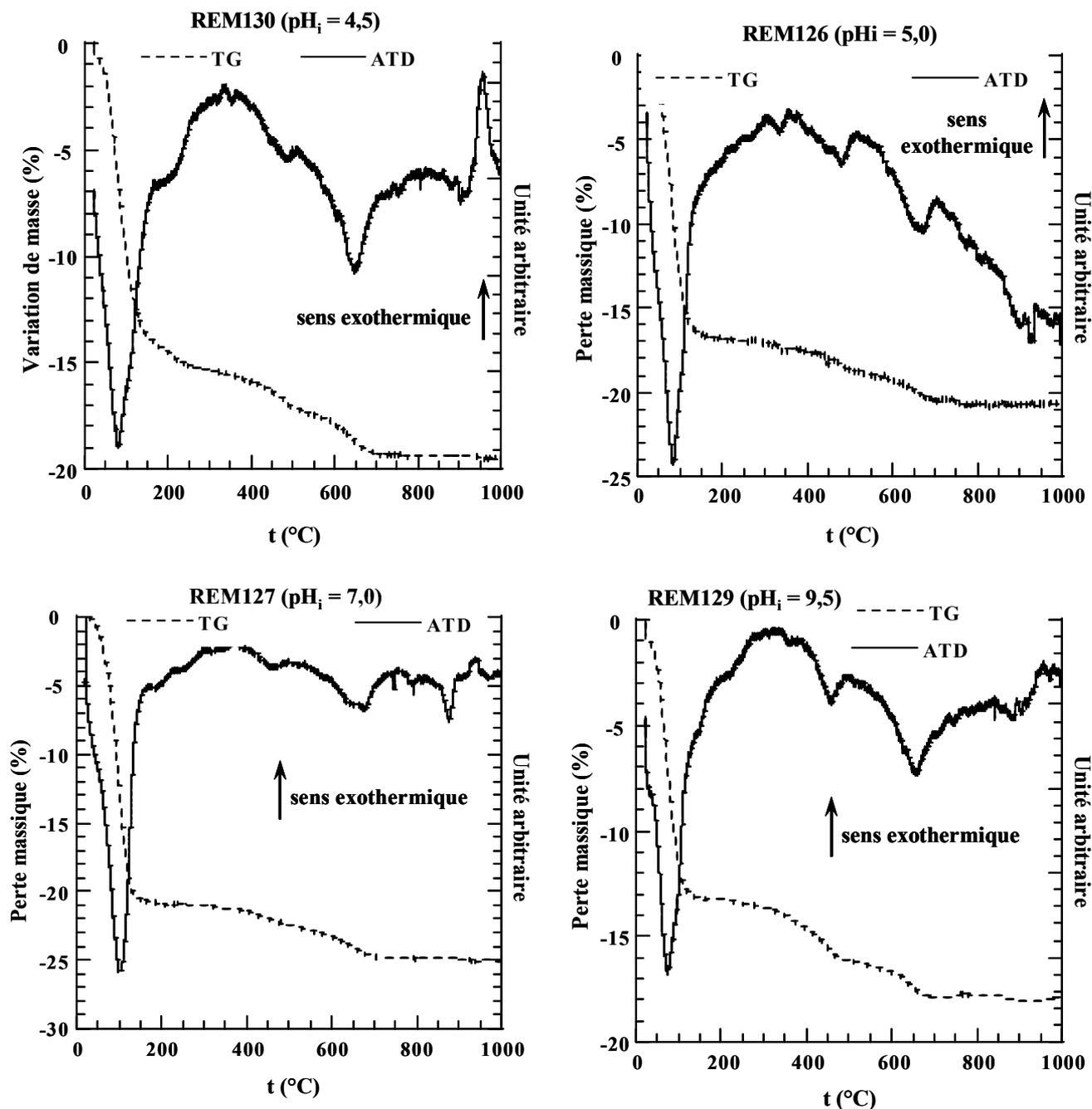


Figure IV-7 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des échantillons REM130 ( $pH_i = 4,5$ ), REM126 ( $pH_i = 5,0$ ), REM127 ( $pH_i = 7,0$ ) et REM129 ( $pH_i = 9,5$ ).

Les courbes de l'échantillon REM130 ( $pH_i = 4,5$ ) présentent deux déshydroxylations vers 480 et 640 °C associées à la montmorillonite. Le premier phénomène a déjà été observé et peut être attribué à un environnement différent des groupes hydroxyle (Frost et al. 2000). Le second est classiquement observé pour les montmorillonites naturelles (Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998). Un exotherme, observé vers 950 °C, est attribué à la présence d'une petite quantité de kaolinite dans l'échantillon (Caillère et al. 1982, Suraj et al. 1997).

Les courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle de l'échantillon REM126 ( $pH_i = 5,0$ ) possèdent deux déshydroxylations situées vers 480 et 660 °C respectivement. Ces différents phénomènes sont attribués aux montmorillonites.

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte massique associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte massique associée (%)	Attribution
REM130	90 480 640	14,7 1,9 1,8	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	960	-	transition de phase
REM126	90 480 660	16,8 1,4 2,7	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation			
REM054	90 660	21,9 2,3	déshydratation déshydroxylation			
REM127	100 460 670 890	21,7 1,6 2,0 -	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation transition de phase			
REM128	100 450 660 880	19,4 1,8 2,2 -	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation transition de phase			
REM129	90 480 690	15,9 2,5 1,9	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation			

Tableau IV-7 : Résultats de l'étude par analyses thermiques des échantillons préparés à différentes valeurs de  $pH_i$ .

Les échantillons REM127 ( $pH_i = 7,0$ ) et 128 ( $pH_i = 8,5$ ) subissent des phénomènes thermiques et thermogravimétriques comparables (les courbes de TG-ATD de l'échantillon REM127 sont représentées sur la Figure IV-7). Les deux déshydroxylations observées à 440 - 480 °C et 650 - 670 °C sont attribuées à la montmorillonite. Un intense et fin endotherme est observé à 890 et 880 °C respectivement pour REM127 et 128. La diffraction des rayons X, réalisées sur les échantillons calcinés à 900 °C, montre une transformation du produit en phase amorphe.

L'échantillon REM129 ( $pH_i = 9,5$ ) possède deux déshydroxylations situées vers 450 et 640 °C. Bien que cet échantillon soit constitué d'un mélange de phases, ces courbes de TG-ATD ne présentent pas d'autres phénomènes observables (Figure IV-7).

### 3.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$

Les échantillons REM126 à 130 ont été étudiés par RMN  $^{29}\text{Si}$  (MAS). Les spectres sont tous constitués de trois composantes (Figure IV-8) dont la surface varie selon l'échantillon (Tableau IV-8).

Les déplacements chimiques des différents composantes et leur proportion relative ne suivent pas d'évolution particulière. Le signal de type Si(1Al) confirme cependant l'existence de substitutions Al/Si dans la couche tétraédrique.

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	
REM130	- 93,1	52	191	- 89,0	41	389	- 109,1	7	1,3
REM126	- 93,3	66	227	- 88,5	19	286	- 108,0	16	3,5
REM054	- 93,5	70	238	- 88,5	13	215	- 109,5	17	5,3
REM127	- 93,6	73	202	- 89,2	14	286	- 108,3	13	5,2
REM128	- 93,6	77	215	- 88,8	18	346	- 108,5	5	4,3
REM129	- 93,7	53	376	- 86,9	9	270	- 109,6	38	5,8

Tableau IV-8 : Déplacements chimiques, surface de pic, largeur à mi-hauteur et rapport Si(0Al)/Si(1Al) (référence tétraméthylsilane - TMS).

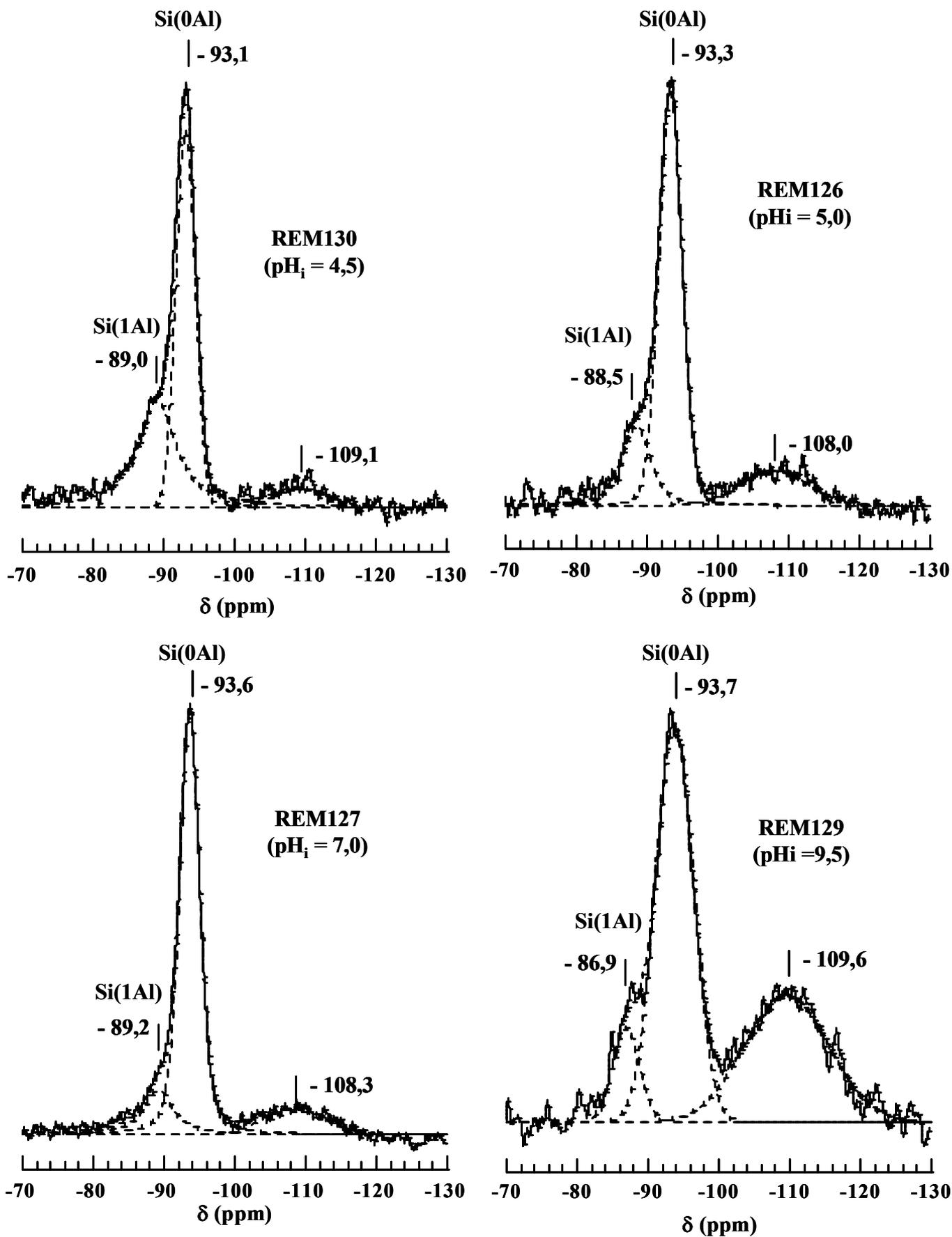


Figure IV-8 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  des échantillons REM130, REM126, REM127 et REM129 et leurs déconvolutions (référence tétraméthylsilane - TMS).

### 3.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$

Les spectres des échantillons REM126 à 130 possèdent tous, deux signaux dont les déplacements chimiques correspondent aux environnements  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (Figure IV-9 et 10).

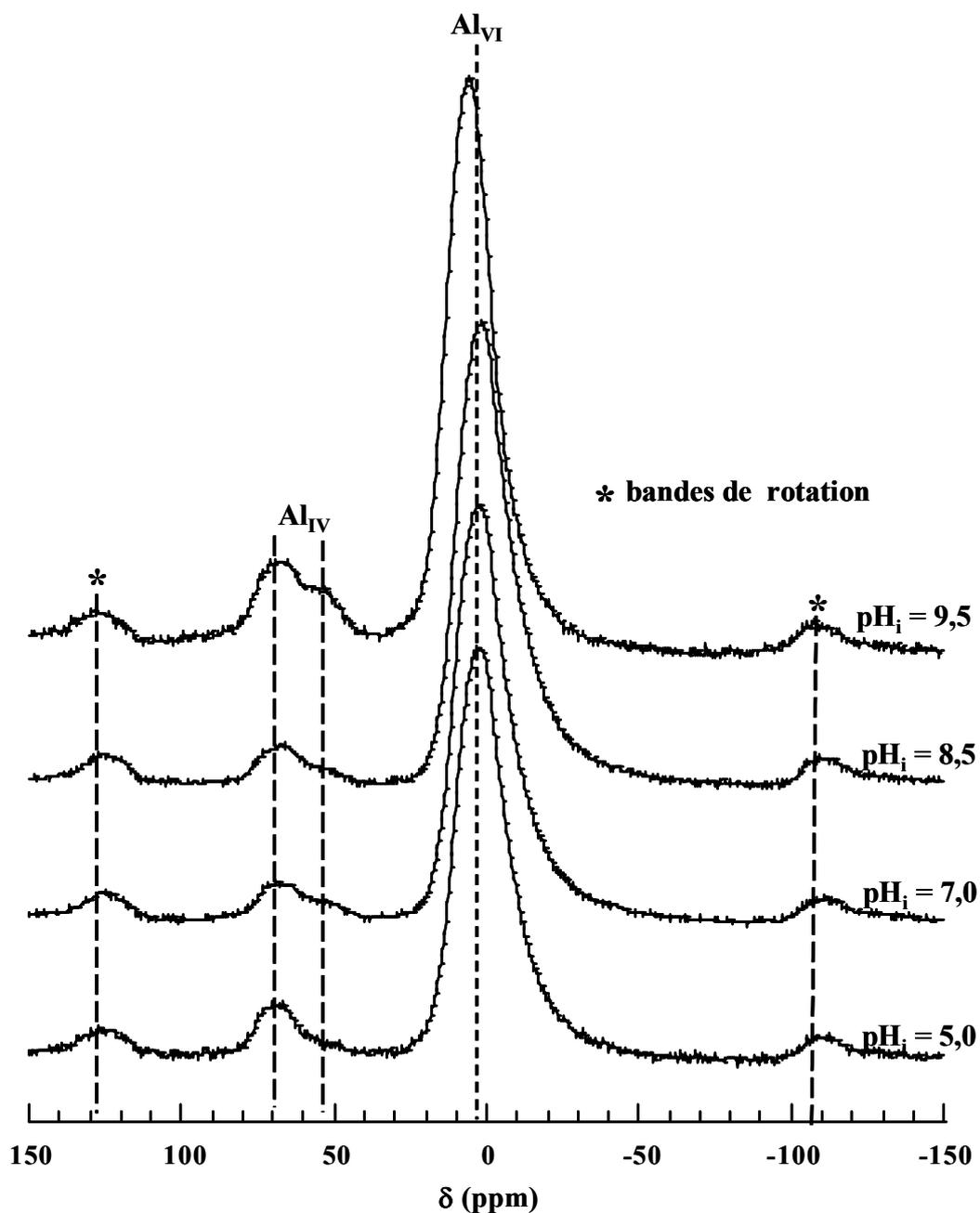


Figure IV-9 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons, REM126 ( $\text{pH}_i = 5,0$ ), REM127 ( $\text{pH}_i = 7,0$ ), REM128 ( $\text{pH}_i = 8,5$ ) et REM129 ( $\text{pH}_i = 9,5$ ) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

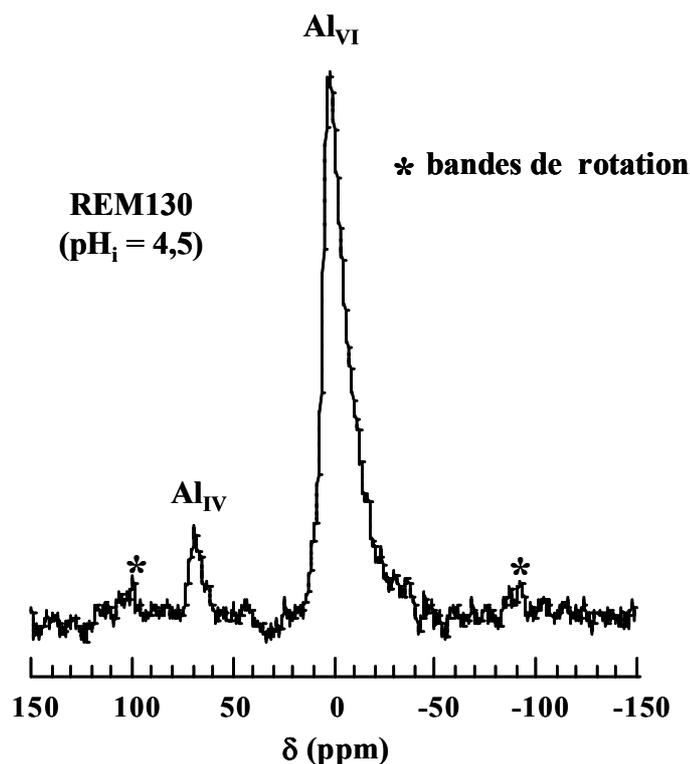


Figure IV-10 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon REM130 ( $\text{pH}_i = 4,5$ ) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

L'échantillon REM130 ( $\text{pH}_i = 4,5$ ), qui est un mélange de montmorillonite, de kaolinite et de silice contient une forte teneur de  $\text{Al}_{\text{VI}}$  par rapport à  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (Tableau IV-9). Cependant, aucune indication ne permet d'avancer une quelconque hypothèse quant à la répartition de l'aluminium entre les différentes phases.

En considérant les échantillons REM126 ( $\text{pH}_i = 5,0$ ), 054 ( $\text{pH}_i = 5,5$ ), 127 ( $\text{pH}_i = 7,0$ ) et 128 ( $\text{pH}_i = 8,5$ ), une augmentation du rapport  $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$  est observée avec l'augmentation du  $\text{pH}_i$  (Tableau IV-9). Cependant, pour les échantillons REM127 et 128 le signal correspondant à  $\text{Al}_{\text{IV}}$  est dédoublé en deux composantes situées vers 68 et 53 ppm. La deuxième composante est accentuée pour l'échantillon REM129 ( $\text{pH}_i = 9,5$ ) qui présente un net caractère trioctaédrique par DRX. Or, des échantillons du système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (§ 3.4.2., chap. III, p. 103-105) possédant un fort caractère trioctaédrique sont également affectés par ce phénomène. Le deuxième déplacement chimique à 53 ppm est attribué à des  $\text{Al}_{\text{IV}}$  dont l'environnement octaédrique et/ou tétraédrique est différent. Ce dédoublement a déjà été observé par Drachman et al. (1997) dans le cas d'une montmorillonite naturelle possédant des substitutions Al/Si en couche tétraédrique.

Référence	$\delta$ (ppm)		$Al_{VI}/Al_{IV}$
	$Al_{VI}$	$Al_{IV}$	
REM130	2,2	69,3	13,7
REM126	2,6	66,7	10,1
REM054	3,0	66,3	10,7
REM127	1,6	67,8 et 53,0	12,8
REM128	1,3	67,8 et 52,4	15,8
REM129	5,2	65,1 et 52,7	5,0

Tableau IV-9 : Déplacements chimiques et rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$  (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $Al(NO_3)_3$ ).

### 3.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}F$

Tous les spectres possèdent trois pics de résonance correspondant respectivement aux environnements Al-Al-□ (vers - 132 ppm), Mg-Al-□ (vers - 152 ppm) et Mg-Mg-Mg ( - 176 ppm) (Huve 1992, Huve et al. 1992) (Figure IV-11 et 12). L'intensité relative de ces différents signaux est variable d'un échantillon à l'autre. Le signal vers - 152 ppm est systématiquement le plus intense. Le signal correspondant au site Al-Al-□ ne semble pas subir de modification très sensible quant à son intensité. Le signal Mg-Mg-Mg, caractéristique d'un environnement trioctaédrique, est atténué pour l'échantillon REM130 ( $pH_i = 4,5$ ) (Figure IV-11). Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un mélange de montmorillonite et de kaolinite. A l'opposé, le signal est fortement exalté pour l'échantillon REM129 ( $pH_i = 9,5$ ) qui se présente comme un mélange de phyllosilicates di- et trioctaédriques par DRX. Dans les autres cas, l'intensité du pic de résonance est sensiblement la même.

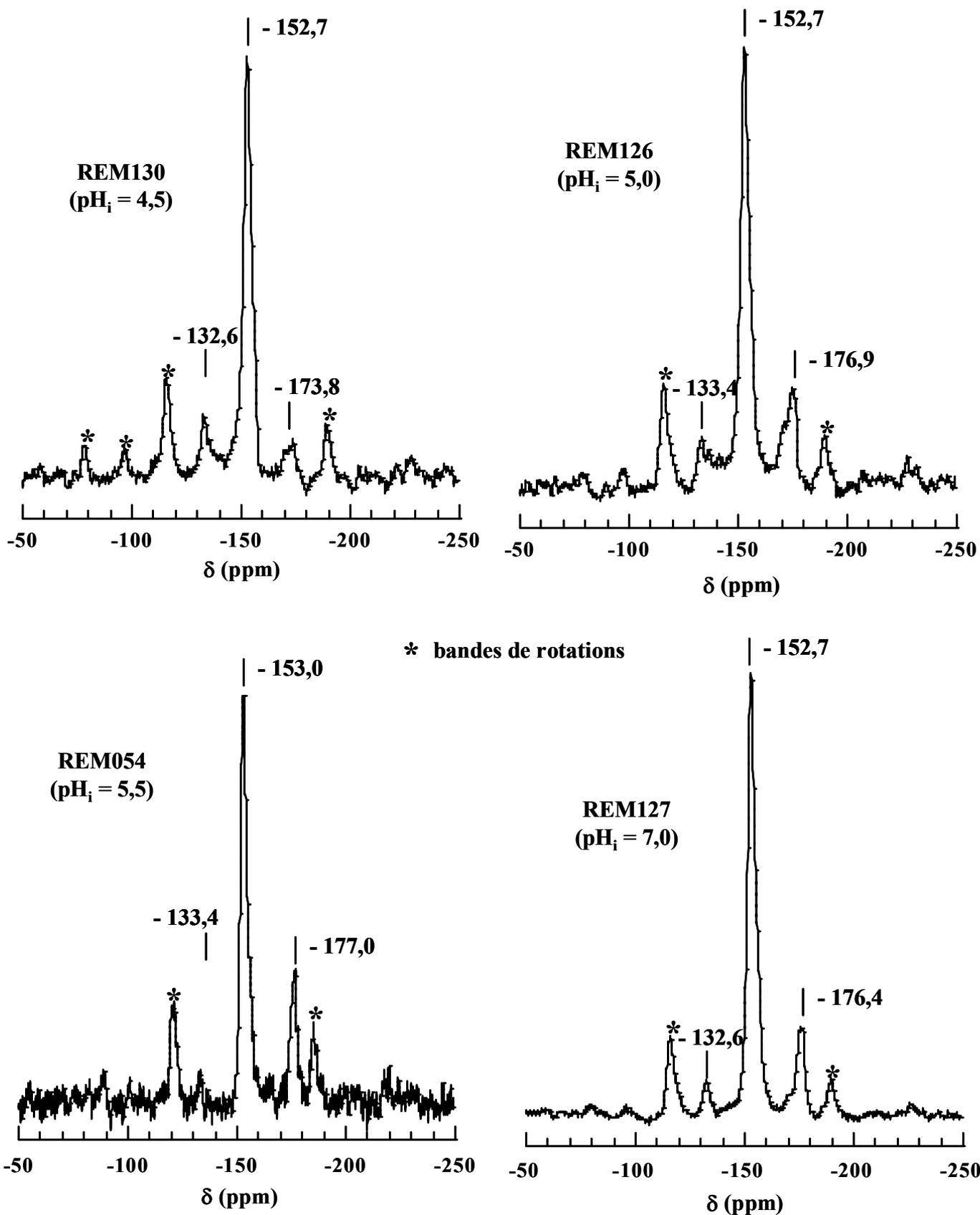


Figure IV-11 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons REM130, REM126, REM054 et REM127 (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

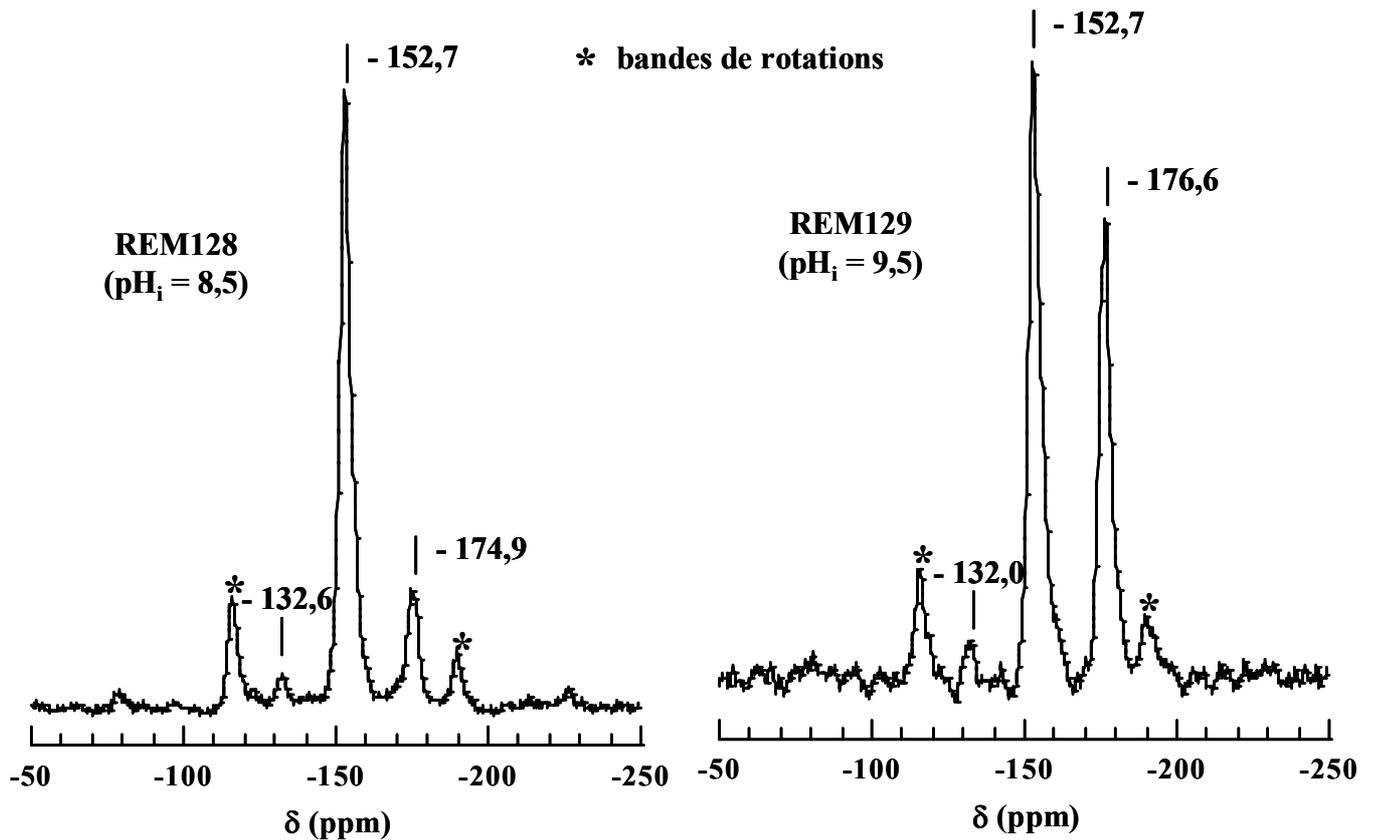


Figure IV-12 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons REM128 et REM129 (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

### 3.7. Conclusion

Cette étude montre qu'un **phyllosilicate 2:1 est synthétisé en milieu acide à faiblement basique**, alors que des zéolithes telles que gismondine, analcime sont synthétisées en milieu basique (Tableau IV-10).

**Le rapport  $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$  augmente de manière continue avec le  $\text{pH}_i$  du milieu réactionnel, puis diminue brusquement à  $\text{pH}_i = 9,5$ .** Cette évolution est à rapprocher de celle de l'aluminium dans le milieu réactionnel. En effet, l'aluminium est sous la forme du complexe fluoré octaédrique  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  stable en milieu acide, du complexe hydroxyfluoré octaédrique  $[\text{AlF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{3-}$  en milieu moins acide et du complexe tétraédrique  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  en milieu basique (Marcuccilli-Hoffner 1992).

Référence	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Phases observées
REM120	3,0	0 - 1	silice amorphe, pseudo-boehmite
REM131	3,5	1,0	silice amorphe, pseudo-boehmite
REM130	4,5	3,0	phyllosilicate de type montmorillonite, kaolinite, faible quantité de silice amorphe
REM126	5,0	3,5	<i>phyllosilicate de type montmorillonite, faible quantité de silice amorphe</i>
REM054	5,5	4,0	<i>phyllosilicate de type montmorillonite, faible quantité de silice amorphe</i>
REM127	7,0	4,0	phyllosilicate dioctaédrique, pseudo-boehmite, silice amorphe
REM128	8,5	4,0	phyllosilicate dioctaédrique, pseudo-boehmite, silice amorphe
REM129	9,5	6,0	mélange de phyllosilicates di- et trioctaédriques, pseudo-boehmite, silice amorphe
REM119	10,5	6,5	boehmite, silice amorphe
REM130A	12,0	10,5	boehmite, gismondine, silice amorphe
REM125	14,0	11,5	analcime

Tableau IV-10 : Phases constituant les échantillons préparés à différents pH.

#### **4. Quantité de fluor contenu dans le mélange réactionnel**

##### 4.1. Synthèse hydrothermale

La particularité de ce travail est l'utilisation du milieu réactionnel fluoré pour réaliser les synthèses hydrothermales. Ainsi, le rapport molaire F/SiO<sub>2</sub> est un paramètre très important.

La composition des hydrogels a été calculées pour obtenir un phyllosilicate dont la formule par demi-maille est Na<sub>2x</sub>[Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>2x</sub>□]Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH<sub>(2-a)</sub>F<sub>a</sub>), 96 H<sub>2</sub>O avec x = 0,20. La composition des hydrogels correspondants est la suivante :



$$(0,00 \leq n \leq 0,60; 0,00 \leq m \leq 0,20)$$

Dans le cas de l'échantillon REM164, la quantité de sodium minimale nécessaire pour réaliser le mélange réactionnel a été ajoutée sous la forme d'acétate de sodium. La synthèse et la caractérisation de l'échantillon REM054 ont déjà été effectuées (chap. III).

Pour les échantillons suivants, deux sources de fluor ont été utilisées, l'acide fluorhydrique et le fluorure de sodium, en faisant varier la proportion de chacun de ces deux composés dans le milieu réactionnel. Dans ces conditions, la teneur en sodium n'est pas constante, en revanche le pH initial est maintenu entre 5,5 et 6,5. Les synthèses ont été effectuées, comme précédemment, en autoclave durant 72 h à 220 °C, après une phase de mûrissement de 2 h.

La référence des synthèses, la nature des sources de fluor utilisées, ainsi que la valeur des pH initial et final correspondant, sont reportées dans le tableau IV-11.

Référence	Composition molaire de l'hydrogel			pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>
	NaF/SiO <sub>2</sub>	HF/SiO <sub>2</sub>	F/SiO <sub>2</sub>		
REM164	-	-	-	6,5	4,5
REM054	-	0,05	0,05	5,5	4,0
REM159	0,05	0,05	0,10	5,5	4,0
REM163	0,15	0,05	0,20	5,5	4,5
REM160	0,30	0,10	0,40	5,5	4,5
REM155	0,45	0,15	0,60	5,5	5,5
REM161	0,60	0,20	0,80	6,5	5,5
REM154	0,75	0,25	1,00	6,5	6,0
REM162	0,75	0,75	1,50	5,5	5
REM153	1,00	1,00	2,00	6,0	5,5

Tableau IV-11 : Conditions opératoires de la synthèse des échantillons selon la quantité de fluor du milieu réactionnel.

#### 4.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX des échantillons bruts de synthèse a permis d'identifier les phases obtenues (Figure IV-13).

D'après son diffractogramme, l'échantillon REM164 ( $F/SiO_2 = 0,00$ ), qui ne contient pas de fluor, est constitué d'un peu de phyllosilicate, de silice amorphe et de pseudo-boehmite (Winchel 1951).

Les diffractogrammes des échantillons REM054 ( $F/SiO_2 = 0,05$ ) et 159 ( $F/SiO_2 = 0,10$ ) présentent les pics caractéristiques de la montmorillonite (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Brindley 1977). L'étude du gonflement avec l'éthylène glycol a été réalisée sur l'échantillon REM159. La valeur de la périodicité  $d_{001}$  obtenue est de

17,2 Å. Celle-ci correspond à celles relevées pour des montmorillonites naturelles (Kunze 1954, Harward et al. 1965 et 1969, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

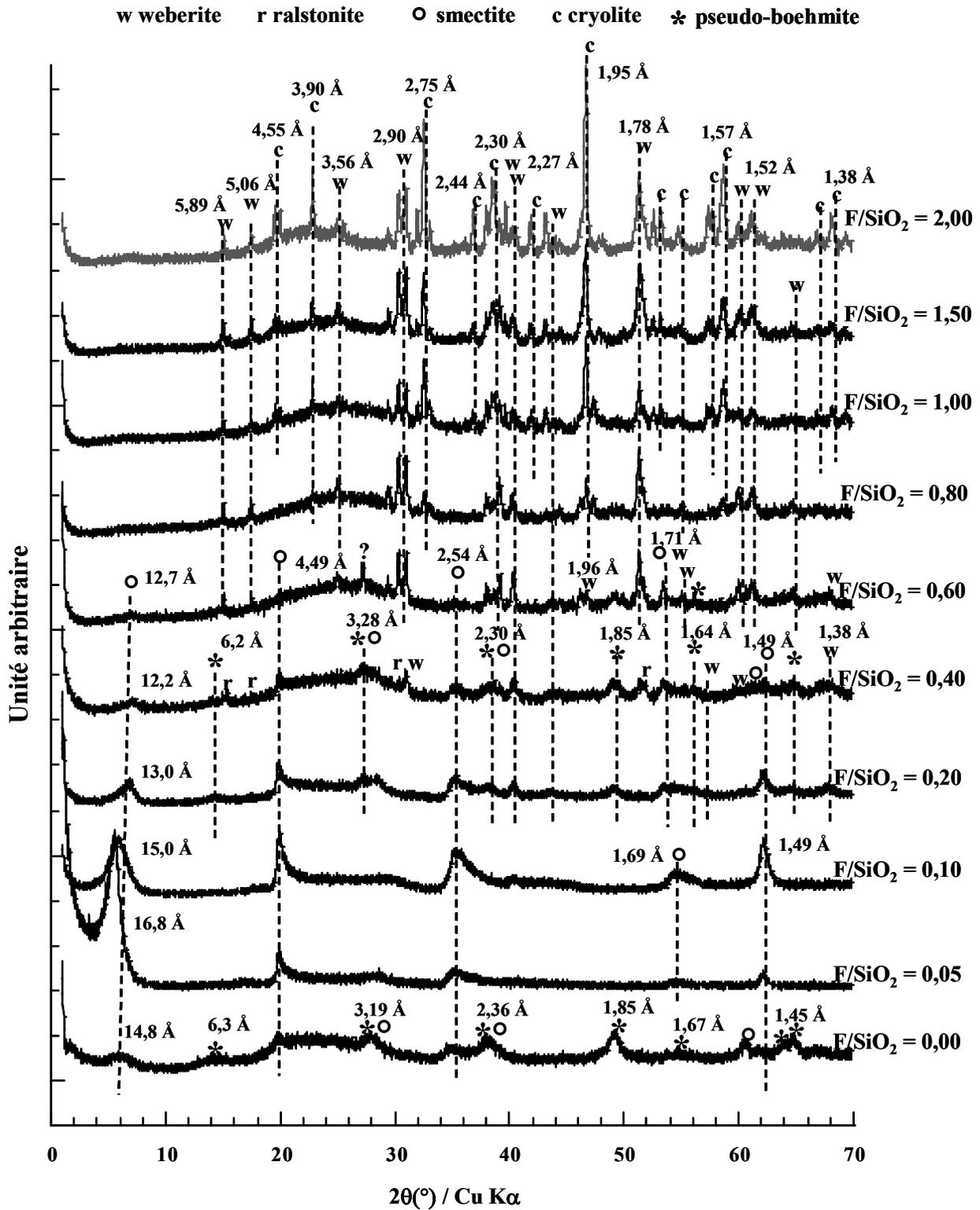


Figure IV-13 : Diffractogrammes des échantillons bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800.

L'échantillon REM163 ( $F/SiO_2 = 0,20$ ) est un mélange de trois phases différentes. En effet, son diffractogramme est constitué de raies correspondant à la montmorillonite, pour les plus intenses, avec cependant une très faible composante trioctaédrique. Deux phases secondaires sont également observées, la pseudo-boehmite qui est déjà apparue précédemment, mais aussi la weberite (Fergusson 1949), qui est un composé fluoré ( $Na_2MgAlF_7$ ).

L'échantillon REM160 ( $F/SiO_2 = 0,40$ ) est constitué d'un mélange complexe de phyllosilicates di- et trioctaédriques, de weberite, de phase amorphe, de pseudo-boehmite, mais aussi d'un second composé fluoré, la ralstonite ( $NaMgAlF_6$ , Pauly 1965).

Le diffractogramme de l'échantillon REM155 ( $F/SiO_2 = 0,60$ ) est constitué principalement des pics correspondant à la weberite et à la pseudo-boehmite. Quelques faibles pics correspondant à un phyllosilicate sont également observés. Le produit brut contient une importante quantité de phase amorphe.

L'échantillon REM161 ( $F/SiO_2 = 0,80$ ) est constitué d'un mélange de weberite, de phase amorphe, de pseudo-boehmite et d'une autre phase fluorée qui est la cryolite ( $Na_3AlF_6$ , Menzer 1928).

Les échantillons REM154 ( $F/SiO_2 = 1,00$ ) et 162 ( $F/SiO_2 = 1,50$ ) sont des mélanges de cryolite, de weberite et de phase amorphe, mais ici la cryolite semble être obtenue en quantité plus importante.

#### 4.3. Analyses thermiques

Les échantillons REM054 ( $F/SiO_2 = 0,05$ ), 159 ( $F/SiO_2 = 0,10$ ) et 163 ( $F/SiO_2 = 0,20$ ) ont été caractérisés par TG-ATD (Figure IV-14). Les différents phénomènes observés sont reportés dans le tableau IV-12.

L'échantillon REM159 présente une déshydroxylation de type montmorillonite (Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998), observée vers 670 °C. Une faible perte de masse apparaît sur la TG vers 450 °C, mais aucun endotherme n'est observé sur la courbe d'ATD. Ce second phénomène peut correspondre à un autre type de déshydroxylation (Frost et al. 2000). Des crochets endo - exo sont également observés vers 900 °C et correspondent à une transition de la phase argileuse vers un mélange de phase

amorphe et d'une ou plusieurs phases partiellement cristallisées qui n'ont pas encore pu être identifiées (observé par DRX sur l'échantillon calciné à 950 °C). Ces crochets pourraient être attribués à de la vermiculite (Caillère et al. 1982), même s'ils sont très accentués dans ce cas. Cet échantillon est probablement constitué d'un mélange de phyllosilicates.

L'échantillon REM163 possède une première déshydroxylation observée vers 450 °C et une seconde vers 730 °C, même si l'endotherme de cette dernière est à peine discernable du fait que la courbe ATD est très perturbée. D'importants crochets endo - exo sont observés vers 880 - 900 °C. Cet échantillon est constitué d'un mélange de phases.

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
REM054	90	21,9	déshydratation			
	660	2,3	déshydroxylation			
REM159	90	19,9	déshydratation	910	-	transition de phase
	450	1,1	déshydroxylation			
	670	1,3	déshydroxylation			
REM163	90	10,0	déshydratation	910	0,7	transition de phase
	450	2,0	déshydroxylation			
	740	1,3	déshydroxylation			

Tableau IV-12 : Résultats de l'étude par analyses thermiques des échantillons préparés pour différents teneurs en fluor.

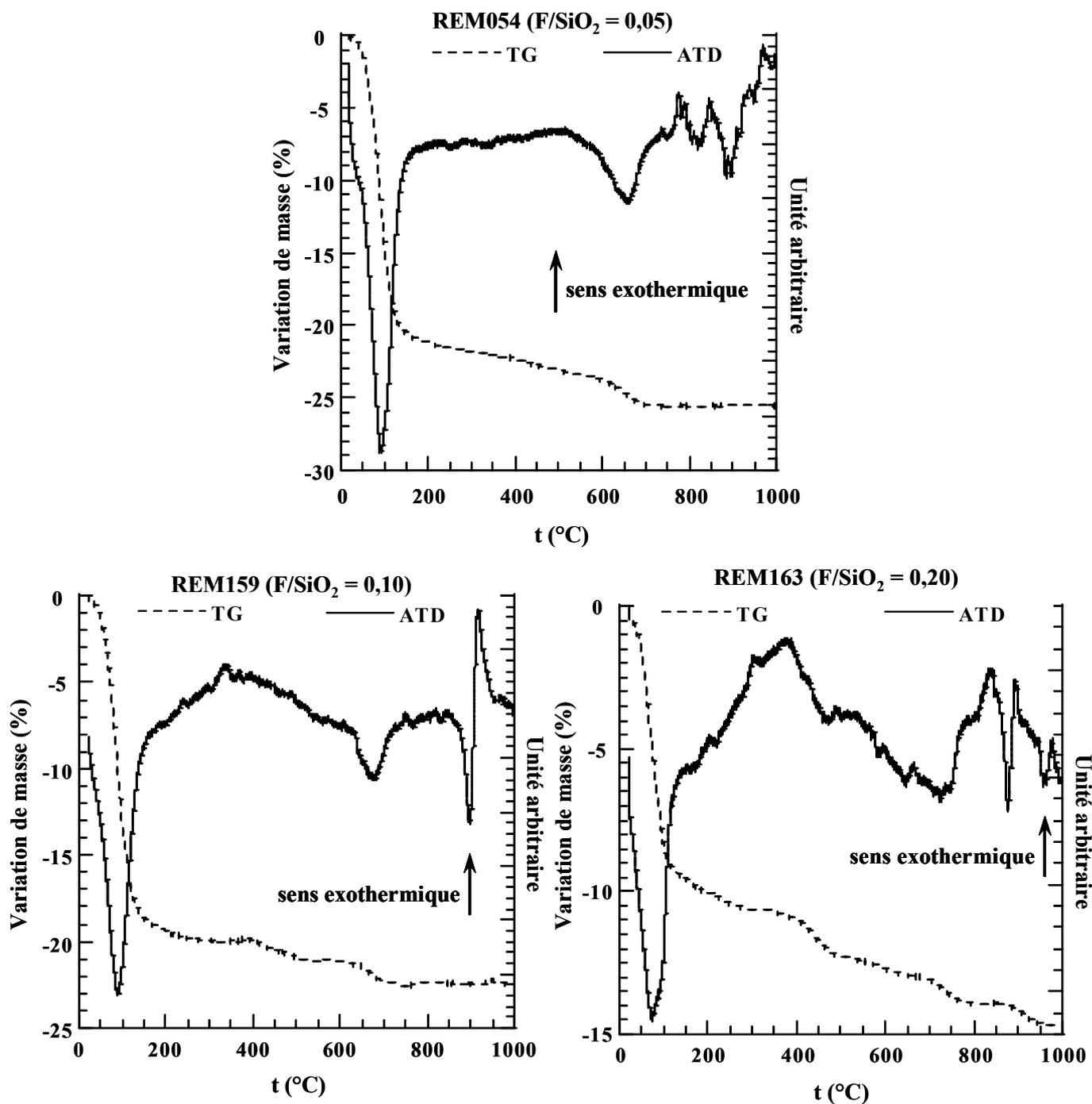


Figure IV-14 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des échantillons REM054, REM159 et REM163.

#### 4.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$

Les phases pures étudiées par TG - ATD ont également été étudiées par RMN  $^{29}\text{Si}$  (MAS) (Figure IV-15).

Les spectres des échantillons REM054 ( $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,05$ ) et 159 ( $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,10$ ) possèdent trois composantes, dont les déplacements chimiques et les surfaces correspondantes sont donnés dans le tableau IV-13.

Les deux échantillons possèdent des substitutions en couche tétraédrique.

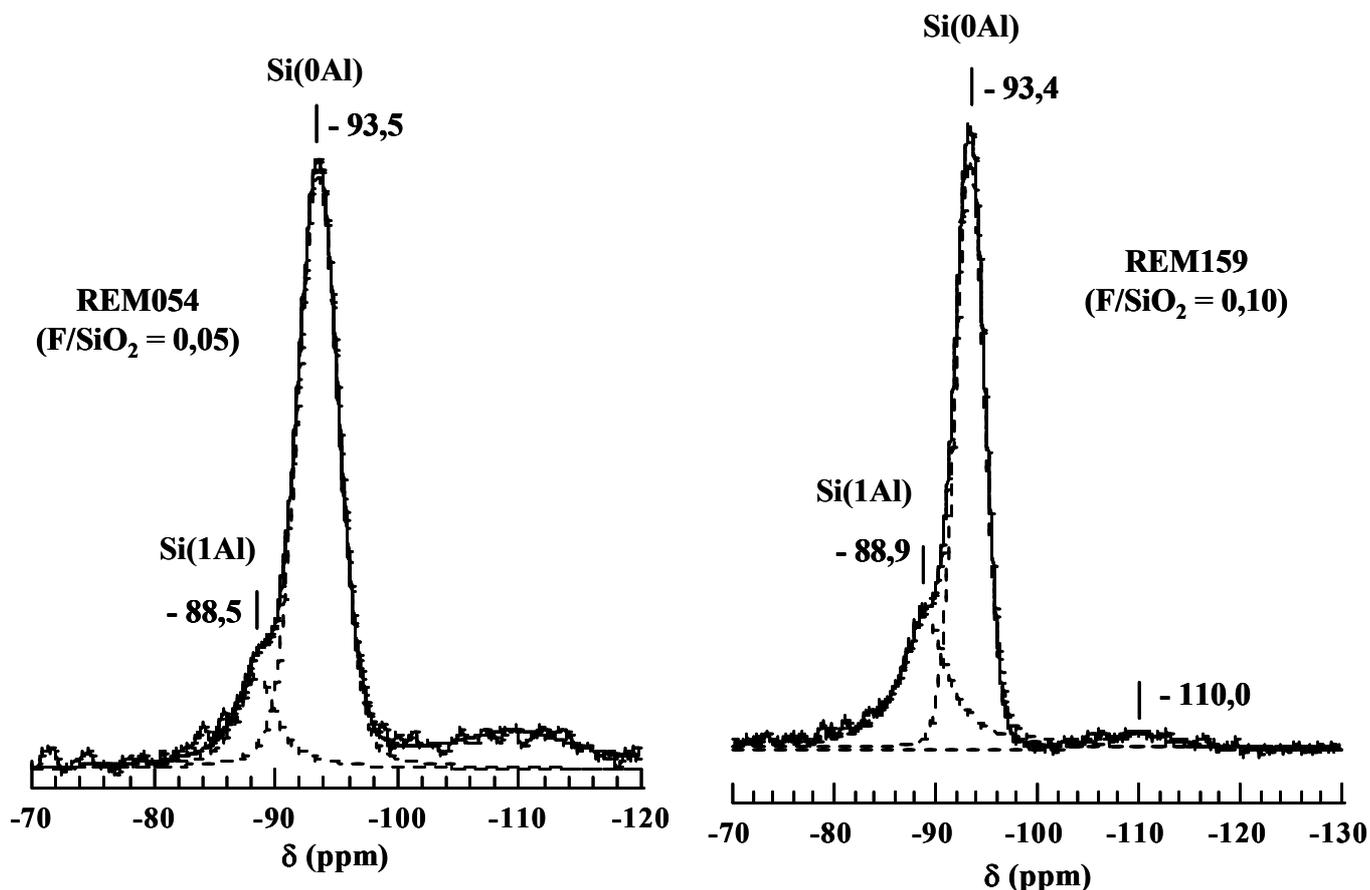


Figure IV-15 : Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  des échantillons REM054 et REM159 et déconvolution (référence tétraméthylsilane - TMS).

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi- hauteur (Hz)	$\delta$ (ppm)	Surface (%)	
REM054	- 93,5	70	238	- 88,5	13	215	- 109,5	17	5,3
REM159	- 93,4	66	200	- 88,9	31	310	- 110,0	3	2,1

Tableau IV-13 : Déplacements chimiques, surface de pic, largeur à mi-hauteur et rapport Si(0Al)/Si(1Al) (référence tétraméthylsilane - TMS).

#### 4.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$

Les spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons REM054 ( $F/\text{SiO}_2 = 0,05$ ) et 159 ( $F/\text{SiO}_2 = 0,10$ ) (Figure IV-16), possèdent différents signaux de résonance attribués à  $\text{Al}_{\text{VI}}$  vers 3 ppm et à  $\text{Al}_{\text{IV}}$  vers 67 ppm (Tableau IV-14).

La proportion de  $\text{Al}_{\text{VI}}$  semble augmenter dans la structure avec la proportion de fluor. Cette observation est délicate à valider, car elle ne peut se baser que sur les échantillons REM054 et 159 qui sont les seuls contenant des phases uniquement composées de phyllosilicates.

Référence	$\delta$ (ppm)		$\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$
	$\text{Al}_{\text{VI}}$	$\text{Al}_{\text{IV}}$	
REM054	3,0	66,3	10,7
REM159	3,1	67,7	12,2

Tableau IV-14 : Déplacements chimiques et rapport  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

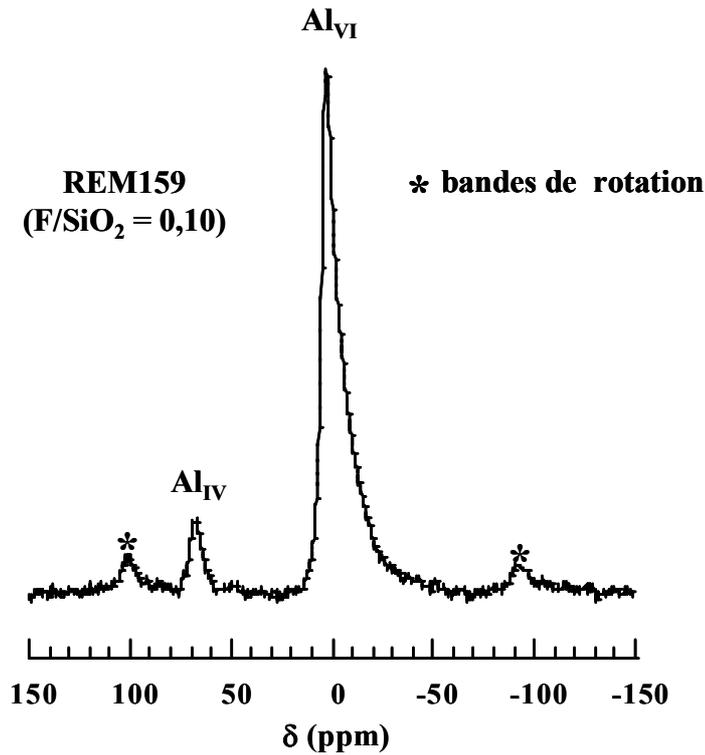


Figure IV-16 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon REM159 (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

#### 4.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}\text{F}$

Les spectres des échantillons REM054 ( $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,05$ ) et 159 ( $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,10$ ) (Figure IV-17) possèdent les pics de résonance correspondant aux environnements Al-Al-□ (vers -132 ppm), Mg-Al-□ (vers -152 ppm) et Mg-Mg-Mg (vers -176 ppm) (Figure IV-18, Huve 1992, Huve et al. 1992).

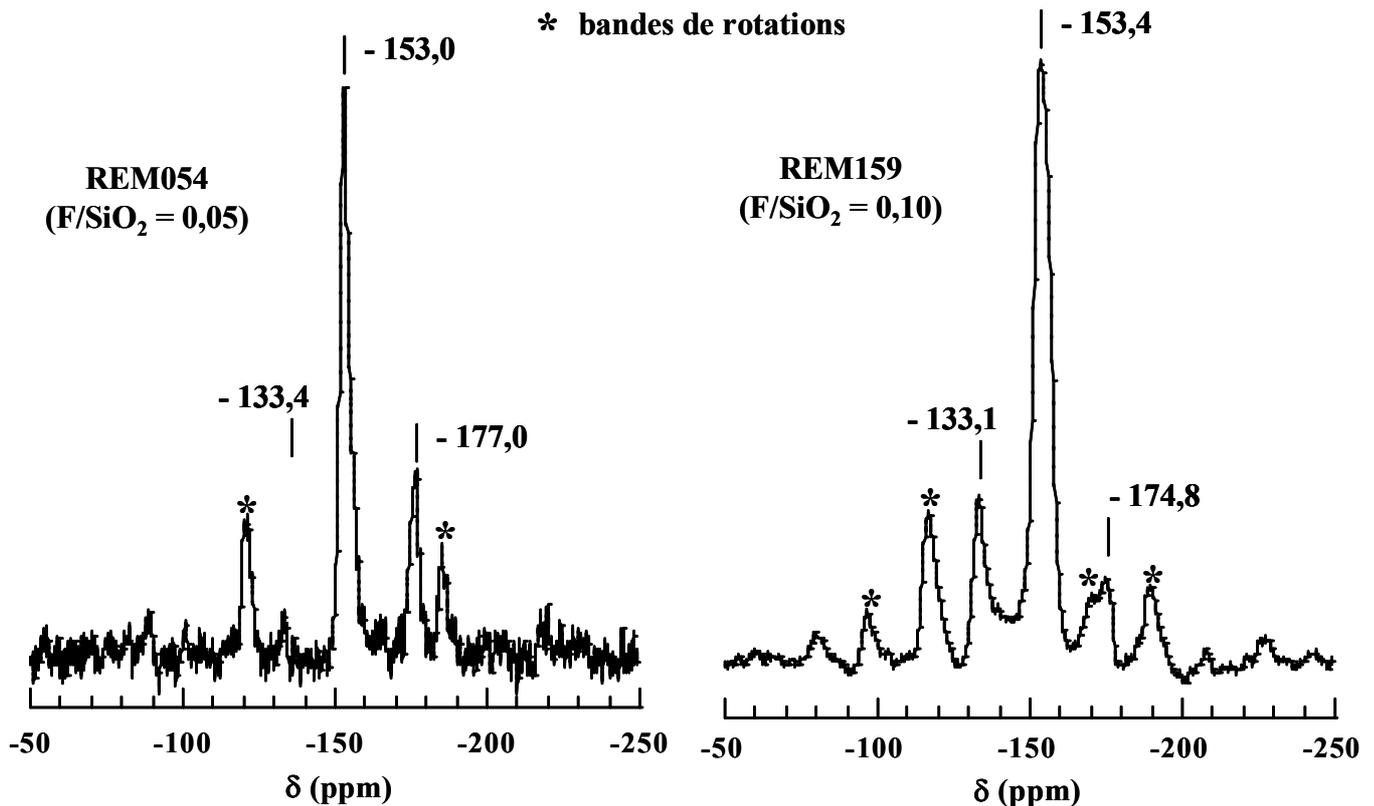


Figure IV-17 : Spectres MAS <sup>19</sup>F des échantillons REM054 et REM159 (référence : CFC<sub>3</sub>).

Référence	Quantité de fluor	Phases observées
REM164	0,00	silice amorphe, pseudo-boehmite, phyllosilicate
REM054	0,05	<i>phyllosilicate de type montmorillonite, faible quantité de silice amorphe</i>
REM159	0,10	<i>phyllosilicate de type montmorillonite, faible quantité de silice amorphe</i>
REM163	0,20	mélange de phyllosilicates, weberite, pseudo-boehmite, silice amorphe
REM160	0,40	phyllosilicates di- et trioctaédrique, weberite, ralstonite, pseudo-boehmite, silice amorphe
REM155	0,60	silice amorphe, weberite, phyllosilicate, pseudo-boehmite
REM161	0,80	silice amorphe, weberite, cryolite
REM154	1,00	silice amorphe, cryolite, weberite
REM162	1,50	silice amorphe, cryolite, weberite
REM153	2,00	silice amorphe, cryolite, weberite

Tableau IV-15 : Phases constituant les échantillons préparés selon le rapport F/SiO<sub>2</sub>.

#### 4.7. Conclusion

Cette étude montre que **la présence de fluor est nécessaire**, dans les conditions de synthèses exposées précédemment, pour obtenir un phyllosilicate pur de type montmorillonite.

Cependant, **l'utilisation d'une quantité trop grande de fluor conduit rapidement à la formation de composés fluorés** durant la synthèse. Le tableau IV-15 donne le détail des phases obtenues.

### 5. Nature du cation de compensation

#### 5.1. Synthèse hydrothermale

La nature du cation de compensation influe sur la cristallisation des phyllosilicates. Aussi, une série de synthèses utilisant différents cation M mono ou divalent a été préparée en se basant sur la formule de la demi-maille  $((M^+)_{2x}$  ou  $(M^{2+})_x$ )  $[Al_{2(1-x)}Mg_{2x}]Si_4O_{10}(OH_{1,8}F_{0,2})$ , 96 H<sub>2</sub>O avec  $x = 0,20$ . La composition des hydrogels correspondante est la suivante :



Les différents cations de compensation employés sont répertoriés dans le tableau IV-16. Le calcium donne lieu à deux essais. Les synthèses ont été réalisées en autoclave durant 72 h à 220 °C, après une phase de mûrissement de 2 h.

La synthèse et la caractérisation de l'échantillon REM054 ont déjà été effectuées (chap. III).

Référence	Cation de compensation	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>
REM169	Li <sup>+</sup>	5,5	4,0
REM054	Na <sup>+</sup>	5,5	4,0
REM172	K <sup>+</sup>	5,5	4,5
REM173	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,5	4,0
REM171	Ca <sup>2+</sup>	5,5	4,5
REM174		5,5	4,5

Tableau IV-16 : Conditions opératoires de la synthèse des échantillons selon la nature du cation de compensation.

## 5.2. Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été étudiés par DRX pour identifier les phases présentes (Figure IV-18). Le gonflement des échantillons sous humidité relative  $P/P_0 = 0,80$  et à l'éthylène glycol a également été étudié.

Le diffractogramme de l'échantillon REM169 (Li<sup>+</sup>) est constitué des raies de diffraction correspondant à la montmorillonite (Magdefrau et Hoffman 1937, Earley et al. 1953, Rosenquist 1959, Brindley 1977), avec cependant quelques raies correspondant à la pseudo-boehmite (Winchel 1951). La périodicité  $d_{001}$  est égale à 16,0 Å ( $P/P_0 = 0,80$ ), valeur correspondant à deux couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (Watanabe et Sato 1988, Yamada et al. 1994). Le gonflement de l'échantillon après contact avec l'éthylène glycol fait passer la périodicité  $d_{001}$  à la valeur de 17,2 Å, classiquement observée pour les montmorillonites (16,7 à 17,4 Å, Kunze 1954, Harward et al. 1965 et 1969, Malla 1987, Hsieh 1989, Yamada et al. 1994).

Dans le cas de l'échantillon REM172 (K<sup>+</sup>), le diffractogramme est constitué des raies de diffraction de la montmorillonite et de certaines attribuées à la pseudo-boehmite. La périodicité  $d_{001}$  atteint la valeur de 13,0 Å ( $P/P_0 = 0,80$ ). Cette valeur, proche de celle observée pour une montmorillonite saturée en potassium (12,6 Å, Watanabe et Sato 1988), est attribuée à l'existence d'une couche de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. La périodicité  $d_{001}$  atteint une valeur de 17,2 Å après expansion à l'éthylène glycol.

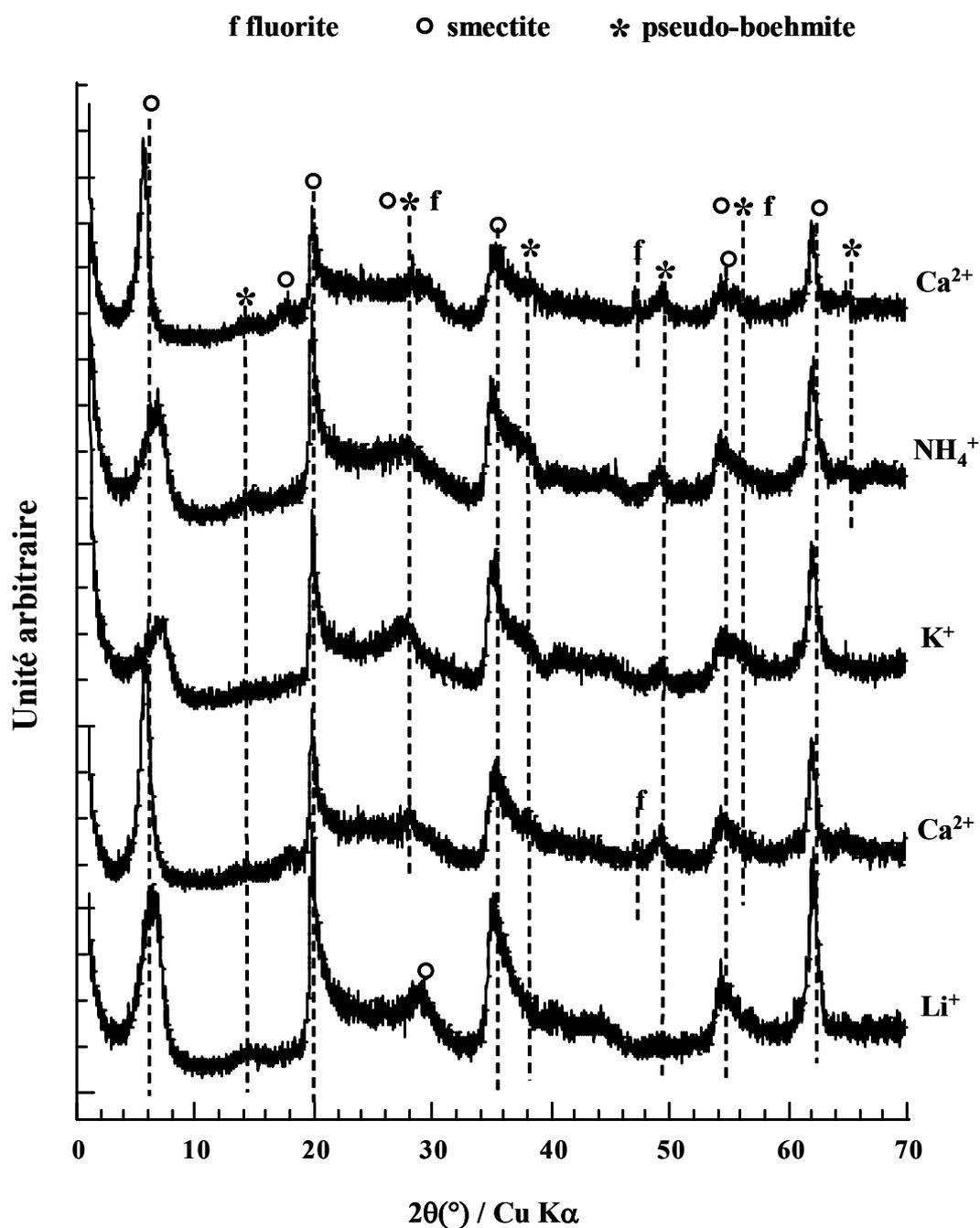


Figure IV-18 : Diffractogrammes des échantillons bruts de synthèse, enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1800.

D'après son diffractogramme de rayons X, l'échantillon REM173 ( $\text{NH}_4^+$ ) est composé d'un mélange de montmorillonite et de pseudo-boehmite. La périodicité  $d_{001}$  est égale à 15,0

Å ( $P/P_0 = 0,80$ ). La valeur de la périodicité obtenue après gonflement à l'éthylène glycol est de 17,3 Å.

Les échantillons REM171 et 174 ( $Ca^{2+}$ ) sont tous deux constitués d'un mélange de montmorillonite de pseudo-boehmite, de fluorite ( $CaF_2$ , Swanson et Tatge 1953) et de silice amorphe (Figure IV-18). La périodicité  $d_{001}$  de l'échantillon REM171 est de 15,9 Å ( $P/P_0 = 0,80$ ) et de 17,1 Å après gonflement à l'éthylène glycol.

Les valeurs obtenues pour la distance basale, sous une humidité relative  $P/P_0 = 0,80$  ou après gonflement à l'éthylène glycol, sont comparables à celles relevées dans la littérature pour la montmorillonite. Le constituant majoritaire des produits synthétisés est un phyllosilicate de type montmorillonite.

### 5.3. Analyses thermiques

Les échantillons REM169, 172, 173 et 171, ont été caractérisés par TG-ATD (Figure IV-19). Les phénomènes observés sont répertoriés dans le tableau IV-17.

Les courbes d'analyses thermiques de l'échantillon REM169 ( $Li^+$ ) présentent une déshydroxylation située à 640 °C caractéristique des montmorillonites (Cuadros et al. 1994, Garcia - Rodriguez et al. 1995, Alba et al. 1998). Enfin, un endotherme apparaît vers 860 °C. Celui-ci est attribué par DRX à une transition de la phase argileuse vers un mélange de phase amorphe et d'un ou de plusieurs composés cristallisés, n'ayant pas été identifiés.

Les courbes de l'échantillon REM172 ( $K^+$ ) sont affectées de deux déshydroxylations. Celles-ci sont situées respectivement vers 460 et 660 °C et correspondent à deux types de groupements hydroxyles de la charpente (Frost et al. 2000). Un endotherme, fin et intense, est observé vers 900 °C et correspond à une transformation du composé initial en phase amorphe (observée par DRX).

Les courbes de l'échantillon REM173 ( $NH_4^+$ ) possèdent deux déshydroxylations situées vers 450 et 620 °C. Des crochets endo - exo sont observés entre 880 et 980 °C correspondant à une amorphisation suivie d'une recristallisation sous forme d'un composé, ou d'un mélange de composés, n'ayant pas été identifiés.

Les courbes de l'échantillon REM171 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) présentent d'une déshydroxylation située vers 660 °C. Un exotherme est observé vers 450 °C et attribué à la présence de matière organique pollutant l'échantillon. Un fin endotherme est observé à 900 °C, celui-ci est attribué à une transformation progressive de l'échantillon en phase amorphe (observée par DRX).

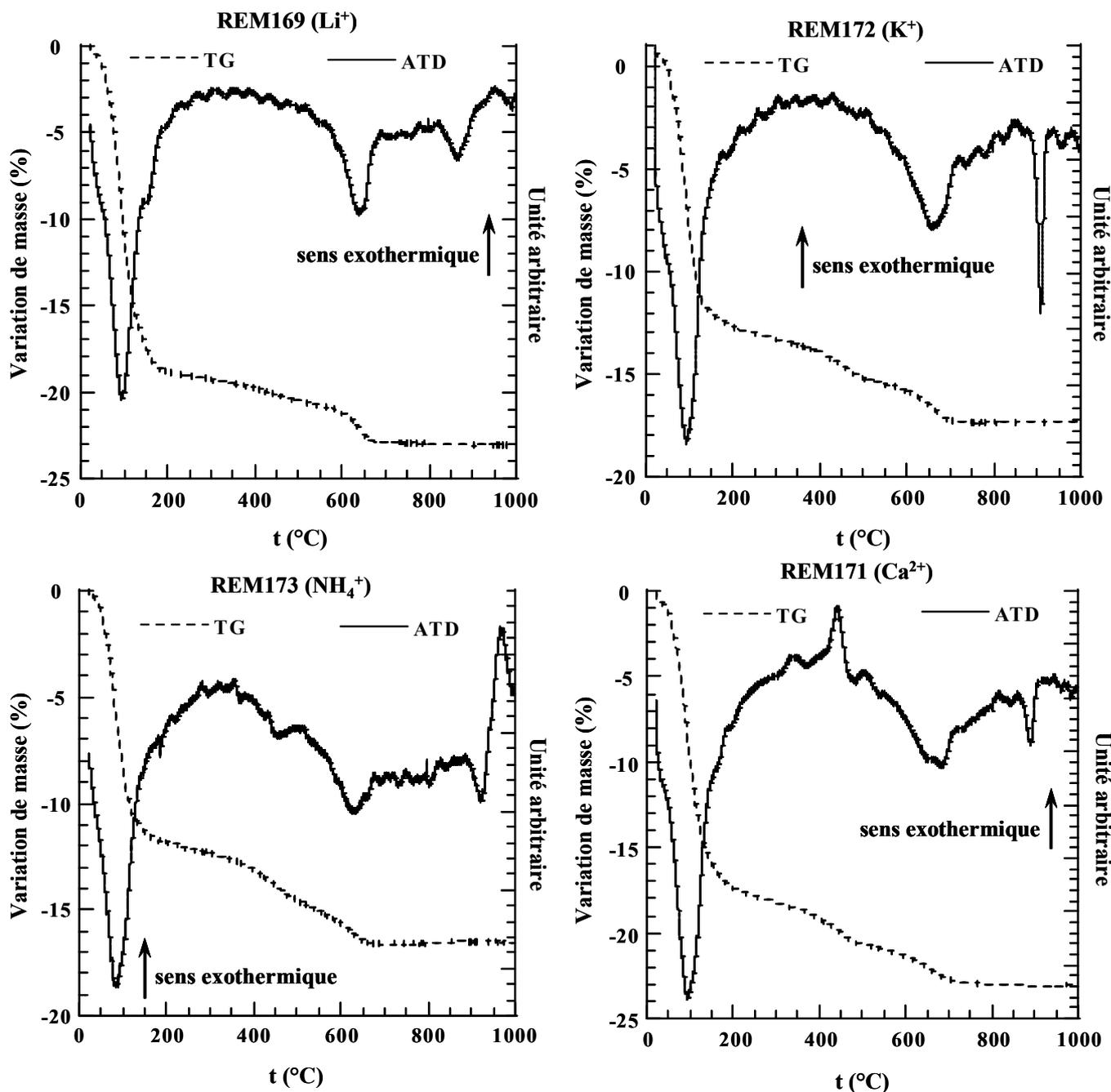


Figure IV-19 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des échantillons REM169, REM172, REM173 et REM171.

Référence	Endothermes			Exothermes		
	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution	t (°C)	Perte de masse associée (%)	Attribution
REM169	90 640 860	18,8 2,4 -	déshydratation déshydroxylation transition de phase			
REM054	90 660	21,9 2,3	déshydratation déshydroxylation			
REM172	90 460 660 910	13,5 2,1 1,9 -	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation transition de phase			
REM173	90 450 620	11,8 2,3 1,8	déshydratation déshydroxylation déshydroxylation	880 - 980	-	transition de phase
REM171	90 650 900	17,9 1,9 -	déshydratation déshydroxylation transition de phase	440	2,6	non attribué

Tableau IV-17 : Résultats de l'étude par analyses thermiques.

#### 5.4. Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}\text{Si}$

Seuls les échantillons REM169 ( $\text{Li}^+$ ) et 172 ( $\text{K}^+$ ) ont été étudiés par RMN  $^{29}\text{Si}$  (MAS), car les autres contiennent des impuretés (Figure IV-20 et Tableau IV-18).

Les spectres des échantillons REM169 et 172 possèdent trois composantes correspondant aux environnements Si(0Al), Si(1Al) (Sanz et Serratosa 1984, Plee et al. 1985, Morris et al. 1990) et à la silice amorphe.

En examinant les valeurs du rapport Si(0Al)/Si(1Al) obtenues pour les échantillons REM054 (Na<sup>+</sup>), 169 et 172, il apparaît que le premier, contenant du sodium, est celui possédant la valeur la plus grande et donc le moins de substitutions Al/Si. C'est également le seul échantillon qui ne contienne pas d'impureté autre que la silice amorphe.

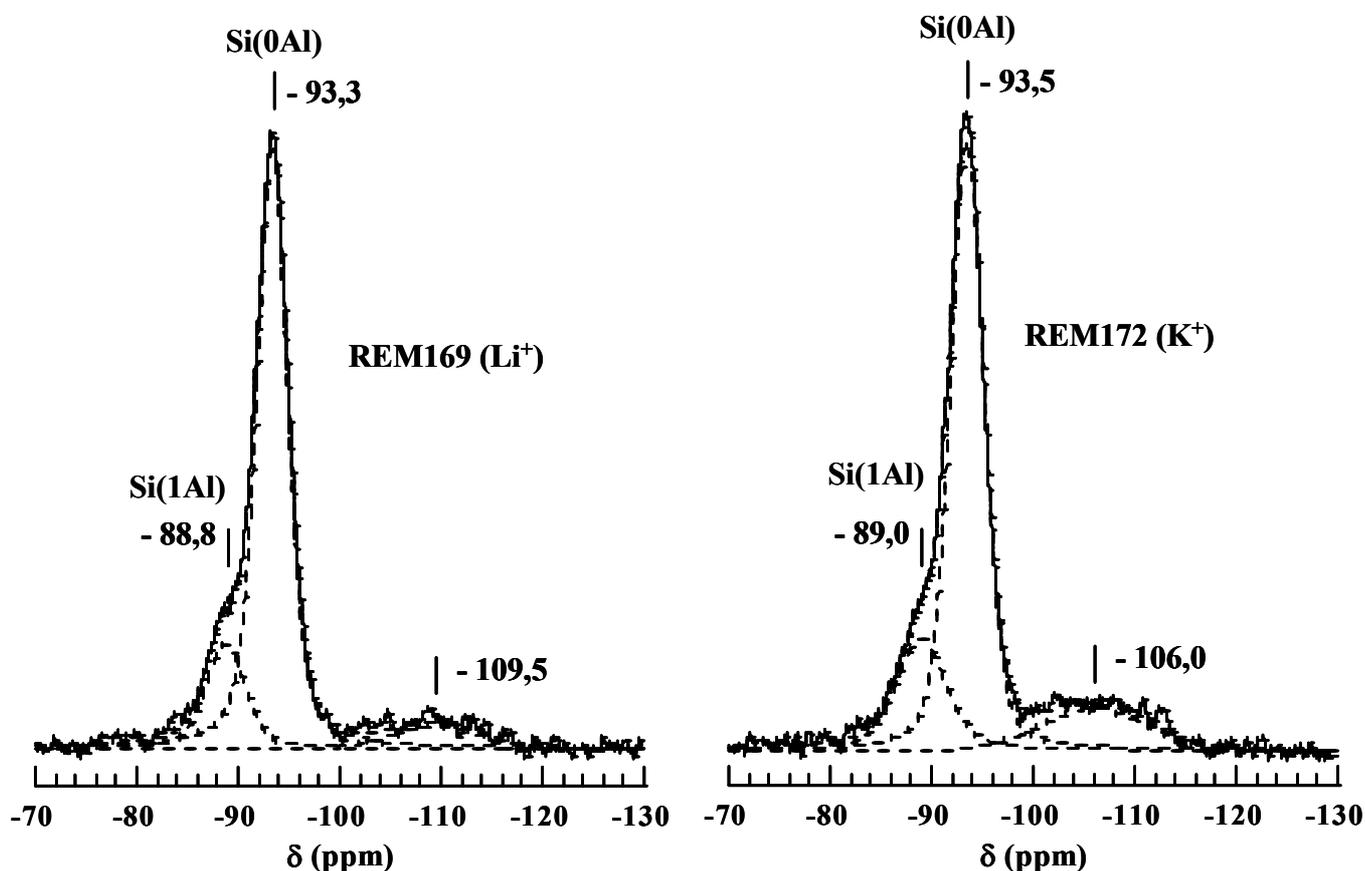


Figure IV-20 : Spectres MAS <sup>29</sup>Si des échantillons REM169 (Li<sup>+</sup>) et REM172 (K<sup>+</sup>) et déconvolution (référence tétraméthylsilane - TMS).

Réf.	Si(0Al)			Si(1Al)			Silice amorphe		Si(0Al)/ Si(1Al)
	δ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi-hauteur (Hz)	δ (ppm)	Surface (%)	Largeur à mi-hauteur (Hz)	δ (ppm)	Surface (%)	
REM169	-93,3	76	212	-88,8	17	274	-109,5	7	4,5
REM054	-93,5	70	238	-88,5	13	215	-109,5	17	5,3
REM172	-93,5	68	233	-89,0	19	346	-106,0	13	3,6

Tableau IV-18 : Déplacements chimiques, surface de pic, largeur à mi-hauteur et rapport Si(0Al)/Si(1Al) (référence tétraméthylsilane - TMS).

## 5.5. Résonance Magnétique Nucléaire $^{27}\text{Al}$

L'étude des différents échantillons par RMN  $^{27}\text{Al}$  (MAS) montre que les spectres possèdent une composante attribuée à  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et une ou plusieurs autres attribuées à  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (Figure IV-21 et Tableau IV-19).

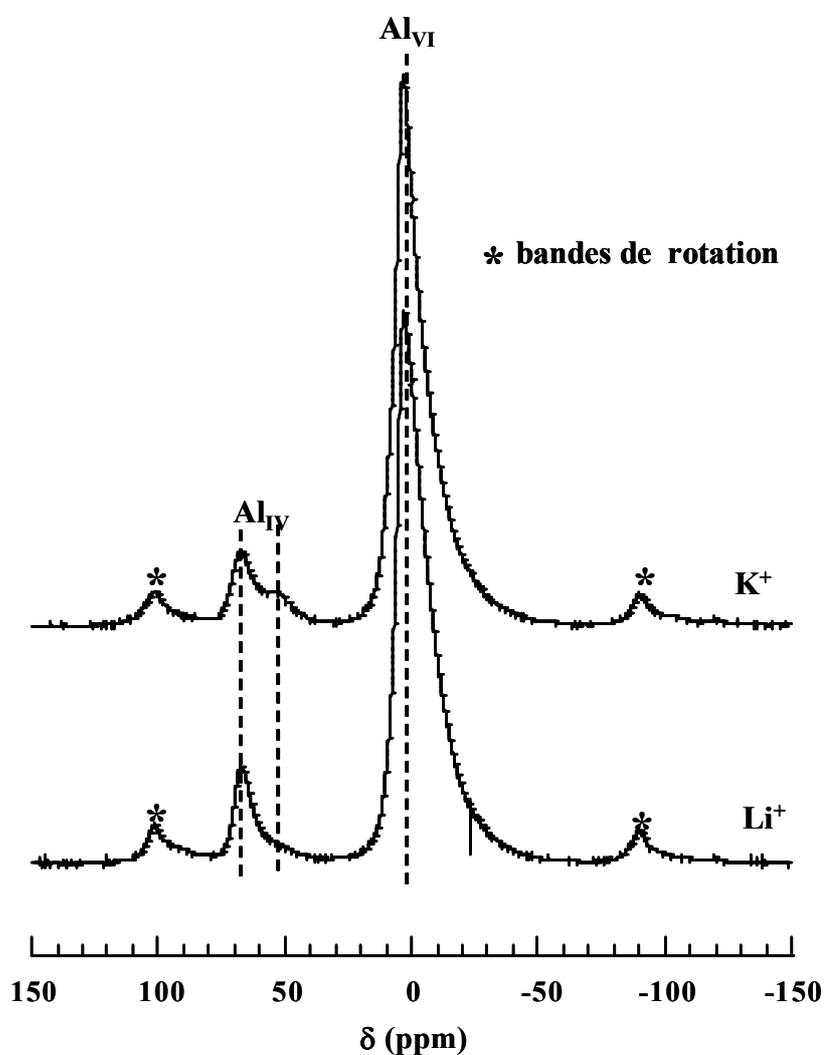


Figure IV-21 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons, REM169 et REM172 (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Référence	$\delta$ (ppm)		$Al_{VI}/Al_{IV}$
	$Al_{VI}$	$Al_{IV}$	
REM169	2,9	66,9	8,4
REM054	3,0	66,3	10,7
REM172	3,4	54,1 et 67,3	7,6

Tableau IV-19 : Déplacements chimiques et rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$  (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $Al(NO_3)_3$ ).

En examinant les valeurs du rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$ , l'échantillon REM054 ( $Na^+$ ) semble posséder le moins de substitutions Al/Si dans la couche tétraédrique. Ce résultat confirme l'étude par RMN  $^{29}Si$ .

Comme dans le cas de l'étude de l'influence du pH du milieu réactionnel, un dédoublement du signal tétraédrique est observé sur le spectre de l'échantillon REM172. Ces deux déplacements chimiques traduiraient également un désordre structural dans la couche tétraédrique, issu des ions  $K^+$  interfoliaires peu hydratés et non plus de la couche octaédrique. Ce phénomène a déjà été relevé par Drachman et al. (1997), même s'ils n'ont pas pu en expliquer l'origine.

### 5.6. Résonance Magnétique Nucléaire $^{19}F$

Les échantillons REM169 ( $Li^+$ ) et 172 ( $K^+$ ) ont également été étudiés par RMN  $^{19}F$  (MAS) (Figure IV-22).

Le spectre de l'échantillon REM169 est constitué de quatre bandes de résonance situées à - 133,4, - 153,2, - 176,0 et - 181,7 ppm correspondant respectivement aux environnements Al-Al-□, Mg-Al-□, Mg-Mg-Mg et Mg-Mg-Li de l'atome de fluor présent dans la structure du feuillet (Figure IV-22, Huve 1992, Huve et al. 1992, Butruille et al. 1993, Lhommédé 1995, Lhommédé et al. 1996). L'existence de ce dernier signal indique que le lithium migre vers la couche octaédrique, à moins que celui-ci ne s'intègre directement dans la

couche, au cours de la cristallisation. Un épaulement, n'ayant pas été attribué, apparaît vers -156,8 ppm.

Le spectre de l'échantillon REM172 présente les pics de résonance correspondant aux environnements Al-Al-□ (vers -132 ppm), Mg-Al-□ (vers -152 ppm) et Mg-Mg-Mg (vers -176 ppm) (Figure IV-22).

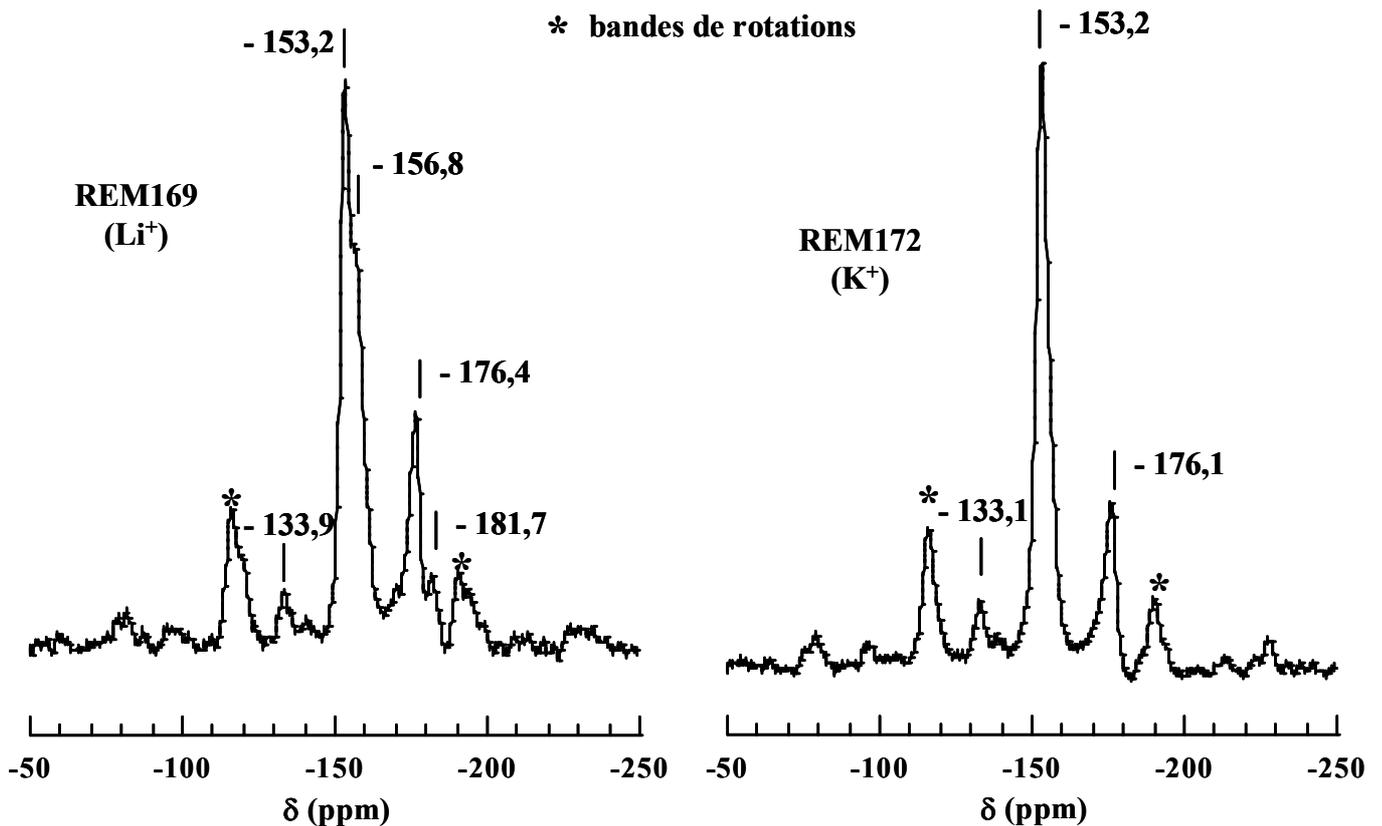


Figure IV-22 : Spectres MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons REM169 et REM172 (référence :  $\text{CFCl}_3$ ).

### 5.7. Conclusion

Le lithium utilisé comme cation de compensation pour la synthèse hydrothermale tend à être incorporé dans la structure du feuillet. Dans le cas du potassium les substitutions tétraédriques semblent être plus nombreuses que dans le cas du sodium. De plus l'existence d'une transition de phase vers 900 °C, qui n'est pas observée habituellement pour les montmorillonites, laisse penser que l'échantillon n'est pas pur. Un phyllosilicate dioctaédrique

non identifié est obtenu avec l'utilisation du cation  $\text{NH}_4^+$ . Enfin, l'utilisation du cation  $\text{Ca}^{2+}$ , dans ces conditions de synthèse, produit un mélange de phyllosilicate, de fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) et une importante quantité de silice.

**En conclusion de ces différentes observations, le sodium est probablement le meilleur cation de compensation à utiliser, dans les conditions de synthèses étudiées, pour obtenir un phyllosilicate pur de type montmorillonite.**

## **6. Conclusions**

Les paramètres clés : durée de la synthèse,  $\text{pH}_i$  et  $\text{pH}_f$  ainsi que teneur en fluor du milieu réactionnel, nature du cation de compensation, ... ont une grande influence sur la nature des phases obtenues.

L'étude de la durée de la synthèse montre la présence de kaolinite à côté du phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite après 36 h, puis sa disparition après 72 h. **La kaolinite semble être une phase intermédiaire de la cristallisation.**

**Un milieu réactionnel acide conduit à un phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite** doté cependant de quelques substitutions tétraédriques. **La diminution du caractère acide a pour effet d'augmenter le taux de substitution octaédrique. Le passage au caractère basique entraîne une diminution brutale de ce taux et une augmentation du taux de substitutions tétraédriques.** Cette évolution suit celle de l'aluminium dans le mélange réactionnel. L'aluminium est sous la forme du complexe octaédrique  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  stable en milieu acide. Celui-ci devient moins stable lorsque le milieu devient moins acide  $[\text{AlF}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{3-}$ , puis se transforme en complexe tétraédrique  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  en milieu basique. **Le  $\text{pH}_i$  optimal est compris entre 5,0 et 5,5.**

**La présence d'une petite quantité de fluor dans le milieu réactionnel acide est nécessaire à la cristallisation du phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite**, mais une quantité trop grande conduit à la formation d'impuretés fluorées. **Le rapport molaire  $\text{F}/\text{SiO}_2$  optimal est compris entre 0,05 et 0,10.**

**Parmi les cations de compensation étudiés : lithium, sodium, potassium, ammonium et calcium, l'ion sodium est le cation qui mobilise le moins les substitutions tétraédriques.** Ceci n'est pas étonnant compte tenu du fait que ce cation est l'un des moins chargé et que son énergie d'hydratation est moyenne.

# **Chapitre V**

**Etude structurale par EXAFS et  
RMN des phyllosilicates(Mg et Zn)  
de type montmorillonite**

## **1. Introduction**

Afin d'étudier la répartition des différents éléments dans les couches du feuillet et leur influence sur la structure cristalline, une étude par Spectroscopie d'Absorption des rayons X a été menée sur les phyllosilicates préparés précédemment et se rapprochant le plus d'une montmorillonite. De plus une étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)  $^{27}\text{Al}$ , utilisant la technique MAS, a été réalisée pour déterminer la quantité d'aluminium contenu dans chaque type de couche.

Notre choix s'est porté sur les échantillons REM053 ( $x = 0,10$ ) et REM054 ( $x = 0,20$ ) (chap. III) pour le système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et les échantillons REM072 ( $x = 0,10$ ) et REM073 ( $x = 0,20$ ) pour le système  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (chap. III). En effet, dans le cas des trois premiers, il s'agit de phyllosilicates de type montmorillonite associés à une très faible quantité de silice amorphe (observée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ ). Enfin, l'échantillon REM073 contient majoritairement un phyllosilicate de type montmorillonite et une faible quantité de phyllosilicate trioctaédrique (observée par DRX et TG-ATD) et de silice amorphe (RMN  $^{29}\text{Si}$ ). Dans la suite de ce chapitre, les échantillons seront nommés Mg01, Mg02, Zn01 et Zn02 respectivement pour REM053, REM054, REM072 et REM073.

## **2. Caractérisations complémentaires**

### 2.1. Analyse élémentaire

Avant de réaliser l'étude structurale de ces échantillons, ceux-ci ont subi une analyse élémentaire pour en déterminer la composition. Les résultats sont présentés dans le tableau V-1, ainsi que les formules chimiques de la demi-maille, calculées sur la base de 22 charges négatives par demi-maille. Ces formules chimiques ne sont qu'approximatives. En effet, elles prennent en compte l'aluminium total, sa répartition quantitative entre les couches octaédrique et tétraédrique étant inconnue. De plus la composition chimique de l'échantillon Zn02 comporte un excès de  $\text{SiO}_2$ . Or, la RMN de  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$  (chap. III) ont montré l'existence de substitutions tétraédriques. Ainsi, l'étude de tels composés de synthèse par des techniques de caractérisation usuellement utilisées dans le domaine des argiles, n'est pas suffisante pour évaluer la répartition des éléments constituant la charpente minérale.

Référence	Analyses élémentaires (% massique)							
	Na <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	H <sub>2</sub> O	somme
Mg01	2,03	1,63	-	22,53	55,54	0,23	17,90	99,86
Mg02	2,34	3,40	-	19,02	55,00	0,20	19,95	99,91
Zn01	1,36	-	3,21	22,21	57,58	0,28	15,77	100,41
Zn02	1,98	-	6,90	18,30	55,70	0,20	19,25	102,33
	Formule de demi-maille							
Mg01	Na <sub>0,28</sub> [Al <sub>1,81</sub> Mg <sub>0,18</sub> □ <sub>1,01</sub> ][Si <sub>3,93</sub> Al <sub>0,07</sub> ]O <sub>10</sub> (OH <sub>1,95</sub> F <sub>0,05</sub> ), 3,3 H <sub>2</sub> O							
Mg02	Na <sub>0,34</sub> [Al <sub>1,64</sub> Mg <sub>0,37</sub> □ <sub>0,99</sub> ][Si <sub>4,00</sub> ]O <sub>10</sub> (OH <sub>1,95</sub> F <sub>0,05</sub> ), 4,0 H <sub>2</sub> O							
Zn01	Na <sub>0,17</sub> [Al <sub>1,83</sub> Zn <sub>0,17</sub> □ <sub>1,00</sub> ][Si <sub>4,00</sub> ]O <sub>10</sub> (OH <sub>1,94</sub> F <sub>0,06</sub> ), 2,8 H <sub>2</sub> O							
Zn02	Na <sub>0,3</sub> [Al <sub>1,64</sub> Zn <sub>0,39</sub> □ <sub>0,97</sub> ][Si <sub>4,00</sub> ]O <sub>10</sub> (OH <sub>1,95</sub> F <sub>0,05</sub> ), 4,0 H <sub>2</sub> O, 0,25 SiO <sub>2</sub>							

Tableau V-1 : Résultats de l'analyse élémentaire et formules chimiques de demi-maille.

## 2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les échantillons ont également été examinés par Microscopie Electronique à Balayage (Figure V-1) afin d'observer leur morphologie.

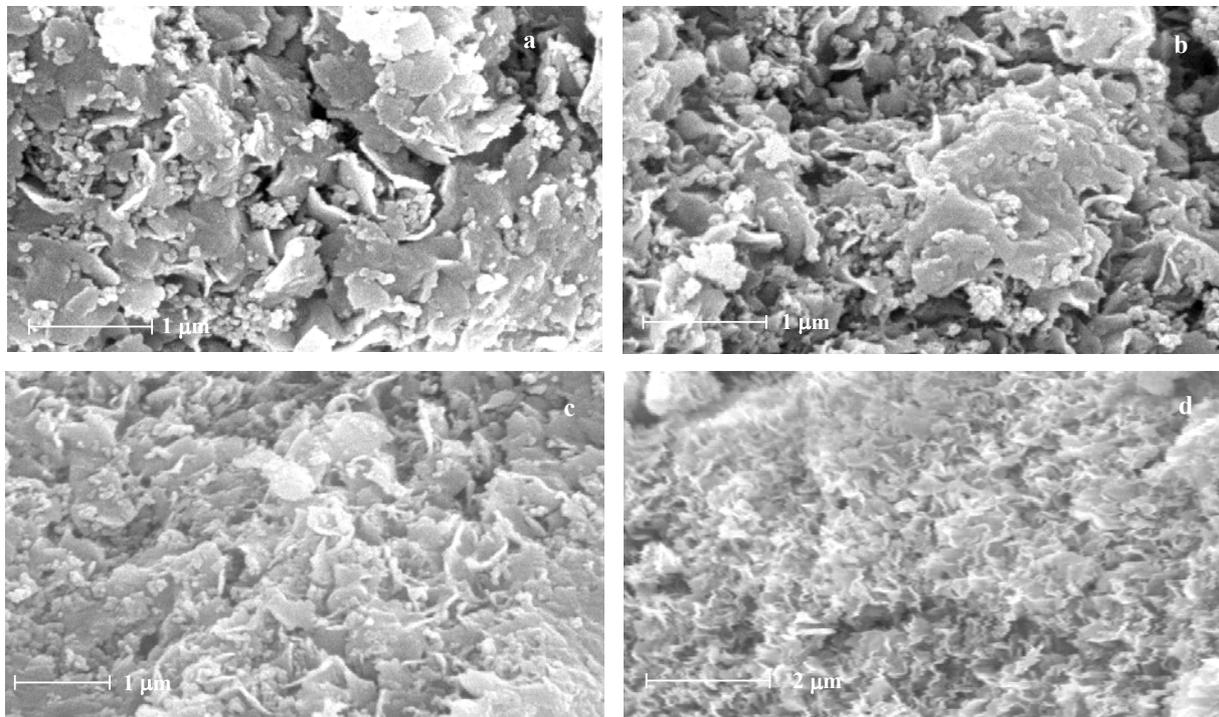


Figure V-1 : Vues par MEB des échantillons (a) Mg01, (b) Mg02, (c) Zn01 et (d) Zn02.

Les quatre échantillons présentent la morphologie de type rose des sables habituellement observée dans le cas des montmorillonites naturelles (Ma et Pierre 1999, Cravero et al. 2000).

### **3. Caractérisation par EXAFS**

Les quatre échantillons ont été étudiés par EXAFS à différents seuils d'absorption, suivant les éléments qui les composent :

- Mg01 au seuil K de Mg,
- Mg02 aux seuils K de Mg, Al et Si,
- Zn01 au seuil K de Zn,
- Zn02 au seuil K de Zn, Al et Si.

#### **3.1. Seuil K du zinc (9659 eV)**

Cinq spectres ont été enregistrés en mode transmission, avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s, entre 9450 et 10900 eV à une température comprise entre - 258 et - 253 °C. Pour chaque échantillon, les spectres ont été sommés pour améliorer la statistique de comptage (Figure V-2).

Chaque spectre présente un saut d'absorption au delà duquel apparaissent les oscillations EXAFS traduisant l'environnement de l'atome de zinc. Le saut d'absorption de Zn02 est plus important que celui de Zn01 car il contient plus de zinc. En effet, la hauteur du saut d'absorption est proportionnelle à la concentration de zinc et à l'épaisseur de l'échantillon (rappel de la loi d'absorption :  $\ln(I_0/I) = \mu x = \sigma n x$ , avec les intensités  $I_0$  du faisceau incident et  $I$  du faisceau transmis, le coefficient d'absorption  $\mu$ , l'épaisseur  $x$  de l'échantillon, la section efficace  $\sigma$  et le nombre d'atomes  $n$  par unité de volume).

La comparaison entre les spectres EXAFS des deux échantillons (Figure V-3) montre que l'amplitude des oscillations à faible vecteur d'onde  $k$  (3 - 6 Å<sup>-1</sup>) est sensiblement la même. Cette observation indique que l'environnement premiers voisins (oxygène) est sensiblement le même pour les deux échantillons. Cependant, des variations de l'amplitude des oscillations

sont observées pour des valeurs de  $k$  plus élevées ( $6 - 8 \text{ \AA}^{-1}$ ), traduisant une modification de l'environnement des seconds voisins du zinc d'un échantillon à l'autre.

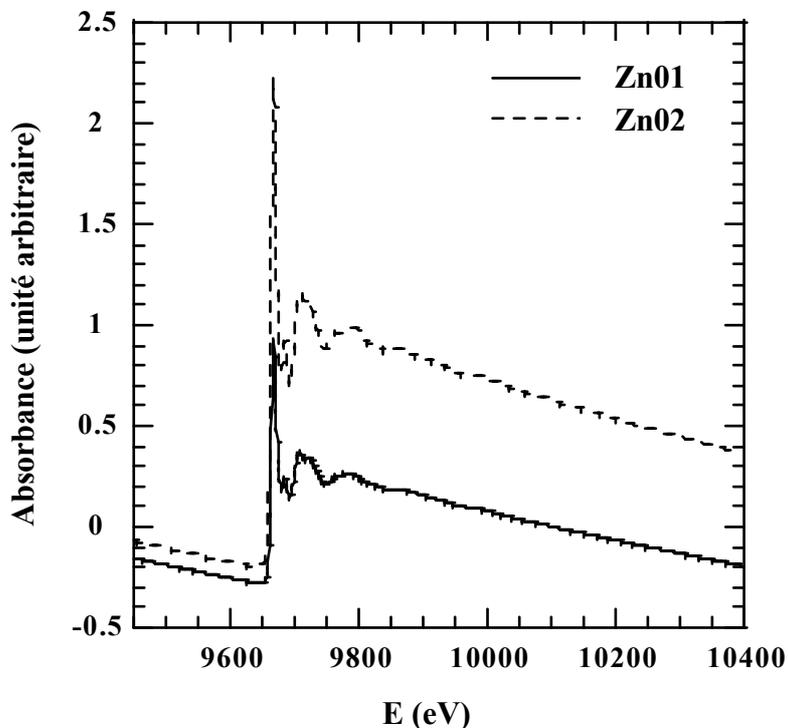


Figure V-2 : Spectres d'absorption des échantillons Zn01 et Zn02 enregistrés au seuil K de Zn.

L'origine de ces modifications peut être attribuée en examinant les amplitudes de rétrodiffusion pour les paires métal - métal calculées par Mc Kale et al. (1988) (Figure V-4), les mêmes déductions étant obtenues en utilisant le programme FEFF6 (Rehr et al. 1991). En effet, l'amplitude de rétrodiffusion de Zn possède un maximum pour des valeurs de  $k$  élevées ( $7 - 9 \text{ \AA}^{-1}$ ), alors que les amplitudes de Al et Si (très proches), possèdent un maximum pour des valeurs de  $k$  plus faibles ( $3 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ ) et sont fortement atténuées au delà de  $9 - 10 \text{ \AA}^{-1}$ . Les paires Zn-Zn contribuent majoritairement aux spectres EXAFS au delà de  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . Or, les oscillations ont des fréquences identiques au delà de cette valeur (Figure V-3), ce qui indique que la teneur en zinc a peu d'influence sur les distances métal - métal de la couche octaédrique.

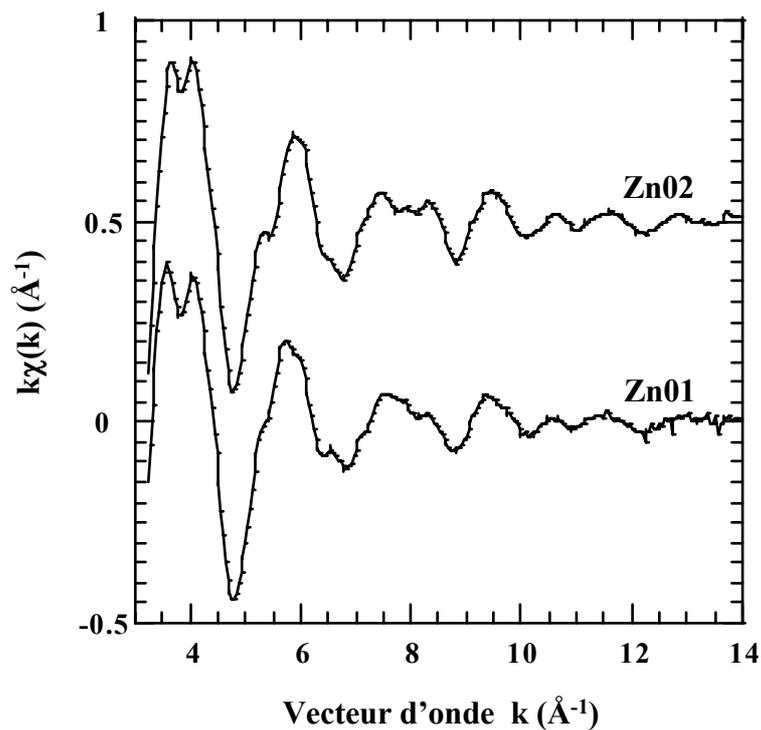


Figure V-3 : Spectres EXAFS au seuil K de Zn des échantillons Zn01 et Zn02.

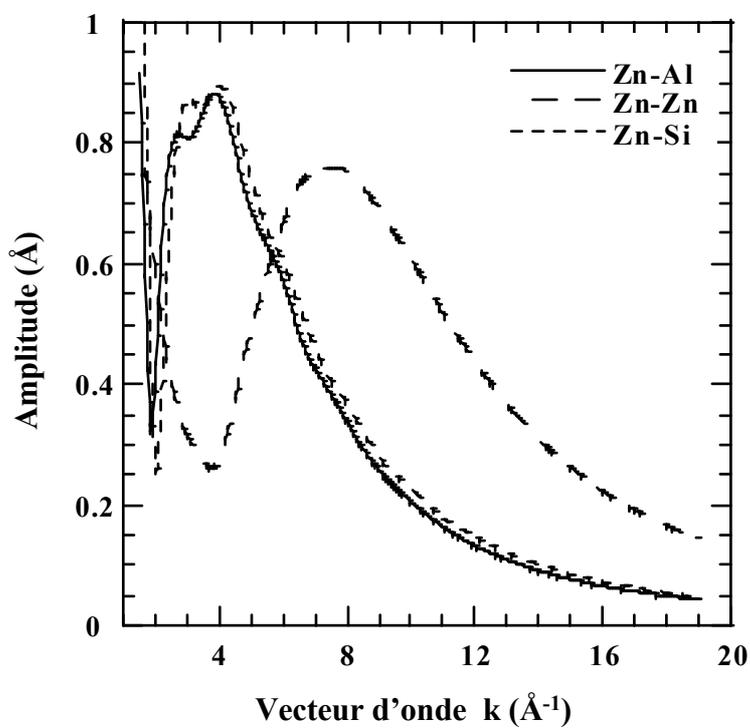


Figure V-4 : Tracé des amplitudes des paires Zn-Al et Zn-Zn (distance interatomique de 3,0 Å) et de la paire Zn-Si (distance interatomique de 3,2 Å), calculées par la méthode de Mc Kale (1988).

Le calcul des transformées de Fourier (TF) de ces spectres EXAFS a été réalisé entre 3,3 et 14,1 Å<sup>-1</sup>. Les modules des TF (Figure V-5) présentent plusieurs pics d'intensité décroissante jusqu'à des valeurs élevées de R, traduisant un ordre structural à moyenne distance.

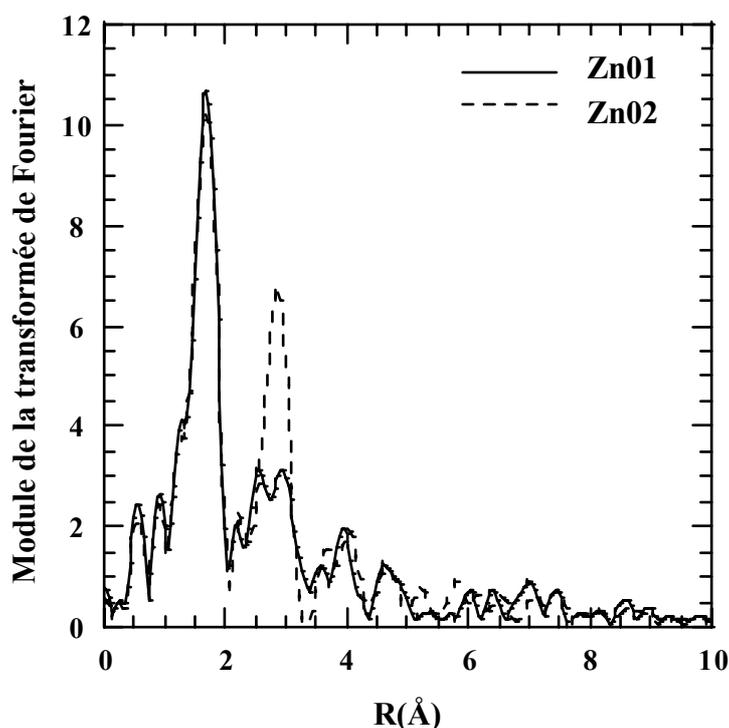


Figure V-5 : Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K de Zn des échantillons Zn01 et Zn02.

Les pics les plus intenses, situés entre 1 et 2 Å, correspondent aux premiers voisins oxygènes. Les pics situés entre 2 et 3,5 Å sont attribués aux seconds voisins de l'atome de zinc central. Celui-ci peut subir l'influence des atomes d'aluminium et de zinc contenus dans la couche octaédrique, mais aussi des atomes de silicium ou d'aluminium de la couche tétraédrique. En effet, dans le réseau du modèle de montmorillonite (Tsipursky et Drits 1984, § 9., chap. II, p. 59-60), la plus courte distance métal - métal dans la couche octaédrique est 2,99 Å, alors que celles séparant les éléments de la couche octaédrique et de la couche tétraédrique sont comprises entre 3,11 et 3,18 Å. Les contributions de ces seconds voisins ne sont pas séparées, néanmoins il semble qu'il y ait deux composantes. L'intensité de l'une d'entre elle augmente très fortement de la TF de l'échantillon Zn01 à celle de l'échantillon

Zn02. Cette augmentation peut être attribuée à la teneur en zinc qui est deux fois plus importante dans l'échantillon Zn02. Un décalage existe entre les valeurs de l'abscisse R de la TF et les distances interatomiques obtenues par simulation. Ce phénomène est dû à la présence du déphasage dans l'argument du sinus dans la formule 1 (p. 48). En première approximation, ce déphasage varie linéairement avec k.

### 3.1.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins

La transformée de Fourier inverse (TFI) correspondant au premier pic a été calculée entre 0,9 et 2,1 Å pour les deux échantillons. Les simulations ont été réalisées en utilisant des phases et amplitudes expérimentales (ZnO), puis calculées par le programme FEFF6 (Rehr et al. 1991). La meilleure simulation obtenue pour chaque échantillon (phase et amplitude expérimentales) est représentée sur la figure V-6 et les paramètres structuraux déduits sont donnés dans le tableau V-2. Ceux-ci sont : le nombre de voisin N, la distance interatomique R, le facteur de Debye-Waller  $\sigma$  et le résidu qui caractérise l'accord entre les courbes expérimentale et simulée, plus celui-ci est faible, meilleure est la simulation.

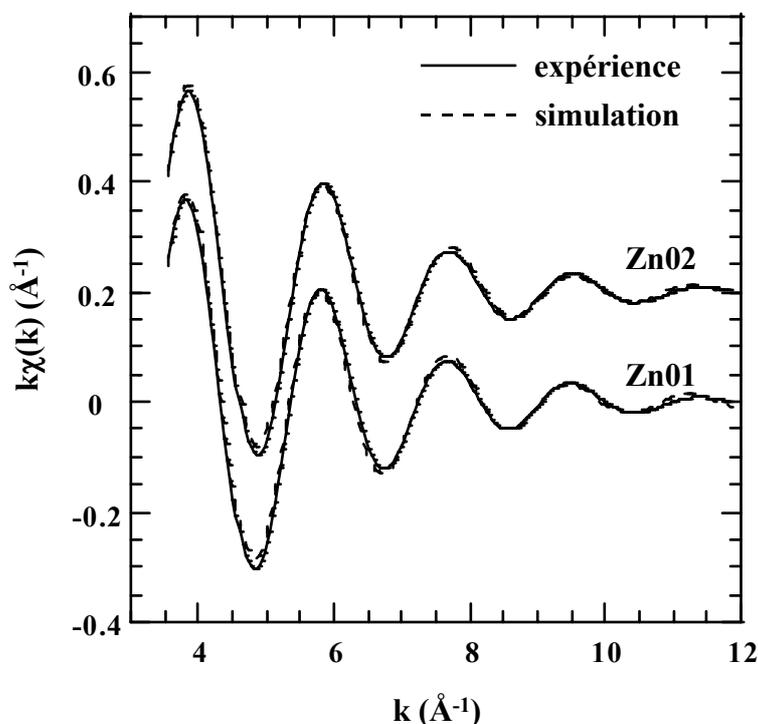


Figure V-6 : Meilleures simulations des TFI de l'environnement des premiers voisins de Zn pour les échantillons Zn01 et Zn02.

Référence	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Résidu
Zn01	6,0 ± 0,1	2,08 ± 0,02	0,004	6,5.10 <sup>-3</sup>
Zn02	6,0 ± 0,1	2,07 ± 0,02	0,004	3,8.10 <sup>-3</sup>

Tableau V-2 : Résultats de l'analyse des premiers voisins oxygène de l'environnement de l'atome de Zn dans les échantillons Zn01 et Zn02.

Le nombre de premiers voisins obtenu est de 6, confirmant la présence du zinc dans la couche octaédrique du feuillet. Les distances Zn-O, respectivement de 2,08 et 2,07 Å pour Zn01 et Zn02, sont très différentes de celle calculée, à partir du modèle de Tsipursky et Drits, pour un site octaédrique M<sub>2</sub> (R<sub>M<sub>2</sub>-O</sub> = 1,94 Å). Cette importante déviation par rapport au modèle est indicatrice d'une importante déformation du polyèdre de coordination du zinc.

### 3.1.2. Résultats des simulations de l'environnement seconds voisins

Les TFI correspondant aux pics attribués aux seconds voisins du zinc ont été calculées entre 2,0 et 3,5 Å<sup>-1</sup> pour les deux échantillons. La meilleure simulation obtenue pour chaque échantillon, en utilisant les phases et amplitudes calculées par FEFF6 (Rehr et al. 1991), est représentée sur la figure V-7 et les paramètres structuraux déduits sont donnés dans le tableau V-3.

Référence	Paire atomique	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Résidu
Zn01	Zn-Al	2,0 ± 0,1 <sup>[b]</sup>	2,98 ± 0,04	0,007	1,4.10 <sup>-2</sup>
	Zn-Zn	2,0 ± 0,1 <sup>[b]</sup>	3,11 ± 0,04	0,005	
	Zn-Si	4,0 <sup>[a]</sup>	3,17 ± 0,04	0,005	
Zn02	Zn-Al	1,7 ± 0,1 <sup>[b]</sup>	2,97 ± 0,04	0,006	4,9.10 <sup>-2</sup>
	Zn-Zn	2,3 ± 0,1 <sup>[b]</sup>	3,11 ± 0,04	0,006	
	Zn-Si	4,0 <sup>[a]</sup>	3,25 ± 0,04	0,005 <sup>[a]</sup>	

<sup>[a]</sup> paramètre fixé, <sup>[b]</sup> la somme de N<sub>Al</sub> et N<sub>Zn</sub> est fixé a quatre

Tableau V-3 : Résultats de l'analyse des seconds voisins métalliques de l'environnement de l'atome de Zn dans les échantillons Zn01 et Zn02.

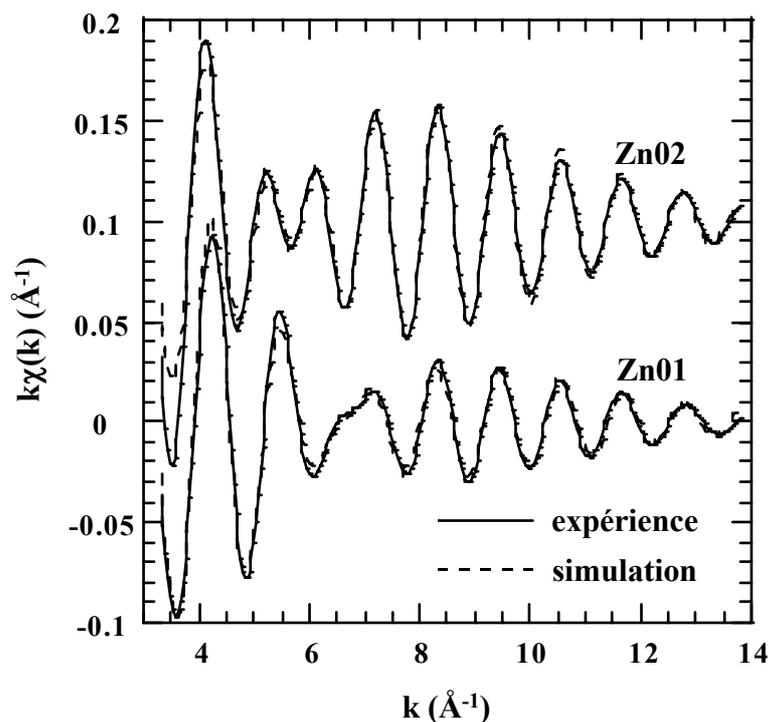


Figure V-7 : Meilleures simulations des TFI de l'environnement des seconds voisins de Zn pour les échantillons Zn01 et Zn02.

Dans la couche octaédrique, les distances Zn-Al et Zn-Zn sont trouvées égales à 2,98 et 3,11 Å respectivement. Les atomes de silicium (aluminium) de la couche tétraédrique contribuent aussi à l'environnement seconds voisins du zinc de la couche octaédrique. Les distances Zn-Si(Al) intercouches ont été déterminées comme étant égales à 3,17 et 3,25 Å respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02. La deuxième valeur est plus importante que la distance moyenne  $R_{Al-Si}$  du modèle qui est de 3,15 Å. Cet important résultat démontre que la charpente de la montmorillonite est soumise à des distorsions locales d'autant plus importantes, entre les couches du feuillet, que la quantité de zinc est plus grande.

L'étude de l'environnement des seconds voisins de Zn a permis d'obtenir un rapport  $N_{Zn}/N_{Al}$  (initialement pris égal à 1/3, puis modifié progressivement afin d'obtenir la valeur minimale du résidu) égal à 1,0 et 1,3 respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02 (Tableau V-3). Ces valeurs sont étonnamment élevées. En effet, l'observation de triades Mg-Mg-Mg par RMN  $^{19}F$  est en faveur d'un certain ordre dans la distribution des lacunes dans la couche octaédrique. Si différents arrangements de lacunes ordonnées sont considérés, le nombre de coordination total, somme des atomes Zn et Al seconds voisins, peut être de 3, 4

ou 5. Dans les simulations, nous avons donc fixé le nombre total moyen de voisins métalliques (Al + Zn) de Zn à 4. Or, d'après les analyses élémentaires (Tableau V-1, p. 166), la couche octaédrique contient 10 Al pour 1 Zn et 4 Al pour 1 Zn respectivement dans Zn01 et Zn02. Dans ces conditions, environ 1 site octaédrique sur 15 est occupé par Zn dans Zn01 et 2 sur 15 dans Zn02. Si la distribution des atomes de Zn et de Al était aléatoire, le nombre de d'atomes de Zn seconds voisins de Zn devrait être presque nul, ce qui est en désaccord avec les résultats qualitatifs et quantitatifs de l'étude par EXAFS. Ainsi, une importante agrégation du zinc est mise en évidence dans la couche octaédrique.

L'orientation préférentielle des cristaux n'a pas été prise en considération dans ce travail, ainsi seule une estimation du rapport  $N_{Zn}/N_{Al}$  peut en être déduite. Afin de déterminer les nombres de coordinations absolus, une analyse texturale similaire à celles réalisées par Manceau et al. serait nécessaire (Manceau et al. 1998, Manceau et Schlegel 2001).

### 3.2. Seuil K du magnésium (1305 eV)

Sept spectres ont été enregistrés, avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 4 s par point, en mode fluorescence entre 1250 et 1560 eV à température ambiante et sommés pour chaque échantillon afin d'améliorer la statistique de comptage ( Figure V-8). Pour les deux échantillons étudiés, des oscillations EXAFS apparaissent après le saut d'absorption. Comme dans le cas du zinc, le seuil d'absorption est plus important pour l'échantillon qui contient la plus grande quantité de magnésium.

La comparaison des spectres EXAFS des échantillons Mg01 et Mg02 (Figure V-9) montre que l'environnement du magnésium est sensiblement le même dans les deux cas.

Le calcul de la TF des spectres EXAFS a été réalisé entre 2,1 et 7,2 Å<sup>-1</sup>. Les modules des TF (Figure V-10) possèdent plusieurs pics d'intensité décroissante avec la valeur de R, traduisant un ordre structural à moyenne distance.

La faible étendue des spectres EXAFS (2 - 8 Å<sup>-1</sup>, Figure V-9) n'a pas permis de réaliser l'étude de l'environnement des seconds voisins jusqu'à présent. Le pic observé entre 1 et 2,5 Å sur la TF de chaque échantillon est attribué à l'environnement des premiers voisins oxygène des échantillons.

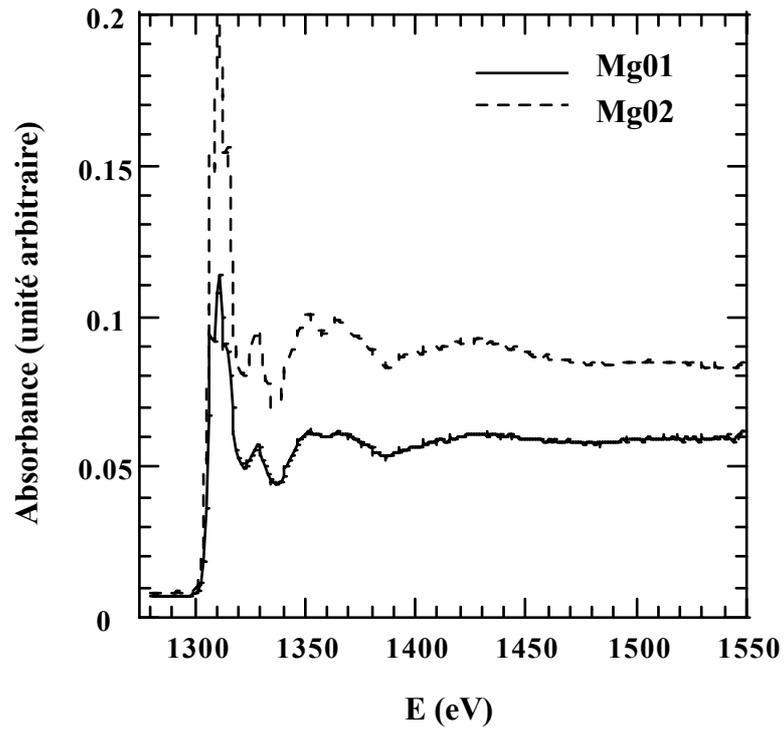


Figure V-8 : Spectres d'absorption des échantillons Mg01 et Mg02 enregistrés au seuil K de Mg.

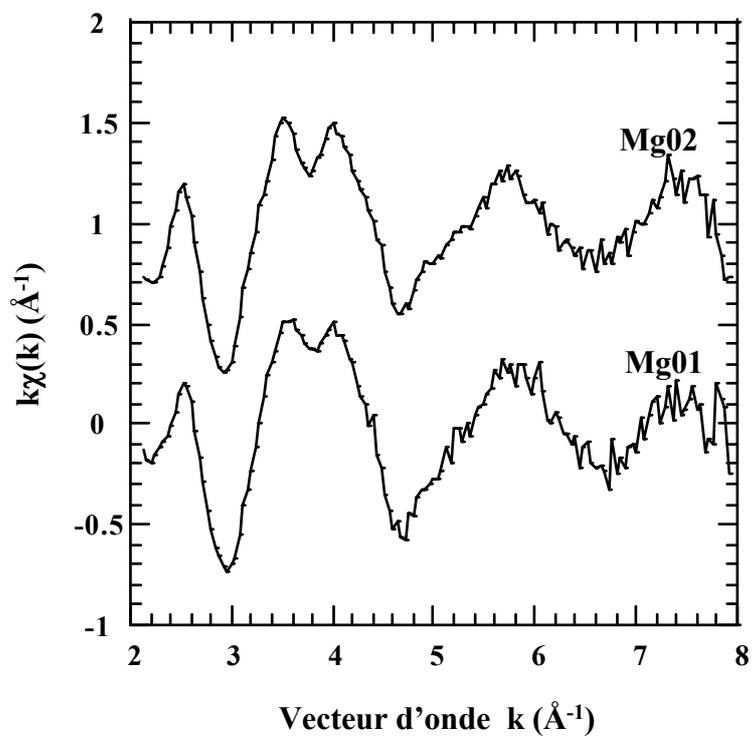


Figure V-9 : Spectres EXAFS au seuil K de Mg des échantillons Mg01 et Mg02.

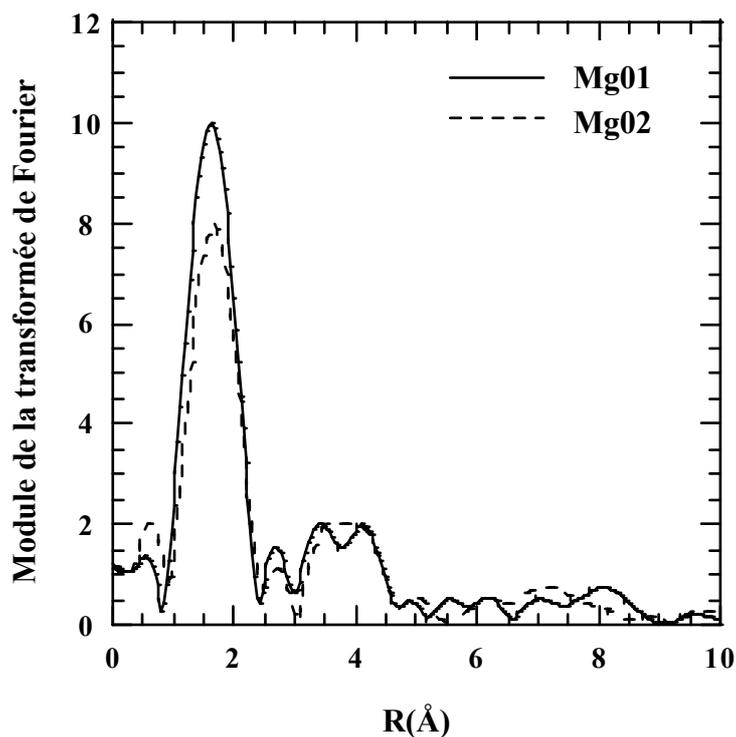


Figure V-10 : Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K de Mg des échantillons Mg01 et Mg02.

### 3.2.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins

La TFI correspondant au premier pic a été calculé entre 0,8 et 2,4 Å pour l'échantillon Mg01 et entre 0,9 et 2,4 Å pour l'échantillon Mg02. La meilleure simulation obtenue pour l'environnement des premiers voisins de chaque échantillon en utilisant des phases et des amplitudes expérimentales (MgO), est représentée sur la figure V-11 et les paramètres structuraux déduits sont donnés dans le tableau V-4.

Le nombre de six voisins oxygène confirme la présence du magnésium dans la couche octaédrique du feuillet. Les distances Mg-O de 2,12 et 2,13 Å obtenues sont assez proches des distances Zn-O (2,07 et 2,08 Å), mais très différentes de celles calculées pour le modèle de montmorillonite (1,94 Å). La déformation du polyèdre de coordination est donc également observée dans le cas du magnésium.

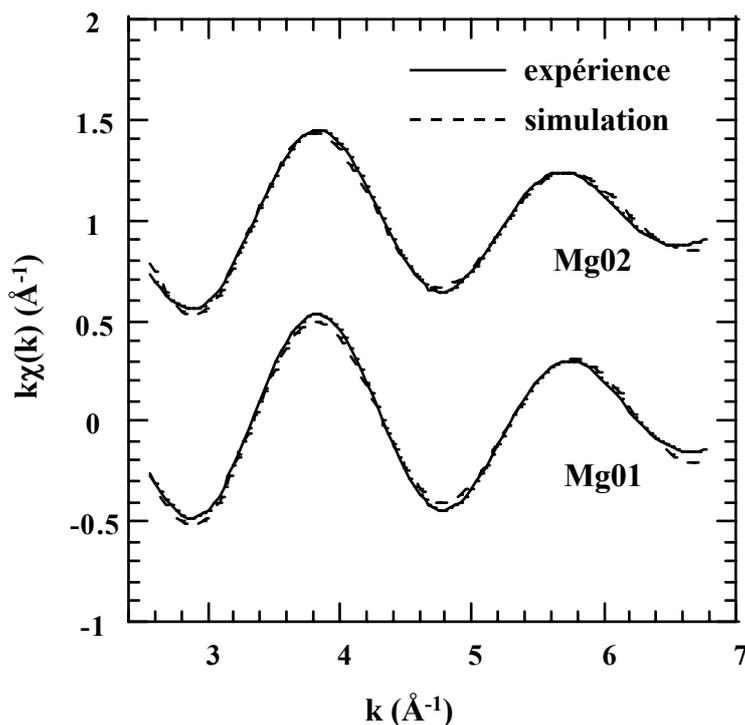


Figure V-11 : Meilleures simulations des TFI de l'environnement des premiers voisins obtenues au seuil K de Mg pour les échantillons Mg02 et Zn02.

Référence	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Résidu
Mg01	$6,0 \pm 0,1$	$2,12 \pm 0,02$	0,006	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Mg02	$6,0 \pm 0,1$	$2,13 \pm 0,02$	0,007	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Tableau V-4 : Résultats de l'analyse des premiers voisins oxygène de l'environnement de l'atome de Mg dans les échantillons Mg01 et Mg02.

### 3.3. Seuil K de Al (1559 eV)

Les spectres des échantillons Mg02 et Zn02 ont été enregistrés une première fois au seuil K de Al en mode détection de rendement total d'électrons. Ceux-ci sont déformés en raison de phénomènes de charge à la surface de l'échantillon se produisant au cours des mesures. Les spectres ont été enregistrés, une seconde fois, à température ambiante en mode fluorescence entre 1550 et 1820 eV, avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s par point (Figure V-12). Les deux sauts d'absorption sont sensiblement les mêmes, en effet les teneurs en aluminium des deux échantillons sont voisines (Tableau V-1, p. 166). La

comparaison entre les spectres EXAFS (Figure V-13) montre que l'environnement des premiers voisins est le même dans les deux cas.

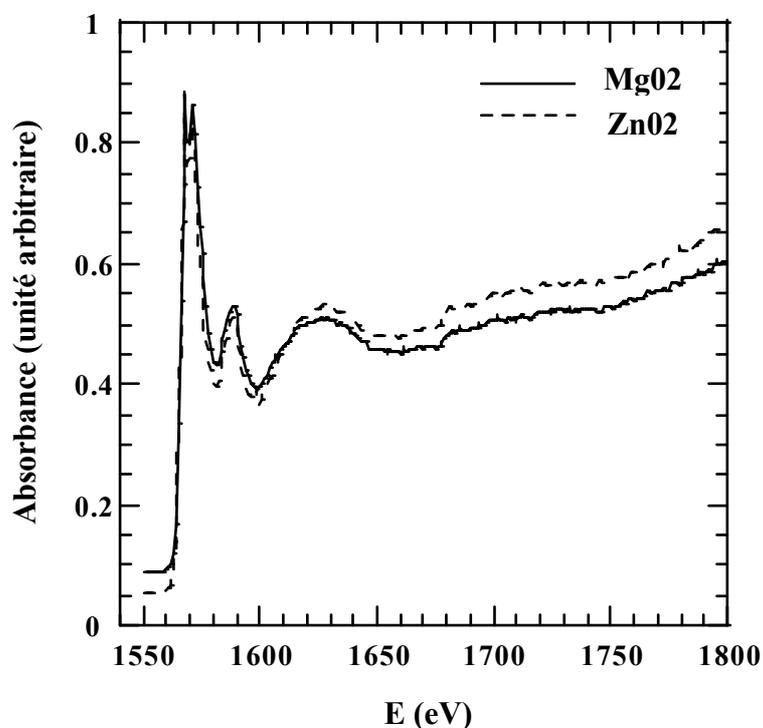


Figure V-12 : Spectres d'absorption des échantillons MgO2 et ZnO2 enregistrés au seuil K de Al.

Le calcul de la TF a été réalisé entre 2,2 et 8,0  $\text{\AA}^{-1}$ . Les modules des TF (Figure V-14) présentent plusieurs pics jusqu'à des valeurs de R de 6 - 7  $\text{\AA}$ , traduisant un ordre structural à moyenne distance. La faible étendue des spectres EXAFS (2 - 8  $\text{\AA}^{-1}$ , Figure V-13) n'a pas permis de réaliser l'étude de l'environnement des seconds voisins jusqu'à présent. Aussi, seule la valeur de la distance Al-O a été obtenue par l'étude de l'environnement des premiers voisins.

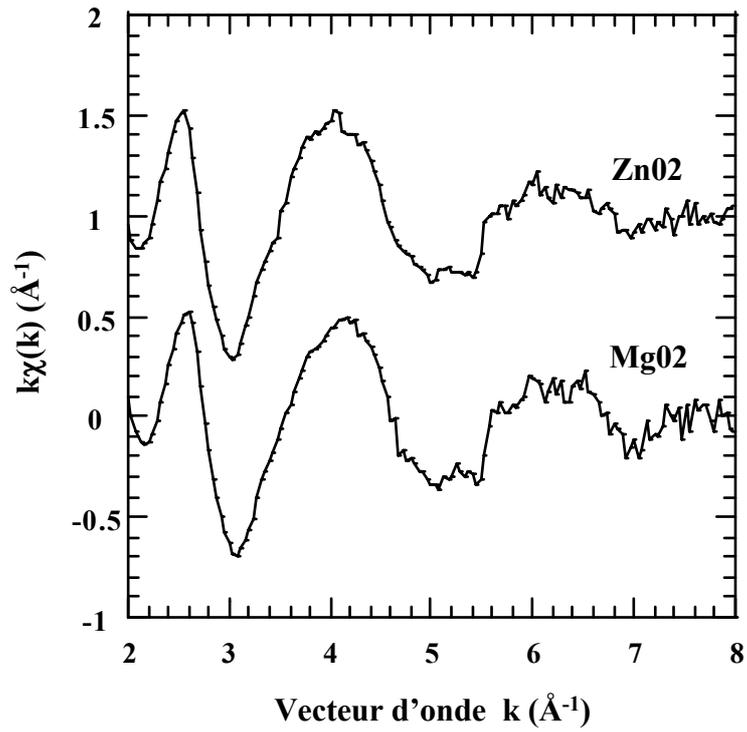


Figure V-13 : Spectres EXAFS au seuil K de Al des échantillons MgO2 et ZnO2.

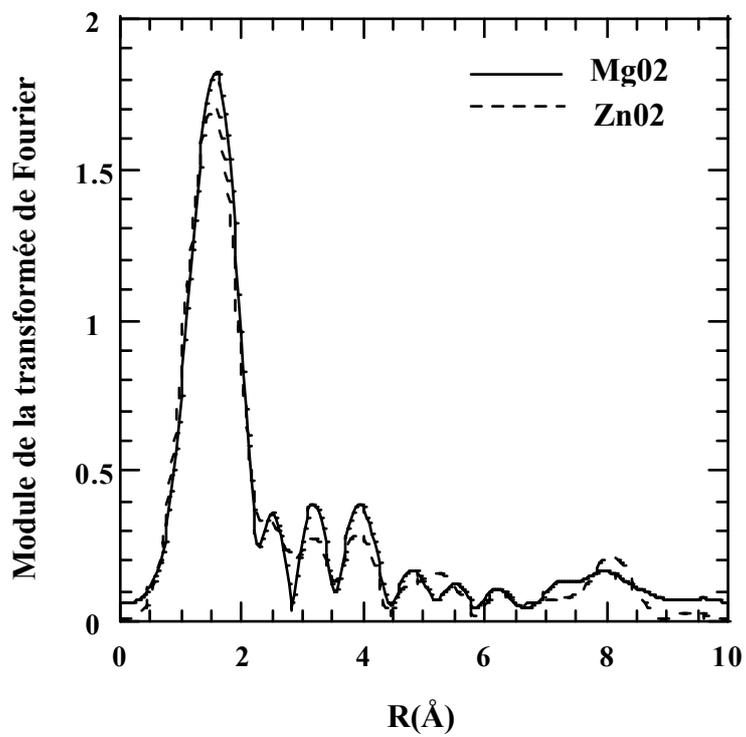


Figure V-14 : Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K de Al des échantillons MgO2 et ZnO2.

### 3.3.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins

La TFI correspondant au premier pic a été calculée entre 0,6 et 2,4 Å pour les deux échantillons. Les meilleures simulations sont représentées sur la figure V-15 et les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau V-5. Dans ce cas, les phases et l'amplitude utilisées ont été calculées par le programme FEFF6 (Rehr et al. 1991).

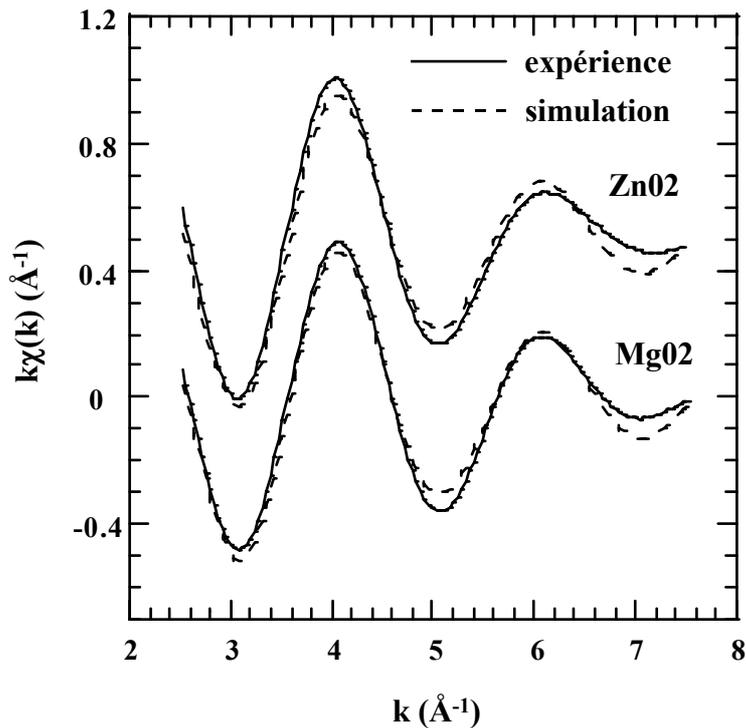


Figure V-15 : Meilleures simulations des TFI de l'environnement des premiers voisins obtenues au seuil K de Al pour les échantillons MgO<sub>2</sub> et ZnO<sub>2</sub>.

Référence	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Résidu
MgO <sub>2</sub>	$6,0 \pm 0,1$	$1,93 \pm 0,02$	0,006	$2,0 \cdot 10^{-2}$
ZnO <sub>2</sub>	$6,0 \pm 0,1$	$1,92 \pm 0,02$	0,008	$3,1 \cdot 10^{-2}$

Tableau V-5 : Résultats de l'analyse des premiers voisins oxygène de l'environnement de l'atome de Al dans les échantillons MgO<sub>2</sub> et ZnO<sub>2</sub>.

L'aluminium, qui se répartit dans les couches tétraédrique et octaédrique, reste majoritairement dans la seconde. Ceci permet de considérer que la coordinence de

l'aluminium est de 6 et la distance Al-O est trouvée égale à 1,93 et 1,92 Å respectivement pour les échantillons Mg02 et Zn02, ce qui est très proche de la valeur moyenne obtenue pour le modèle (1,94 Å). Le polyèdre de coordination de l'aluminium ne subit donc pas de déformation.

### 3.4. Seuil K de Si (1839 eV)

Cinq spectres ont été enregistrés en mode rendement total d'électrons entre 1800 et 2700 eV, avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 1 s par point (Figure V-16). La différence de hauteur de seuil n'est pas notable, du fait que la teneur en silicium des deux échantillons est assez proche. L'environnement premiers voisins est le même pour les deux échantillons, d'après la comparaison de l'amplitude des oscillations des spectres EXAFS (Figure V-17), pour des valeurs de k comprises entre 3 et 6 Å<sup>-1</sup>.

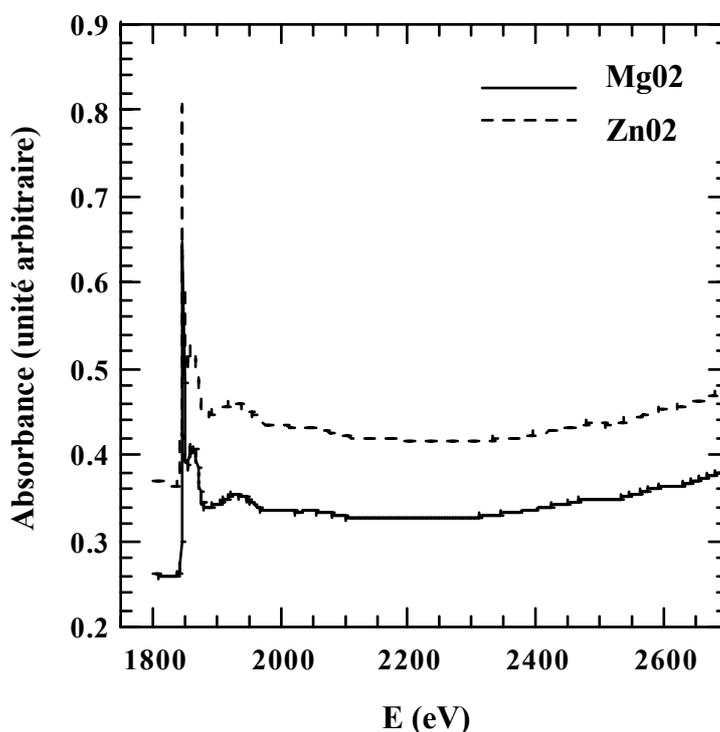


Figure V-16 : Spectres d'absorption des échantillons Mg02 et Zn02 enregistrés au seuil K de Si.

Le calcul des TF à partir des spectres EXAFS bruts a présenté certaines difficultés. En effet, un important résidu de ligne de base apparaissant sur les modules des TF, les spectres EXAFS ont subi un traitement visant à éliminer le bruit résiduel. Le traitement a consisté à lisser à plusieurs reprises le spectre brut (sept itérations), puis à soustraire la courbe obtenue au spectre original. Le dépouillement a ensuite été poursuivi comme à l'accoutumé.

La TF des spectres lissés a été calculée entre 2,8 et 11,0 Å<sup>-1</sup> (Figure V-18). Le pic principal de chaque TF situé entre 0,5 et 1,8 Å est attribué à l'environnement premiers voisins oxygène du silicium. Les pics situés entre 1,8 et 3,8 Å sont attribués à l'environnement des seconds voisins de la couche tétraédrique, mais aussi de la couche octaédrique.

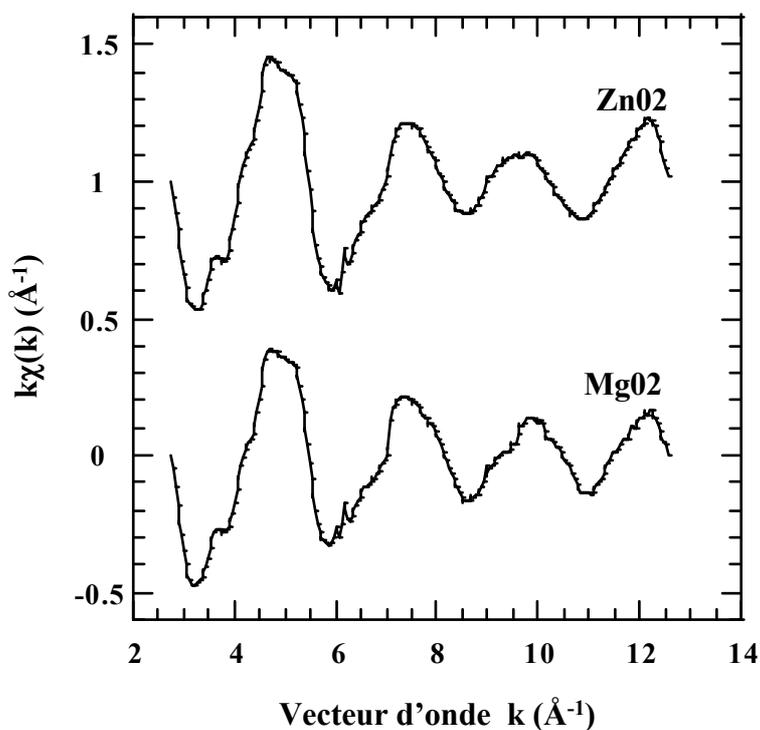


Figure V-17 : Spectres EXAFS au seuil K de Si des échantillons Mg02 et Zn02.

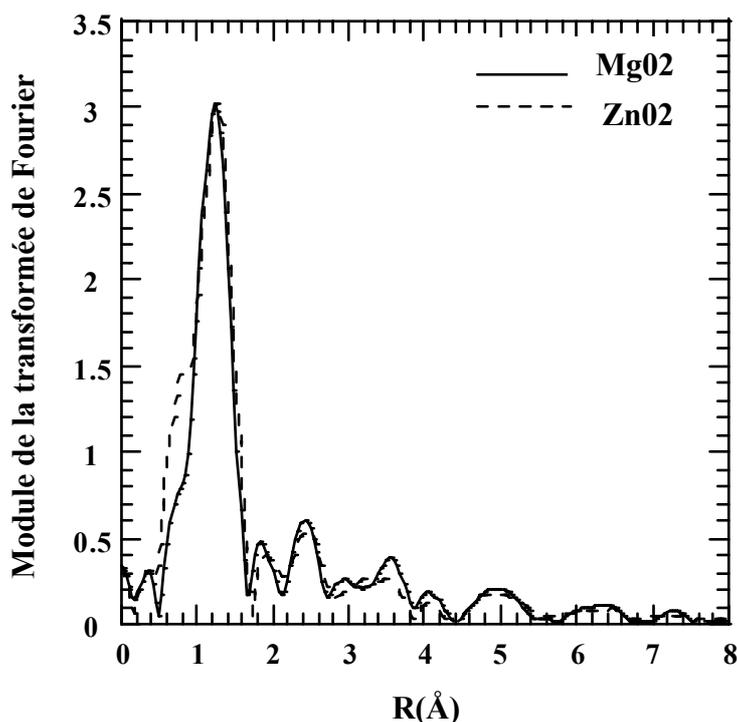


Figure V-18 : Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K de Si des échantillons MgO2 et ZnO2.

### 3.4.1. Résultats des simulations de l'environnement premiers voisins

La TFI du premier pic a été calculée entre 0,5 et 1,7 Å pour les deux échantillons. La meilleure simulation obtenue pour chaque échantillon est représentée sur la figure V-19 et les paramètres structuraux obtenus sont inscrits dans le tableau V-6.

Les résultats obtenus montrent que le silicium est en coordinence tétraédrique dans la structure et que la distance moyenne Si-O est de l'ordre de 1,60 - 1,61 Å. Ces valeurs sont équivalentes à celle observée pour le modèle de Tsipursky et Drits dont la valeur moyenne est 1,62 Å. Ce résultat est également très proche de celui du quartz (1,60 Å). Ainsi le polyèdre de coordination ne subit pas de déformation dans le cas de la couche tétraédrique.

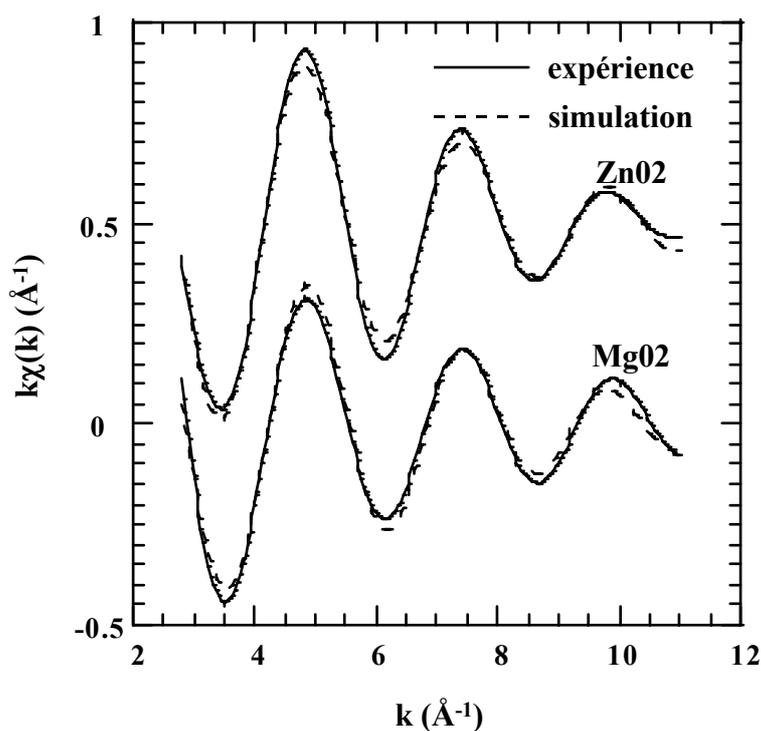


Figure V-19 : Meilleures simulations des TFI de l'environnement des premiers voisins obtenues au seuil K de Si pour les échantillons Mg02 et Zn02.

Référence	N	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Résidu
Mg02	4 <sup>[a]</sup>	1,60 ± 0,03	0,006	2,4.10 <sup>-2</sup>
Zn02	4 <sup>[a]</sup>	1,61 ± 0,03	0,008	3,8.10 <sup>-2</sup>

<sup>[a]</sup> paramètre fixé

Tableau V-6 : Résultats de l'analyse des premiers voisins oxygène de l'environnement de l'atome de Si dans les échantillons Mg02 et Zn02.

#### **4. Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire <sup>27</sup>Al MAS**

Les composés étudiés par EXAFS dans la première partie de ce chapitre possèdent des substitutions Al/Si en couche tétraédrique (chap. III). Or, l'un des objectifs de ce travail est d'estimer la quantité de substitutions de cette couche. Dans ce but, une étude a été réalisée par RMN <sup>27</sup>Al dans des conditions quantitatives (§ 7.5., chap II, p. 42-44) afin de déterminer la quantité totale d'aluminium contenu dans les échantillons et la proportion répartie entre les deux couches. Cette étude a été effectuée en deux étapes préliminaires qui seront présentées dans les pages qui suivent.

#### 4.1. Première étape : dosage de l'aluminium total

Plusieurs études concernant le dosage de l'aluminium par RMN  $^{27}\text{Al}$  dans des argiles ont déjà été réalisées avec plus ou moins de succès (Kinsey et al. 1985, Woessner 1989, Morris et al. 1990, Klopogge et al. 1994). Des résultats encourageants ont été obtenus dans le cas de composés ne contenant pas d'impuretés, ne possédant des substitutions que dans une seule couche ou en faible nombre dans les deux types de couches. Le signal peut être perturbé par la présence d'une grande proportion d'élément paramagnétique ou l'existence de distorsions dans la structure, le noyau  $^{27}\text{Al}$  étant quadripolaire (§ 7.2., chap. II, p. 37-38).

Tous les produits (références et échantillons) ont été préalablement disposés dans une atmosphère d'humidité relative  $P/P_0 = 0,80$ . L'humidificateur a été placé dans une pièce thermostatée afin de contrôler au mieux l'hydratation des produits. Cette dernière a été mesurée par thermogravimétrie. La quantité de produit introduite dans le rotor CRAMPS (§ 7.5., chap II, p. 43) a été déterminée avant d'effectuer les mesures sur le spectromètre MSL300. Les spectres ont été tracés en suivant les procédures décrites aux paragraphes 7.3.4. (p. 40-41) et 7.4. (p. 42-44) du chapitre II. Les aires des pics octaédrique et tétraédrique ont été mesurées et normalisées à une unité de masse de l'échantillon.

Ce procédé, appliqué à trois beidellites de références (phyllosilicates de type 2:1), dont la composition est bien connue (Tableau V-7), a permis de tracer une droite d'étalonnage (Figure V-20).

Référence	Formule chimique par demi-maille	Teneur en Al (analyses chimiques) (%)
Ref1	$\text{Na}_{0,39}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,61}\text{Al}_{0,39}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	15,4
Ref2	$\text{Na}_{0,55}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,45}\text{Al}_{0,55}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	16,1
Ref3	$\text{Na}_{0,74}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,26}\text{Al}_{0,74}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	16,9

Tableau V-7 : Formules chimiques de demi-maille et teneur en aluminium des beidellites de références.

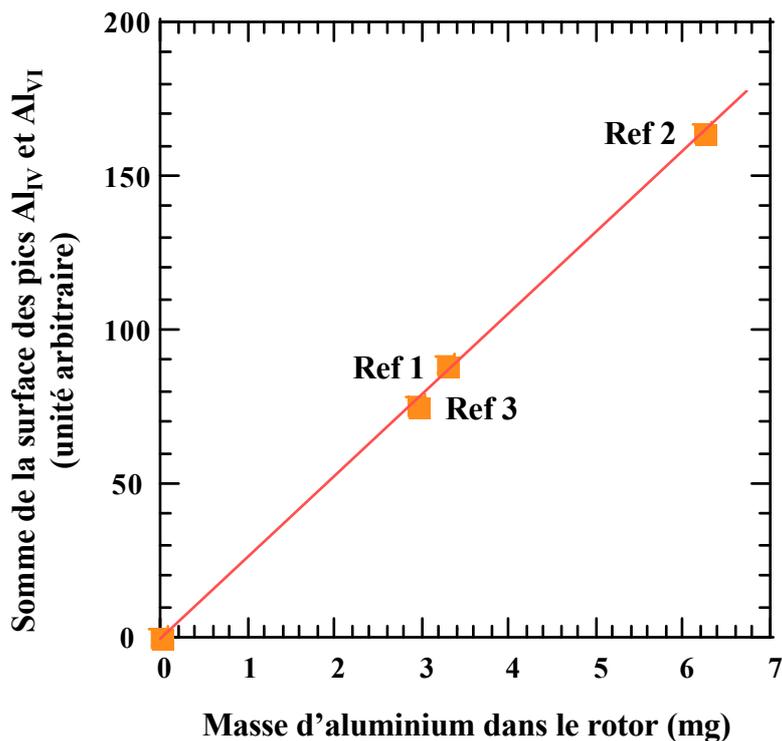


Figure V-20 : Droite d'étalonnage déterminée à partir des beidellites de référence (étude réalisée sur le MSL300, surface de pics déterminée à l'aide de WIN-NMR).

Dans un second temps, les mesures ont également été réalisées sur les échantillons de concentration inconnue. Les spectres sont représentés sur la figure V-21. La teneur en aluminium des échantillons est obtenue en reportant sur la droite d'étalonnage, la somme de la surface de chaque pic du spectre.

La teneur en aluminium, obtenue par RMN, est assez proche des résultats obtenus par l'analyse élémentaire (Tableau V-8). Cependant, le rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$ , déduit des spectres enregistrés dans des conditions quantitatives sont très faible pour un phyllosilicate de type montmorillonite.

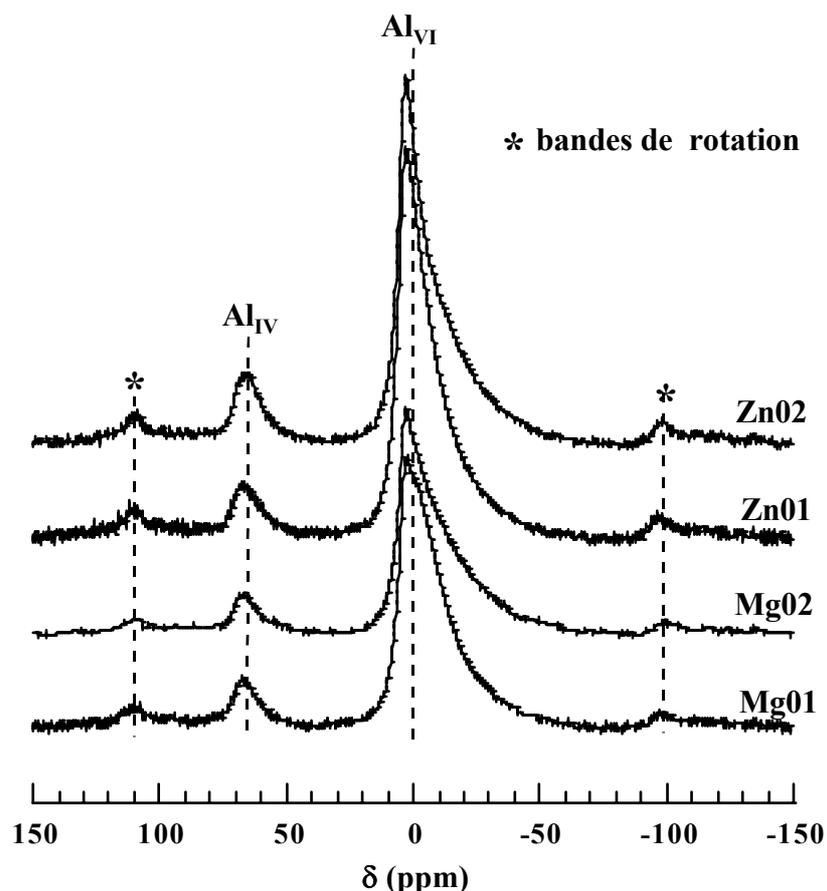


Figure V-21 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons à analyser, enregistrés dans des conditions quantitatives (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Référence	Teneur en Al (%)		Rapport $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ RMN quantitative
	Analyses chimiques	RMN quantitative	
Mg01	13,9	13,4	6,4
Mg02	12,1	11,2	6,1
Zn01	13,4	12,8	6,5
Zn02	11,5	11,5	4,5

Tableau V-8 : Comparaison des teneurs en aluminium et rapports  $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ .

L'évolution de la proportion des signaux des sites  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}$  est liée à l'effet quadripolaire de second ordre qui se traduit par un élargissement des signaux (§ 7.2, chap. II, p. 38). Ce phénomène, très perturbateur pour l'étude des noyaux quadripolaires, peut être partiellement compensé en travaillant avec de forts champs magnétiques (Kinsey et al. 1985, Samoson et al. 1987, Woessner 1989). D'autre part l'effet quadripolaire de second ordre est

proportionnel à  $C_Q \sqrt{1 + \eta^2 / 3}$ , où  $C_Q$  est la constante de couplage quadripolaire et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie (Woessner 1989). Ce dernier paramètre est influencé par l'environnement local du noyau étudié.

L'EXAFS a par ailleurs montré que le feuillet est sujet à d'importantes déformations liées à la ségrégation des éléments dans la charpente minérale. De plus une ségrégation des lacunes et des éléments de la couche octaédrique a été observée par RMN  $^{19}\text{F}$ , utilisant la technique MAS, dans le cas du système magnésien.

Un moyen possible de réduire ces distorsions de la structure pourrait être de faire migrer des ions  $\text{Li}^+$  interfoliaires vers la couche octaédrique, ceci afin de combler les lacunes. Un tel traitement est bien connu et s'appelle l'effet Hoffman-Klemen (Greene-Kelly 1953, Calvet et Prost 1971). Celui-ci consiste à faire subir un chauffage (200 à 300 °C selon la méthode) durant plusieurs heures (12 - 24 h) à une phyllosilicate échangé au lithium.

Compte tenu des différentes considérations, déduites de l'essai préliminaire, une seconde étude a été effectuée sur des échantillons ayant subi un traitement par effet Hoffman-Klemen. De plus, l'utilisation d'un spectromètre DSX400 va permettre de réduire l'influence de l'effet quadripolaire de second ordre en travaillant avec un champ magnétique plus élevé, mais aussi de s'affranchir de problèmes liés à la forte puissance délivrée par l'amplificateur du MSL300, qui est compensée par l'utilisation d'atténuateurs. De son côté, la puissance délivrée par le DSX400 peut être réglée plus facilement.

## 4.2. Deuxième étape : détermination précise du rapport $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$

### 4.2.1. Introduction

La seconde étape de cette étude consiste donc à réaliser des mesures par RMN  $^{27}\text{Al}$  dans des conditions quantitatives sur un échantillon dont les lacunes de la couche octaédrique ont été comblées par du lithium ayant migré par effet Hoffman-Klemen.

Des études concernant l'influence de l'effet Hoffman-Klemen sur les signaux RMN des spectres MAS  $^7\text{Li}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{29}\text{Si}$  ont déjà été réalisées (Luca et al. 1989, Trillo et al. 1993, Theng et al. 1997, Alba et al. 1998, Gates et al. 2000). Dans le cas de la RMN  $^{27}\text{Al}$ , ces études

ont principalement fait apparaître un affinement du signal octaédrique caractérisant une diminution de l'influence de l'effet quadripolaire de second ordre (Theng et al. 1997, Gates et al. 2000). Cependant, Alba et al. (1998) ont mis en évidence une diminution du signal  $Al_{IV}$  par rapport au signal  $Al_{VI}$ . Cette observation a été attribuée à la migration des ions  $Li^+$  vers le sommet des cavités pseudo-hexagonales formées par les oxygènes de la base de la couche tétraédrique d'une montmorillonite. La présence du lithium en site pseudo-hexagonal a déjà été suggérée à la suite d'études RMN (Luca et al. 1989, Trillo et al. 1993), mais l'occupation des sites octaédriques a été mise en évidence par spectroscopie infra-rouge (Calvet et Prost 1971, Madejova et al. 1996). Dans les faits, il est probable que les deux types de sites soient occupés (Theng et al. 1997, Gates et al. 2000) et que la répartition de l'occupation des sites dépend de l'importance et de l'origine de la charge du feuillet (Gates et al. 2000).

A notre connaissance, le dosage de l'aluminium par RMN  $^{27}Al$  n'a jamais été effectué sur des argiles modifiées par migration d'atomes de lithium dans la structure.

#### 4.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés précédemment venant à manquer, c'est un échantillon équivalent à l'un d'entre eux qui sera utilisé pour effectuée cette étude : échantillon REM114 (Mg, x = 0,20).

Pour effectuer la modification du phyllosilicate, une fraction de 0,5 g d'échantillon a été échangée avec une solution molaire de chlorure de lithium (LiCl, 1M) (§ 6., chap. II, p. 32-33). Une partie de l'échantillon échangée a ensuite été chauffée à 250 °C durant 24 h, afin de faire migrer le lithium de l'espace interfoliaire vers la couche octaédrique. L'échantillon, ainsi traité est séparé en deux parts, l'une étant placée sous une humidité relative  $P/P_0 = 0,80$  et l'autre sur du gel de silice pour qu'elle reste sèche. Les références correspondant à ces différents échantillons sont données dans le tableau V-9.

Référence	Préparation
Lieh	échangé au lithium, puis placé sur humidificateur
Liech	échangé au lithium, calciné, puis placé sur humidificateur
Liecs	échangé au lithium, calciné, puis placé sur dessiccateur

Tableau V-9 : Echantillons préparés à partir de l'échantillon REM114, pour l'étude par RMN  $^{27}Al$  quantitative.

#### 4.2.3. Migration du lithium observée par RMN $^7\text{Li}$

Les différents échantillons contenant du lithium ont été préalablement étudiés par RMN  $^7\text{Li}$ , utilisant la technique MAS, afin d'obtenir des informations concernant la localisation de celui-ci dans la charpente.

Le spectre du matériau échangé (Lieh) est constitué de deux signaux relativement fins qui sont attribués au lithium situé dans l'espace interfoliaire (Figure V-22). Celui-ci possède donc deux environnements distincts (Theng et al. 1997). Le spectre de l'échantillon calciné (Liech) présente un signal très élargi indiquant que les mouvements du lithium se sont considérablement réduits. De plus, aucune composante fine ne semble apparaître sur le spectre.

Ces observations montrent que le lithium ne se trouve plus dans l'espace interfoliaire, mais qu'il a migré dans le feuillet du phyllosicate.

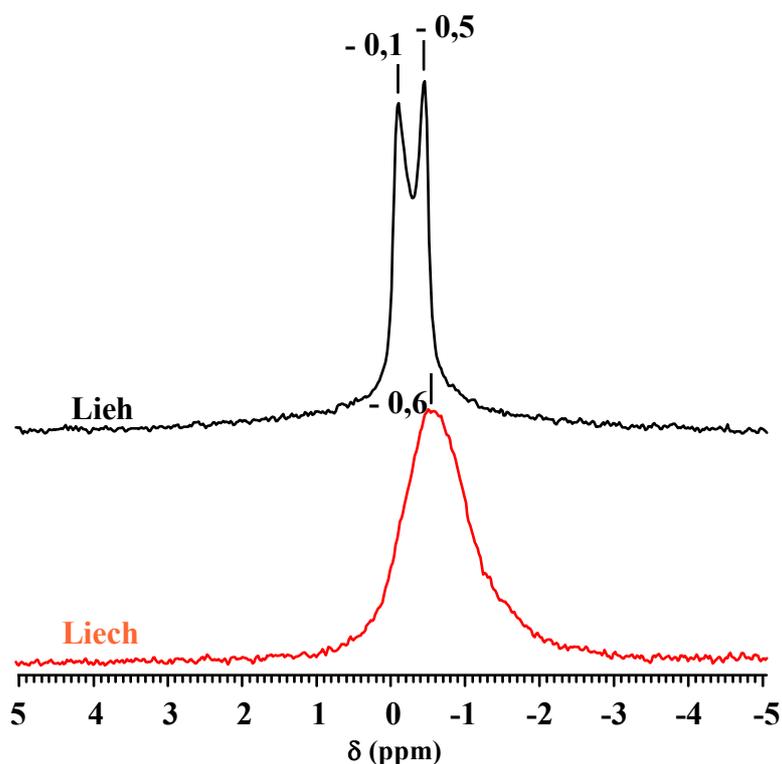


Figure V-22 : Spectres MAS  $^7\text{Li}$  de l'échantillon simplement échangé au lithium (Lieh) et de l'échantillon échangé, calciné, puis réhydraté (Liech) (référence : solution molaire de  $\text{LiCl}$ ).

Les spectres de l'échantillon calciné, puis réhydraté (Liech) et de l'échantillon calciné, puis conservé au dessiccateur (Liecs) sont identiques (Figure V-23). Ainsi, l'hydratation de l'échantillon calciné n'a pas d'influence sur les signaux observés par RMN  $^7\text{Li}$ . Cette observation confirme que le lithium n'est plus situé dans l'espace interfoliaire, où l'influence de l'hydratation est importante, mais que celui-ci a migré vers la couche octaédrique.

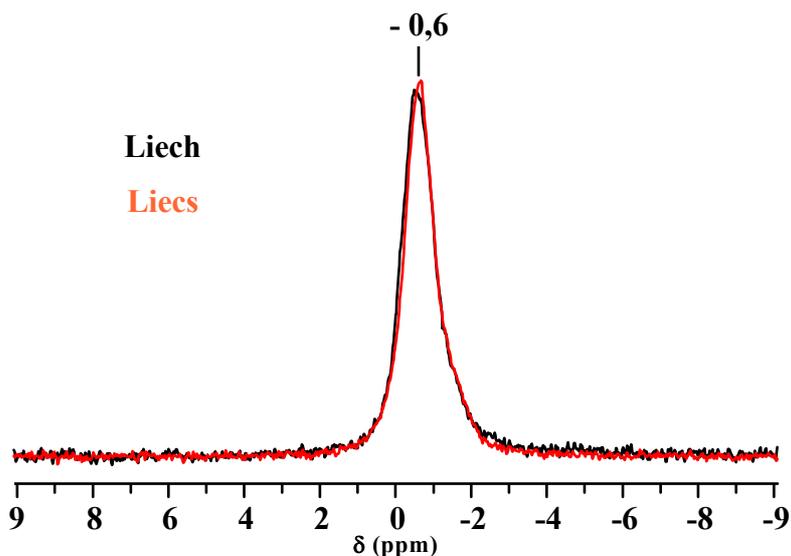


Figure V-23 : Spectres MAS  $^7\text{Li}$  de l'échantillon de l'échantillon échangé, calciné, puis réhydraté (Liech) et de l'échantillon échangé, calciné et conservé au dessiccateur (Liecs) (référence : solution molaire de  $\text{LiCl}$ ).

#### 4.2.4. Dosage par RMN $^{27}\text{Al}$

L'étude quantitative par RMN  $^{27}\text{Al}$  a été réalisée sur les trois échantillons contenant du lithium : Lieh, Liech et Liecs. Les enregistrements ont été effectués sur un spectromètre DSX400 dans les conditions quantitatives exposées au paragraphe 7.5. du chapitre II (p. 42-44). Les pesées du rotor ont été effectuées avec les mêmes précautions que pour la première partie de cette étude (§ 4.1., p. 187). Les surfaces de pic ont été déterminées en déconvoluant les spectres à l'aide du logiciel WIN-FIT (Massiot 2001). La somme résultante est normalisée à une unité de masse de produit sec.

#### 4.2.4.1. Informations qualitatives

Les spectres MAS  $^{27}\text{Al}$ , de l'échantillon brut et de l'échantillon simplement échangé (Lieh) sont superposables (Figure V-24). Ainsi, l'échange au lithium, n'a aucune influence sur le spectre MAS  $^{27}\text{Al}$  du phyllosilicate.

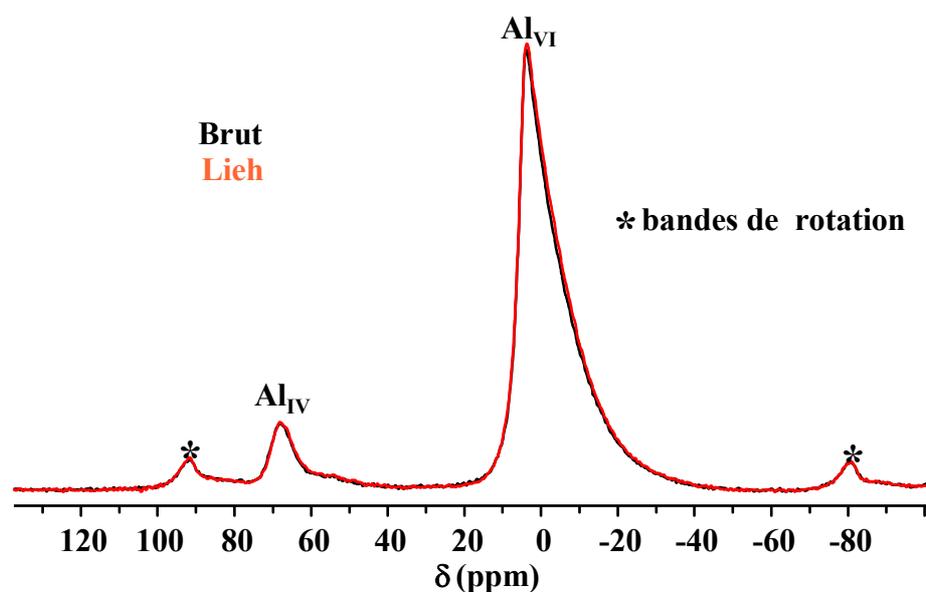


Figure V-24 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon brut et de l'échantillon échangé, hydraté (Lieh) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

De la même façon, l'eau d'hydratation n'influence pas les signaux observés pour les échantillons calcinés, car les spectres de l'échantillon échangé, calciné, réhydraté (Liech) et de l'échantillon échangé, calciné, sec (Liecs) sont superposables (Figure V-25).

La comparaison des spectres du produit simplement échangé (Lieh) et du produit échangé, calciné et humidifié (Liech) montre que la migration du lithium dans la structure, augmente la proportion du signal de l'aluminium octaédrique ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) par rapport au tétraédrique ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ) (Figure V-26). De plus, il semble que le signal octaédrique s'affine avec l'intégration du lithium dans la structure. Ces observations caractérisent une diminution de l'effet quadripolaire sur le noyau. Les ions  $\text{Li}^+$  situés dans les cavités octaédriques augmentent la symétrie du site  $\text{Al}_{\text{VI}}$ . Le pic tétraédrique s'élargit nettement, sans perte de signal, avec la migration du lithium vers la couche octaédrique. Aucune perte de signal n'est observée car la surface du pic  $\text{Al}_{\text{IV}}$ , normalisée à une unité de masse de produit sec, est conservée entre les échantillons Lieh et Liech. Des ions  $\text{Li}^+$  migrent vers les cavités pseudo-hexagonales et

d'autres vers les lacunes octaédriques (Theng et al. 1997, Gates et al. 2000). Les ions  $\text{Li}^+$  situés dans les cavités pseudo-hexagonales perturbent le signal de  $\text{Al}_{\text{IV}}$ . Cette perturbation se traduit par un élargissement du pic  $\text{Al}_{\text{IV}}$  sans modification de sa surface.

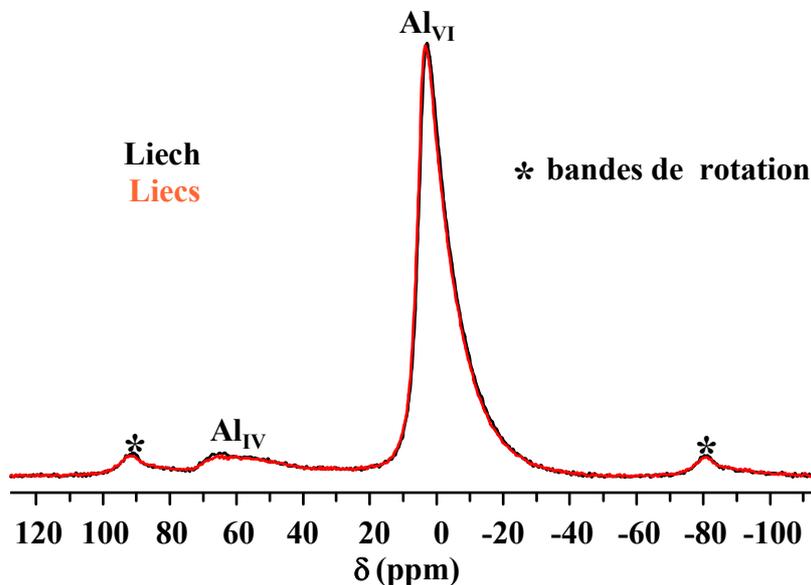


Figure V-25 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon échangé, calciné, puis réhydraté (Liech) et de l'échantillon échangé, calciné, conservé au dessiccateur (Liecs) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

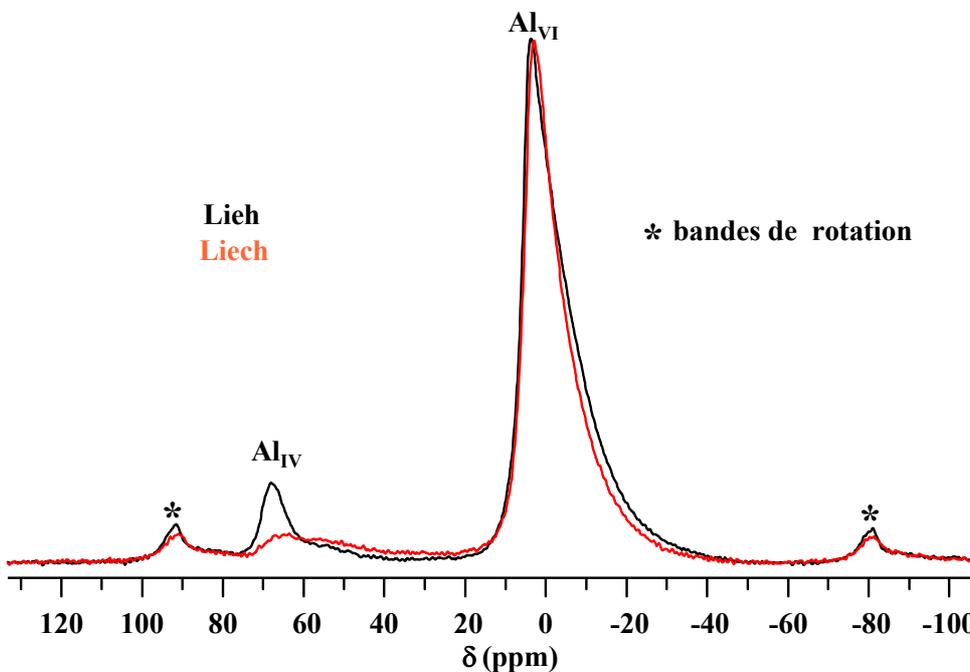


Figure V-26 : Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon échangé, hydraté (Lieh) et de l'échantillon échangé, calciné, hydraté (Liech) (référence : solution molaire de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

#### 4.2.4.2. Résultats du dosage

Les spectres de cinq beidellites de références de concentration connue (Tableau V-10) ont été enregistrés dans les mêmes conditions quantitatives que les échantillons à analyser. Le traitement des données, identique, permet de tracer une droite d'étalonnage (Figure V-27).

Référence	Formule par demi-maille	Teneur en Al (analyses chimiques) (%)
Ref1	$\text{Na}_{0,39}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,61}\text{Al}_{0,39}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	15,4
Ref2	$\text{Na}_{0,55}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,45}\text{Al}_{0,55}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	16,1
Ref3	$\text{Na}_{0,55}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,45}\text{Al}_{0,55}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	16,2
Ref4	$\text{Na}_{0,74}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,26}\text{Al}_{0,74}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	16,9
Ref5	$\text{Na}_{0,75}[\text{Al}_{2,00}\square_{1,00}][\text{Si}_{3,25}\text{Al}_{0,75}]\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	17,1

Tableau V-10 : Formules chimiques de demi-maille et teneur en aluminium des beidellites de références.

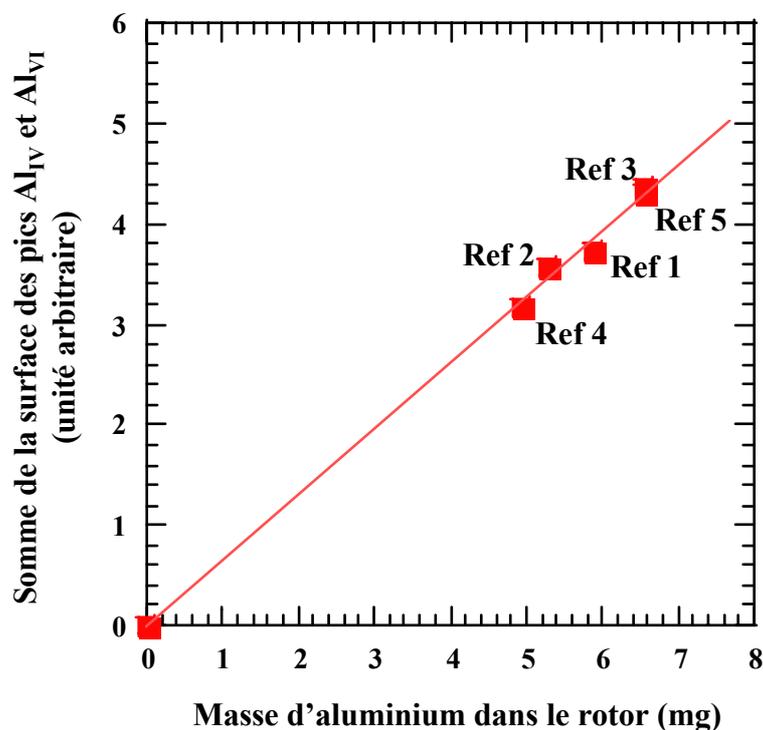


Figure V-27 : Droite d'étalonnage déterminée à partir des beidellites de référence (étude réalisée sur le DSX400, surface de pics déterminée à l'aide de WIN-FIT).

La teneur en aluminium, des échantillons à analyser, est obtenue en reportant sur la droite d'étalonnage, la somme des surfaces de pics Al<sub>IV</sub> et Al<sub>VI</sub> de leur spectre. Les résultats sont comparés à la teneur déterminée par analyse chimique (Tableau V-11).

Référence	Teneur en Al (%)		Rapport Al <sub>VI</sub> /Al <sub>IV</sub> (RMN)
	Analyses chimiques	RMN quantitative	
Echantillon brut	11,8	10,8	10,2
Lieh	11,8	10,7	10,7
<i>Liech</i>	<i>11,8</i>	<i>11,6</i>	<i>13,0</i>

Tableau V-11 : Comparaison des teneurs en aluminium obtenues par analyses chimiques et par RMN <sup>27</sup>Al et rapports Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub>.

La valeur de la teneur en aluminium déterminée par RMN est en bonne adéquation avec celle obtenue par l'analyse chimique dans le cas de l'échantillon calciné. Tout l'aluminium peut ainsi être détecté par RMN.

La reproductibilité des résultats du dosage en absolu pour les échantillons brut et simplement échangé montre que la méthode est quantitative du point de vue de la technique RMN.

Le rapport Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub> déterminé par RMN passe de 10,2 à 13,0 suite à la migration de Li<sup>+</sup> dans la charpente, indiquant probablement que du signal, invisible auparavant, est restauré par ce traitement. Ce phénomène lié à l'influence de l'effet quadripolaire sur le noyau <sup>27</sup>Al, provient d'une augmentation de la symétrie de l'environnement Al<sub>VI</sub>. Ainsi, les distorsions de la charpente, observées par EXAFS, sont diminuées avec l'insertion du lithium dans la charpente.

Cette nouvelle, méthode semble permettre de doser l'aluminium total contenue dans un phyllosilicate de type montmorillonite par RMN <sup>27</sup>Al et dans le même temps d'accéder au rapport Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub>. Des travaux complémentaires restent cependant à effectuer afin de confirmer ces résultats.

## 5. RMN $^{67}\text{Zn}$ statique

Un échantillon de phyllosilicate de type montmorillonite contenant du zinc avec un taux de substitution  $x = 0,20$  (REM102) a été étudié par RMN du  $^{67}\text{Zn}$  en mode statique afin de réaliser un essai. Le spectre, non phasé, est constitué de plusieurs pics, au moins six, situés à des fréquences comprises entre 300000 et - 400000 Hz. Ainsi, plusieurs environnements de l'atome de Zn, pouvant s'expliquer par une ségrégation des éléments, sont mis en évidence.

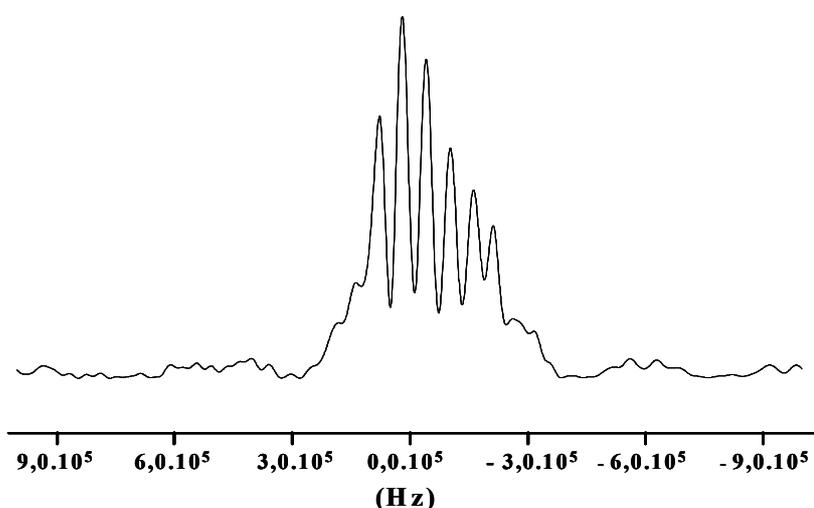


Figure V-28 : Spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  de l'échantillon REM102 (référence : solution molaire de nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ).

## 6. Discussion

La spectroscopie EXAFS permet d'obtenir des informations concernant l'environnement des éléments zinc, magnésium et aluminium, contenus dans la couche octaédrique du feuillet, et du silicium, contenu dans la couche tétraédrique.

L'étude de l'environnement des premiers et seconds voisins par EXAFS permet d'obtenir les valeurs des distances métal - oxygène. Celles-ci sont les suivantes :

- Zn-O égale à 2,08 et 2,07 Å respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02,
- Mg-O égale à 2,12 et 2,13 Å respectivement pour les échantillons Mg01 et Mg02,
- Al-O égale à 1,93 et 1,92 Å respectivement pour les échantillons Mg02 et Zn02,
- Si-O égale à 1,60 et 1,61 Å respectivement pour les échantillons Mg02 et Zn02,

- Zn-Al égale à 2,98 et 2,97 Å respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02,
- Zn-Zn égale à 3,11 Å pour Zn01 et Zn02,
- Zn-Si égale à 3,17 et 3,25 Å respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02.

Les rayons ioniques des éléments sont respectivement de : 0,72 Å pour  $Mg^{2+}$  en coordinence octaédrique, 0,74 Å pour  $Zn^{2+}$  en coordinence octaédrique, 0,39 et 0,54 Å pour  $Al^{3+}$  respectivement en coordinence tétraédrique et octaédrique et 0,26 Å pour  $Si^{4+}$  en coordinence tétraédrique (Lide 1997).

Les phyllosilicates considérés sont proches d'un phyllosilicate dioctaédrique puisque le taux de substitution octaédrique est de 0,10 à 0,20. Par conséquent le paramètre b de la couche octaédrique est inférieur au paramètre b de la couche tétraédrique (§ 1.5., chap. I, p. 12).

Le silicium est en coordinence tétraédrique. La longueur moyenne de la liaison Si-O est de 1,60 - 1,61 Å, ce qui correspond à la valeur du modèle : 1,62 Å (§ 9., chap. II, p. 59-60). Cette liaison est très courte et donc très forte. Le tétraèdre n'est pas déformé. La couche tétraédrique s'adapte à la couche octaédrique en diminuant son paramètre b par rotation des tétraèdres (Caillère et al. 1982a, Huve 1992). L'aluminium est en coordinence octaédrique. La longueur moyenne de la liaison Al-O est de 1,92 - 1,93 Å, ce qui correspond bien avec la valeur du modèle : 1,94 Å. Cette liaison est courte et donc forte. L'octaèdre  $AlO_6$  n'est pas déformé.

Les liaisons moyennes Mg-O de 2,12 - 2,13 Å et Zn-O de 2,07 - 2,08 Å sont plus longues que la liaison moyenne Al-O, donc moins fortes. Les octaèdres  $MgO_6$  et  $ZnO_6$  sont plus volumineux et plus déformables que les octaèdres  $AlO_6$ . Ils entraînent une distorsion de la couche octaédrique. La distance moyenne Zn-Si dans les échantillons Zn01 et Zn02 passe respectivement de 3,17 à 3,25 Å. Elle augmente avec le taux de substitution Zn/Al.

La couche octaédrique s'adapte ainsi à la couche tétraédrique en augmentant son paramètre b et par conséquent en déformant les octaèdres les moins résistants, c'est-à-dire les octaèdres  $MgO_6$  et  $ZnO_6$ . La déformation peut s'effectuer par un glissement des plans compacts d'oxygènes (base des octaèdres) dans deux directions opposées. Cette adaptation entraîne une distorsion des deux couches du feuillet. La distance moyenne Zn-Al de 2,97 - 2,98 Å est proche de la distance de 2,99 Å du modèle. En revanche, la distance Zn-Zn de 3,11 Å est plus longue, confirmant ainsi la déformation des octaèdres.

L'étude de l'environnement des seconds voisins du zinc révèle un rapport  $N_{Zn}/N_{Al}$  étonnamment élevé, qui est égal à 1,0 et 1,3 respectivement pour les échantillons Zn01 et Zn02. Or, de telles valeurs sont incompatibles avec une répartition statistique des éléments de la couche octaédrique, le nombre de voisins zinc d'un atome de zinc devant être bien inférieur à un dans les deux échantillons. Ainsi, une importante ségrégation du zinc est observée dans la couche octaédrique de ces montmorillonites de synthèses. Ces observations confirment les informations déjà obtenues par DRX, TG-ATD et RMN  $^{19}F$ . En effet, l'existence de deux environnements de groupes hydroxyle est démontrée par TG-ATD (chap. III). Ce phénomène correspond probablement à un écart de la distribution statistique des éléments dans la couche octaédrique. D'autre part, la RMN  $^{19}F$ , utilisant la technique MAS, montre, sans équivoque, l'existence d'environnements Mg-Mg-Mg de l'atome de fluor dans un échantillon dioctaédrique. Cette observation ne peut s'expliquer que par la ségrégation du magnésium et des lacunes de la couche octaédrique (chap. III). Enfin, la RMN  $^{67}Zn$  montre l'existence de plusieurs environnements différents, pouvant s'expliquer par une ségrégation des éléments dans la couche octaédrique.

La ségrégation des éléments de la couche octaédrique, qui est à l'origine d'importantes distorsions de la structure du feuillet, a déjà été observée dans des argiles naturelles (Manceau et al. 1990, Drits et al. 1997, voir aussi les références contenues dans l'article de Plançon 2001). Une ségrégation des éléments dans la couche octaédrique a été mise en évidence par EXAFS au seuil K de Ni pour la montmorillonite de Camp Berteaux (Muller et al., 1997) et par RMN  $^{27}Al$  pour des montmorillonites contenant du fer (0,5 à 5,5 %, Morris et al. 1990).

En parallèle de ces investigations, une étude sur la répartition de l'aluminium entre les couches du feuillet a été réalisée. Celle-ci repose sur un dosage par RMN du noyau  $^{27}Al$  dans des conditions quantitatives. Une première étape de ce travail montre que l'utilisation de la technique permet d'obtenir d'assez bons résultats pour le dosage en absolu. Cependant, le rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$  reste toujours trop faible : il manque du signal octaédrique. Ce phénomène, pouvant être lié aux distorsions de la structure, est à l'origine de la seconde étape de cette étude. Celle-ci est effectuée sur un échantillon pour lequel, du lithium est inséré dans la structure du feuillet par effet Hoffman-Klemen. Les résultats obtenus avec le dosage en absolu sont de bonne qualité (analyses chimiques : 11,8 % Al, RMN : 11,6 % Al). L'étude de la migration du lithium par RMN, en utilisant la technique MAS, des noyaux  $^7Li$  et  $^{27}Al$  confirme l'existence de distorsions dans la structure du phyllosilicate de départ. La diminution des distorsions, avec la migration du lithium, permet de déterminer la valeur du rapport

$Al_{VI}/Al_{IV} = 13,0$  donnant la proportion d'aluminium réparti dans les deux couches. Ces résultats préliminaires doivent être confirmés par des travaux supplémentaires.

## **7. Conclusion**

**L'étude de la structure du feuillet par EXAFS aux seuils K de Zn, Mg, Al et Si, des phyllosilicates synthétisés permet de déterminer les distances interatomiques dans la charpente minérale** ( $d_{Zn-O} = 2,08 \text{ \AA}$ ,  $d_{Mg-O} = 2,12 \text{ \AA}$ ,  $d_{Al-O} = 1,92 \text{ \AA}$ ,  $d_{Si-O} = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $d_{Zn-Zn} = 3,11 \text{ \AA}$ ,  $d_{Zn-Al} = 2,98 \text{ \AA}$ ) et de voir l'évolution de la distance Zn-Si en fonction de la teneur en zinc dans le matériau ( $d_{Zn-Si}$  égale à 3,17 et 3,25  $\text{\AA}$  respectivement pour Zn01 et Zn02). **La comparaison avec un modèle de la littérature montre l'existence de distorsions importantes dans l'environnement de Zn et Mg.** L'augmentation des distances Zn-Si met en évidence le fait que **la distorsion de la couche octaédrique se répercute sur la couche tétraédrique**, comme cela a déjà été observé par DRX (chap. III).

De plus, **une importante ségrégation des éléments de la couche octaédrique est observée** par l'analyse EXAFS au seuil K de Zn : le nombre de voisins Zn étant trop élevé pour une répartition statistique de celui-ci dans la couche. Ces observations confirment celles obtenues par TG-ATD et RMN  $^{19}F$  (chap. III).

**Le dosage de l'aluminium total contenu dans un phyllosilicate de type montmorillonite est possible par RMN  $^{27}Al$ , à condition de faire migrer des ions  $Li^+$  interfoliaires dans la structure.** Les ions  $Li^+$  diminuent l'influence de l'effet quadripolaire sur le signal  $Al_{VI}$  en augmentant la symétrie du site. **Ce mode opératoire rend possible la détermination du rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$ .**

**La ségrégation des éléments de la couche octaédrique est probablement à l'origine des distorsions existant entre les deux types de couches du feuillet.** Ainsi, l'hypothèse selon laquelle, l'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique se traduit par la substitution de l'aluminium au silicium dans la première, peut être suggérée.

## **Résumé - Conclusion**

L'objectif de ce travail était double, d'une part synthétiser des phyllosilicates de type montmorillonite et étudier les paramètres clés de la synthèse, d'autre part étudier la répartition des éléments métalliques dans la charpente de ces phyllosilicates.

La synthèse hydrothermale de la montmorillonite a été étudiée par le passé, mais celle-ci n'a jamais été réalisée en milieu fluoré. Ce milieu original, employé depuis plusieurs années au Laboratoire de Matériaux Minéraux, permet d'utiliser tout le domaine acide-base. Les synthèses présentées dans ce mémoire ont été réalisées en prenant pour base la formule chimique de la demi-maille de la montmorillonite idéale :



où M = Mg ou Zn et x le taux de substitution octaédrique théorique ( $x = 2\text{MO}/(2\text{MO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ ).

Deux séries de phyllosilicates à taux de substitution octaédrique x variable ont été synthétisées en milieu fluoré et acide dans les systèmes MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> et ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Ces matériaux ont ensuite été caractérisés par : Diffraction des Rayons X (DRX), Analyse Thermique (TG-ATD) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) afin d'identifier les phases présentes. Un phyllosilicate, quasiment pur, de type montmorillonite est obtenu pour un taux de magnésium  $0,10 \leq x \leq 0,25$  et le taux de zinc  $x = 0,10$ . Un mélange de phases est mis en évidence pour un taux plus petit ou plus grand. Dans ce dernier cas la DRX montre une démixtion des éléments octaédriques : le caractère trioctaédrique apparaît et augmente progressivement avec le taux x, malgré la composition chimique du milieu réactionnel favorable au caractère dioctaédrique. La RMN du <sup>29</sup>Si et de <sup>27</sup>Al montrent une répartition de l'aluminium entre les couches octaédrique et tétraédrique du feuillet. L'aluminium est plutôt situé en sites tétraédriques qu'en sites octaédriques lorsque le taux de magnésium est grand. La RMN du <sup>19</sup>F met également en évidence les caractères dioctaédrique et trioctaédrique, mais à une échelle inférieure à celle de la DRX. Elle montre l'existence d'une ségrégation des éléments octaédriques dès  $x = 0,10$  dans le cas du phyllosilicate(Mg).

Les paramètres clés de la synthèse ont été étudiés dans le système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> : durée de cristallisation, pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> ainsi que teneur en fluor du milieu réactionnel et nature du cation de compensation. L'étude de la synthèse en fonction de sa durée montre que la

kaolinite semble être une phase intermédiaire dans le processus de cristallisation du phyllosilicate de type montmorillonite. Un milieu réactionnel acide conduit à un phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite incluant cependant quelques substitutions tétraédriques. La diminution du caractère acide a pour effet d'augmenter le taux de substitution octaédrique. Le passage au caractère basique entraîne une diminution brutale de ce taux et une augmentation du taux de substitution tétraédrique. Cette évolution est parallèle à celle des complexes octaédrique et tétraédrique de l'aluminium. Le pH optimal est compris entre 5,0 et 5,5. La présence d'une petite quantité de fluor dans le milieu réactionnel acide est nécessaire à la cristallisation du phyllosilicate(Mg) de type montmorillonite, mais une quantité trop grande conduit rapidement à la formation d'impuretés fluorées. Le rapport molaire F/SiO<sub>2</sub> optimal est compris entre 0,05 et 0,10. Parmi les cations de compensation étudiés : lithium, sodium, potassium, ammonium et calcium, l'ion sodium est le cation qui mobilise le moins les substitutions tétraédriques.

Les techniques précédentes laissent supposer l'existence d'une distorsion dans les couches du feuillet. L'EXAFS montre nettement une distorsion des couches du feuillet pour les phyllosilicates(Mg) et (Zn) et une ségrégation des éléments octaédriques dès  $x = 0,10$  dans le cas du phyllosilicate(Zn). L'étude structurale par EXAFS, aux seuils K des éléments Zn, Mg, Al et Si, des phyllosilicates synthétisés a permis de déterminer les distances interatomiques dans la charpente du feuillet ( $d_{Zn-O} = 2,08 \text{ \AA}$ ,  $d_{Mg-O} = 2,12 \text{ \AA}$ ,  $d_{Al-O} = 1,92 \text{ \AA}$ ,  $d_{Si-O} = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $d_{Zn-Zn} = 3,11 \text{ \AA}$ ,  $d_{Zn-Al} = 2,98 \text{ \AA}$ ). La comparaison de ces distances interatomiques à celles du modèle de Tsipursky et Drits (1984) confirme l'existence d'une déformation des octaèdres MgO<sub>6</sub> et ZnO<sub>6</sub> entraînant une distorsion de la couche octaédrique. L'augmentation des distances Zn-Si avec le taux de substitutions  $x$  ( $d_{Zn-Si}$  passe de 3,17 à 3,25 Å respectivement pour  $x$  égal à 0,10 et 0,20) met en évidence une répercussion de la distorsion de la couche octaédrique sur la couche tétraédrique. L'étude par EXAFS au seuil K de Zn montre également la ségrégation des éléments de la couche octaédrique : le nombre de voisins Zn étant trop élevé pour une répartition statistique de celui-ci dans la couche.

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une méthode de détermination quantitative de l'aluminium total contenu dans un phyllosilicate de type montmorillonite par RMN de <sup>27</sup>Al, permettant d'accéder au rapport Al<sub>VI</sub>/Al<sub>IV</sub>. L'influence perturbatrice de l'effet quadripolaire de <sup>27</sup>Al est atténuée par la migration de cations Li<sup>+</sup> interfoliaire dans la charpente du feuillet par effet Hoffman-Klemen.

En conclusion, ces travaux montrent que l'obtention de phyllosilicates de type montmorillonite est possible en milieu fluoré et acide, mais il semble difficile de s'affranchir de toute substitution tétraédrique ou ségrégation octaédrique. La grande surface du feuillet d'un phyllosilicate peut être rendue accessible par l'insertion de piliers d'oxyde métallique ou de silice. Les phyllosilicates et les phyllosilicates à piliers ainsi obtenus sont utilisés en catalyse et en protection de l'environnement comme absorbant, échangeur de cations, support de catalyseur et catalyseur.

# **Bibliographie**

## A

ADAMS J. M., BYLINA A., GRAHAM S. H., (1981), Shape selectivity in low temperature reactions of C<sub>6</sub> alkenes catalyzed by a Cu<sup>2+</sup> exchanged montmorillonite, *Clay Minerals*, **16**, 315-322

ALBA M. D., ALVERO R., BECERRO A. I., CASTRO M. A., MUNOZ-PAEZ A., TRILLO J. M., (1997), Study of the reversibility on the local La<sup>3+</sup> environment after thermal and drying treatments in lanthanum-exchanged smectites, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **133**, 34-38

ALBA M. D., ALVERO R., BECERRO A. I., CASTRO M. A., TRILLO J. M., (1998), Chemical behavior of Lithium ions in reexpanded Li-Montmorillonites, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 2207-2213

AUMENTO, (1967), PhD Thesis, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada [référence ICDD]

## B

BALLANTINE J. A., PURNELL J. H., THOMAS J. M., (1981), Proton catalyzed reactions in which water is not a stoichiometric reactant catalyzed by metal cation exchanged layered clays, European Patent Appl. EP0,0031,252

BANTIGNIES J. L., (1996), *Etude par spectroscopie d'Absorption des Rayons X et spectroscopie Infrarouge des contrastes de mouillabilité observés dans la fraction argileuse des roches réservoir gréseuses*, Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, France

BOECK E. S., COVENEY P. V., SKIPPER N. T., (1995), Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na- and K-smectites : understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 12608-12617

BRANDENBURG K., BERNDT M., (1996), logiciel Diamond 2.0 Visual Structure Information System, Crystal Impact, Bonn, Germany

BRINDLEY G., (1977), Penn. State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-aid [référence ICDD]

BRINDLEY G., BROWN G., (1980), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, *Mineralogical Society monograph n°5*, Brindley G. W. and Brown G. ed., London, England, 495 p.

BRUTUILLE J.-R., MICHOT L. J., BARRES O., PINNAVAIA T. J., (1993), Fluorine mediated acidity of alumina pillared fluorohectorite, *Journal of Catalysis*, **139**, 664-693

## C

CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., (1982a), Minéralogie des argiles, Tome 1 : Structure et propriétés physico-chimiques, 2<sup>ème</sup> édition, INRA : *Actualités scientifiques et agronomiques* 8, éd. Masson, 182 p.

CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., (1982b), Minéralogie des argiles, Tome 2 : Classification et nomenclature, 2<sup>ème</sup> édition INRA : *Actualités scientifiques et agronomiques* 9, éd. Masson, 189 p.

CANET , (1991), La RMN Concepts et méthodes, Canet D. ed., Inter. Editions, Paris, France

CALVET R., PROST R., (1971), Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays, *Clays and Clay Minerals*, **19**, 175-186

CHOY J.-H., PARK J.-H., YOON J.-B., (1998), Highly porous pillared clay with multistacked SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanosols, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **19**(11), 1185-1188

CHRISTOPH G. G. Et al., (1979), *Clays and Clay Minerals*, **27**, 81- [référence ICDD]

CRAVERO F., KEITH K. S., MURRAY H. H. TOTH T., (2000), A white bentonite from San Juan Province, Argentina - geology and potential industrial applications, *Applied Clay Science*, **16**, 31-43

CUADROS J., DELGADO A., CARDENETE A., REYES E., LINARES J., (1994), Kaolinite/montmorillonite resembles beidellite, *Clays and Clay Minerals*, **42**(5), 643-651

## D

DECARREAU A., (1990), Matériaux argileux : structure, propriétés et applications (ouvrage collectif), Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Decarreau A. ed., 586 p.

DRACHMAN S. R., ROCH G. E., SMITH M. E., (1997), Solid state NMR characterization of the thermal transformation of Fuller's Earth, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **9**, 257-267

DRITS V. A., BESSON G., MULLER F., (1995), An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates, *Clays and Clay Minerals*, **43**(6), 718-731

DRITS V. A., DAINYAK L. G., MULLER F., BESSON G., MANCEAU A., (1997), Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies, *Clay Minerals*, **32**, 153-179

DUMAT C., STAUNTON S., (1999), Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances, *J. Environ. Radioact.*, **46**(2), 187-200

## E

EARLEY et al., (1953), *American Mineralogist*, **38**, 707- [référence ICDD]

ENGELHARDT G., MICHEL D., (1987), High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites, John Wiley & Sons, New York, 485p.

## F

FENZKE D., FREUDE D., FROHLICH T., HAASE J., (1984), NMR intensity measurements of half-integer quadrupole nuclei, *Chem. Phys. Let.*, **111**(1,2), 171-175

FERGUSON, (1949), *American Mineralogist*, **34**, 383- [référence ICDD]

FREUDE D., HAASE J., KLINOWSKI J., CARPENTER T. A., RONIKIER G., (1985), NMR line shifts caused by the second order quadrupolar interaction, *Chem. Phys. Let.*, **119**, 365-367

FRIPIAT J. J., LEONARD A., UYTTERHOEVEN J. B., (1965), Structure and properties of siliconaluminas II. Lewis and Brönsted acid sites, *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, **69**, 3274-3279

FROST R. L., RUAN H., KLOPROGGE J. T., GATES W. P., (2000), Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite, *Thermochimica Acta*, **346**, 63-72

FRYDMAN L., HARWOOD J. S., (1995), Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensionnal Magic-Angle Spinning NMR, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 5367-5368

## G

GARCIA-RODRIGUEZ A., DEL REY-BUENO F., DEL REY-PEREZ-CABALLERO F. J., URENA-AMATE M. D., MATA-ARJONA A., (1995), Synthesis and characterization of montmorillonite-(Ce or Zr) phosphate crosslinked compounds, *Materials Chemistry and Physics*, **39**, 269-277

GATES W. P., KOMADEL P., MADEJOVA J. BUJDAK J., STUCKI J. W., KIRKPATRICK R. J., (2000), Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites, *Applied Clay Science*, **16**, 257-271

GATES W. P., STUCKI J. W., KIRKPATRICK R. J., (1996), Structural properties of reduced Upton montmorillonite, *Physical Chemistry of Minerals*, **23**, 535-541

GONZALEZ-PRADAS E., VILLAFRANCA-SANCHEZ M., DEL REY-BUENO F., URENA-AMATE M. D., FERNANDEZ-PEREZ M., (2000), Removal of atrazine and

deisopropylatrazine from water by montmorillonite-phosphate crosslinked compounds, *J. Environ. Qual.*, **29**(4), 1316-1322

GOODMAN B. A., STUCKI J. W., (1984), The use of nuclear magnetic resonance (NMR) for the determination of tetrahedral aluminium in montmorillonite, *Clay Minerals*, **19**, 663-667

GOODYEAR, DUFFIN, (1961), *Mineralogical Magazine*, **32**, 902- [référence ICDD]

GREENE-KELLY R., (1952), Irreversible dehydration in montmorillonite, *Clay Minerals Bulletin*, **1**, 221-225

GREENE-KELLY R., (1953), The identification of montmorillonoids in clays, *Journal of Soil Science*, **4**(2), 233-237

GREGORY R., SMITH D. J. H., WESTLAKE D. J., (1983), The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts, *Clay Minerals*, **18**, 431-435

## H

HAHN E. L., (1950), Spin Echoes, *Physical Review*, **80**(4), 580-594

HAKANSSON U., FALTH L., HANSEN S., (1990), *Acta Crystallographica Section C*, **46**, 1363- [référence ICDD]

HARDER H., (1972), The role of magnesium in the formation of smectite minerals, *Chemical Geology*, **10**, 31-39

HARRIS R. K., (1978), Introduction in NMR and the periodic table, Harris R. K. and Mann B. E. eds, Academic Press of London New York, San Francisco

HARWARD M. E., BRINDLEY G. W., (1965), Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions, *Clays and Clay Minerals*, **13**, 209-222

HARWARD M. E., CARSTEAD D. D., SAYEGH A. H., (1969), Properties of vermiculites and smectites : expansion and collapse, *Clays and Clay Minerals*, **16**, 437-447

HROBARIKOVA J., MADEJOVA J., KOMADEL P., (2001), Effect of heating temperature on Li-fixation, layer charge and properties of fine fractions of bentonites, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1452-1457

HSIEH Y. P., (1989), Effects of relative humidity on the basal expansion of Mg-smectite equilibrated with ethylene glycol at low vapor pressure, *Clays and Clay Minerals*, **37**(5), 459-463

HUTSON N. D., HOEKSTRA M. J., YANG R. T., (1999), Control of microporosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared clays : effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity, *Microporous Mesoporous Materials*, **28**, 447-459

HUVE L., (1992), *Synthèse de Phyllosilicates en milieu acide et fluoré et leur caractérisation*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

HUVE L., DELMOTTE L., MARTIN P., LE DRED R., BARON J., SAEHR D., (1992), <sup>19</sup>F MAS-NMR study of structural fluorine in some natural and synthetic 2:1 layer silicates, *Clays and Clay Minerals*, **40**(2), 186-191

## I

IWASAKI T., WATANABE T., (1988), Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectite, *Clays and Clay Minerals*, **36**, 73-82

## J

JANES N., OLDFIELD E., (1985), Prediction of Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts Using a Group Electronegativity Approach : Applications to Silicate and Aluminosilicate Structures, *Journal of the American Chemical Society*, **107**, 6769-6775

## K

KARAKASSIDES M. A., MADEJOVA J., ARVAIOVA B., BOURLINOS A., PETRIDIS D., KOMADEL P., (1999), Location of Li(I), Cu(II) and Cd(II) in heated montmorillonite : evidence from specular reflectance infrared and electron spin resonance spectroscopies, *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 1553-1558

KINSEY R. A., KIRKPATRICK R. J., HOWER J., SMITH K. A., OLDFIELD E., (1985), High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals, *American Mineralogist*, **70**, 537-548

KONINGSBERGER D. C., PRINS R., (1988), *X-ray Absorption : Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger D. C. and Prins R. eds, John Wiley and sons Publication, Eindhoven, The Netherlands

KLOPROGGE J. T., BREUKELAAR J., WILSON A. E., GEUS J. W., JANSEN J. B. H., (1994), Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy on synthetic ammonium/aluminium-saponites, *Clays and Clay Minerals*, **42**(4), 416-420

KLOPROGGE J. T., KOMARNENI S., AMONETTE J. E., (1999), Synthesis of smectite clay minerals : a critical review, *Clays Clay Minerals*, **47**(5), 529-554

KHOUC haf L., (1996), *Etude par Spectroscopie d'Absorption et d'Emission des Rayons X de nanostructures insérées dans des matériaux microporeux cristallisés : sélénium dans la Na-mordénite, oxyde de zinc dans la zéolithe A et la sodalite*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

KUNZE G. W., (1954), Anomalies in the ethylene glycol solvation technique used in X-ray diffraction, *Clay and Clay Minerals, Proc. 3<sup>rd</sup> Natl. Conf., Houston, Texas*, W. O. Mulligen, ed., Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council. Publ., **395**, 88-93

## L

LABOURIAU A., KIM Y.-W., CHIPERA S., BISH D. L., EARL W. L., (1995), A <sup>19</sup>F nuclear magnetic resonance study of natural clays, *Clays and Clay Minerals*, **43**(6), 697-704

LEVINSON A. A., VIAN R. W., (1966), The hydrothermal synthesis of montmorillonite group minerals from kaolinite, quartz and various carbonates, *American Mineralogist*, **51**, 495-498

LHOMMEDE F., (1995), *Synthèse hydrothermale de phyllosilicate 2:1 en milieu acide et fluoré. Mise en évidence de nouveaux signaux de RMN*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

LHOMMEDE F., LE DRED R., SAEHR D., BARON J., (1996), Obtention de zincosilicates de types stévensite et talc par synthèse hydrothermale en milieu acide et fluoré, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, t. **322**, série IIa, 827-830

LIDE D. R., (1997), *Handbook of Chemistry and Physics 78<sup>th</sup> edition 1997-1998*, David R. Lide ed., CRC Press, New York, United States

LUCA V., CARDILE C.M., MEINHOLD R. H., (1989), High resolution multinuclear NMR study of cation migration in monmorillonite, *Clay Minerals*, , **27**, 515-519

## M

MA K., PIERRE A. C., (1999), Colloidal behaviour of montmorillonite in the presence of Fe<sup>3+</sup> ions, *Colloids and Surfaces A*, **155**, 359-372

MAC KALE A. G., VEAL B. W., PAULIKAS A. P., CHAN S.-K., KNAPP G. S., (1988), Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 3763-3768

MADEJOVA J., BUJDAK J., GATES P. W., KOMADEL P., (1996), Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents, *Clay Minerals*, **31**, 233-241

- MADEJOVA J., BUJDAK J., PETIT S., KOMADEL P., (2000), Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (II) Near-infrared region, *Clay Minerals*, **35**, 753-761
- MAGDEFRAU, HOFFMAN, (1937), *Zeitung of Kristallography*, **98**, 300- [référence ICDD]
- MALLA P. B., DOUGLAS L. A., (1987), Identification of expanding layer silicates : layer charge vs. Expansion properties, *Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985*, L. G. Schultz, H. van Olphen and F. A. Mumpton eds., The Clay Mineral Society, Bloomington Indiana, 277-283
- MALLA P. B., KOMARNENI S., (1990), Synthesis of highly microporous and hydrophilic Alumina-pillared Montmorillonite : water-sorption properties, *Clays and Clay Minerals*, **38**(4), 363-372
- MAN P. P., (1986), *Etude de cristaux ioniques et de leurs transformations structurales au moyen de la Résonance Magnétique de noyaux dotés d'un moment quadripolaire*, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
- MANCEAU A., (1990), Distribution of cations among the Octahedra of phyllosilicates : insight from EXAFS, *Canadian Mineralogist*, **28**, 321-328
- MANCEAU A., CALAS G., (1986), Nickel-bearing clay minerals : II. Intracrystalline distribution of nickel : an X-ray absorption study, *Clay Minerals*, **21**, 341-360
- MANCEAU A., CHATEIGNIER D., GATES W. P., (1998), Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modelling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite, *Physical Chemistry of Minerals*, **25**, 347-365
- MANCEAU A., SCHLEGEL M. L., (2001), Texture effect on polarized EXAFS amplitude, *Physical Chemistry of Minerals*, **28**, 52-56
- MARCUCCILLI-HOFFNER F., (1992), *Etude des milieux de synthèse fluorés de zéolithes et d'aluminophosphates microporeux*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France
- MARCUCCILLI-HOFFNER F., DELMOTTE L., KESSLER H., (1993), A  $^{19}\text{F}/^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR study of microporous solids synthesized in fluoride medium, *Zeolites*, **13**, 60-63
- MARTIN F., (1994), *Etude cristallographique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale.*, Thèse de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Aix-Marseille, France
- MASSIOT D., (2001), Winfit version 990420, Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, Orléans,  
<http://crmht.cnrs-orleans.fr/Pole2/ThemeDM/default.htm>
- MASSIOT D., BESSADA C., COUTURES J. P., TAULELLE F., (1990), A quantitative study of  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR in crystalline YAG, *J. Magn. Reson.*, **90**, 231-242

MEDOUT-MARERE V., BELARBI H., THOMAS P., MORATO F., GIUNTINI J. C., DOUILLARD J. M., (1998), Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 139-148

MENZER, (1928), *Centr. Bl. Min. A.*, 378- [référence ICDD]

MICHALOWICZ A., (1990), *Méthodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS. Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.*, Thèse de l'Université de Paris-Val de Marne, Paris, France

MICHALOWICZ A., (1997), "L'EXAFS pour le MAC" : A new version of an EXAFS data code for the Macintosh, *Journal de Physique III*, **C2**, 235-236

MIEHE-BRENDLE J., (1996), *Elaboration de beidellites à piliers et d'hétérostructures préparées à partir de beidellites synthétisées en milieu acide et fluoré et caractérisation*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

MILDNER T., ERNST H., FREUDE D., (1995),  $^{207}\text{Pb}$  NMR detection of spinning-induced temperature gradients in MAS rotors, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **5**(3), 269-271

MILLER S. E., HEATH G. R., GONZALEZ R. D., (1982), Effects of temperature on the sorption of lanthanides by montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **30**(2), 111-122

MORRIS H. D., BANK S., ELLIS P. D., (1990),  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy of Iron-Bearing Montmorillonite Clays, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 3121-3129

MORTLAND M. M., RAMAN K. V., (1968), Surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation and structure, *Clays and Clay Minerals*, **16**, 393-398

MULLER F., BESSON G., MANCEAU A., DRITS V.-A., (1997), Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux, *Physical Chemistry of Minerals*, **24**, 159-166

## N

NAGASE T., IWASAKI T., EBINA T., HAYASHI H., ONODERA Y., CHANDRA DUTTA N., (1999), Hydrothermal synthesis of Fe-montmorillonite in Si-Fe-Mg system, *Chemistry Letters*, **4**, 303-304

NAKAZAWA H., YAMADA H., YOSHIOKA K., ADACHI M., FUJITA T., (1991), Montmorillonite crystallization from glass, *Clay Science*, **8**, 59-68

NEERDAEL B., DE CRAEM M., (2000), Repositories for high level waste in argillaceous formations - key geologic questions, *Acta Geologica of Hungary*, **43**(2), 115-134

NIELSEN N. C., BILDSOE H., JAKOBSEN H. J., (1992), Finite rf pulse excitation in MAS NMR of quadrupolar nuclei. Quantitative aspects and multiple-quantum excitation, *Chemical Physics Letters*, **191**(3, 4), 205-212

## O

O'DAY P. A., REHR J. J., ZABINSKY S. I., BROWN G. E. Jr., (1994), Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis of disorder and Multiple-Scattering in complex crystalline solids, *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 2938-2949

OTSUBO Y., KATO C., (1954), Hydrothermal synthesis of montmorillonite-type silicates III, *Journal of the Chemical Society of Japan*, **75**, 456-459

## P

PAULY, (1965), *American Mineralogist*, **50**, 1851- [référence ICDD]

PLANCON A., (2001), Order-disorder in clay mineral structures, *Clay Minerals*, **36**, 1-14

PLEE D., BORG F., GATINEAU L., FRIPIAT J. J., (1985), High-Resolution Solid-State <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays, *Journal of the American Chemical Society*, **107**, 2362-2369

## Q

## R

REHR J. J., ALBERS R.C., (2000), Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure, *Reviews of Modern Physics*, **72**, 621-654

REHR J. J., MUSTRE DE LEON J., ZABINSKY S. I., ALBERS R. C., (1991), Theoretical X-ray Absorption Fine Structure standards, *Journal of the American Chemical Society*, **113**(14), 5135-5140

REICHERTZ P. P., YOST W. J., (1946), *Journal of Chemical Physics*, **14**, 495- [référence ICDD]

ROSENQUIST, (1959), *Nor. Geol. Tidsskr.*, **39**, 350-[référence ICDD]

RYLAND L. B., TAMELE M. W., WILSON J. N., (1960), Cracking Catalysts : in *Catalysis*, Emmet P. H. ed., VII, 93, Reinhold Publishing Cie, New York, United States

## S

SAMOSON A., LIPPMA E., ENGELHARDT G., LOHSE U., JERSCHKEWITZ H.-G., (1987), Quantitative high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR : tetrahedral non-framework aluminium in hydrothermally treated zeolites, *Chemical Physics Letters*, **134**(6), 589-592

SANC I., (1990), Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechslovakia, ICDD Grant-in-Aid [référence ICDD]

SANTAREN J., SANZ J., RUIZ-HITZKY E., (1990), Structural fluorine in sepiolite, *Clays and Clay Minerals*, **38**(1), 63-38

SANZ J., ROBERT J.-L., (1992), Influence of structural factors on  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR chemical shifts of phyllosilicates 2:1, *Phys. Chem. Miner.*, **19**, 39-45

SANZ J., SERRATOSA J. M., (1984),  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates, *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 4790-4793

SATO T., WATANABE T., OTSUKA R., (1992), Effects of layer charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, *Clays and Clay Minerals*, **40**, 103-113

SCHLUSSEL V., (1997), *Synthèse de stévensites en milieu acide et fluoré. Mobilité des constituants métalliques*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France

SCHUETTE R., GOODMAN B. A., STUCKI J. W., (2000), Magnetic properties of oxidized and reduced smectites, *Physical Chemistry of Minerals*, **27**, 251-257

SCHULTZ L. G., (1969), Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites, *Clays and Clay Minerals*, **17**, 115-149

STERTE J. and SHABTAI J., (1987), Cross-linked Smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum Montmorillonites and Fluorhectorites, *Clays and Clay Minerals*, **35**(6), 429-439

STERTE J., Preparation and properties of pillared interstratified Illite/Smectite, *Clays and Clay Minerals*, 1990, **38**(6), 609-616

STUBICAN V., (1959), Clay mineral research at the institute for silicate chemistry, Zagreb, *Clays and Clay Minerals*, **7**, 295-302

SURAJ G., IYER C.S.P., RUGMINI S., LALITHAMBIKA M., (1997), The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour, *Applied Clay Science*, **12**, 111-130

SWANSON, TATGE, (1953), *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, **1**, 69-

## T

TEO B.-K., (1986), EXAFS : Basic principles and data analysis. In : Inorganic Chemistry Concepts 9, Springer, New York, United States, 350 p.

TEO B.-K., LEE P.A., (1979), Ab Initio calculation of amplitude and phase functions for Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, **101**(11), 2815-2832

THENG B. K. G., HAYASHI S., SOMA M. and SEYAMA H., (1997), Nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of lithium migration in Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **45**(5), 718-723

THOMAS, J. Jr., GLASS, H.D., WHITE, W.A. TRANDEL, R. N., (1977), Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials, *Clays and Clay Minerals*, **25**, 278-284

TRILLO J. M., ALBA M. D., ALVERO R., CASTRO M. A., (1993), Reexpansion of collapsed Li-montmorillonite : evidence of the location of Li<sup>+</sup> ions, *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, **23**, 1809-1811

TSIPURSKY S. I., DRITS V. A., (1984), The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction, *Clay Minerals*, **19**, 177-193

## U

## V

## W

WATANABE T., SATO T., (1988), Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions, *Clay Science*, **7**, 129-138

WATTS J. M., SCHENK L. M., (1967), Process of preparing alkylated hydroxy aromatic compounds, U.S. Patent US23,360,573

WEISS C. A. Jr, ALTANER S. P., KIRKPATRICK R. J., (1987), High-resolution silicon-29 spectroscopy of 2:1 layer silicates : correlations among chemical shift, structural distortions and chemical variations, *American Mineralogist*, **72**, 935-942

WINCHEL A., (1951), *Elements of Optical Mineralogy*, **2**, 76-

WOESSNER D. E., (1989), Characterization of clay minerals by <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance spectroscopy, *American Mineralogist*, **74**, 203-215

WOUTERS B., (2000), *Framework Stability of Acid Zolites towards Water : A Nuclear Magnetic Resonance Characterisation of the Aluminium and Proton Speciation*, Thèse de l'Université Catholique de Leuven, Leuven, Belgique

X

Y

YAMADA H., NAKAZAWA H., HASHIZUME H., SHIMOMURA S., WATANABE T., (1994), Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature, *Clays Clay Minerals*, **42**(1), 77-80

Z

# **Annexes**

# **Annexe 1**

Ion	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Si <sup>4+</sup>	Aérosil 130	SiO <sub>2</sub>	Degussa	99,5
Al <sup>3+</sup>	Pural SB-1	AlOOH	Condea	75,6 (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , complément H <sub>2</sub> O)
	Pural SB-1	AlOOH	Condea	77,8 (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , complément H <sub>2</sub> O)
	Nitrate d'aluminium	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 9 H <sub>2</sub> O	Fluka	98
	Acétate d'aluminium basique	Al(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> OH	Fluka	32 (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	Hydroxyde d'aluminium	Al(OH) <sub>3</sub>	Fluka	99
Ca <sup>2+</sup>	Acétate de calcium	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	Prolabo	88 (en acétate sec)
Mg <sup>2+</sup>	Acétate de magnésium	Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	Fluka	99
	Hydroxyde de magnésium	Mg(OH) <sub>2</sub>	Strem	95
Zn <sup>2+</sup>	Acétate de zinc	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	Prolabo	98
K <sup>+</sup>	Acétate de potassium	K(CH <sub>3</sub> COO)	Prolabo	98
Li <sup>+</sup>	Acétate de lithium	Li(CH <sub>3</sub> COO), 2 H <sub>2</sub> O	Carlo Erba	99
Na <sup>+</sup>	Acétate de sodium	Na(CH <sub>3</sub> COO)	Fluka	98,5
	Nitrate de sodium	NaNO <sub>3</sub>	Prolabo	99
	Hydroxyde de sodium	NaOH	Fluka	98
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Acétate d'ammonium	NH <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO)	SDS	96,5
F <sup>-</sup>	Acide fluorhydrique	HF	BDH	40 (en solution)
	Acide fluorhydrique	HF	Carlo Erba	40 (en solution)
	Fluorure d'ammonium	NaF	Fluka	99

Tableau A-1 : Sources des réactifs utilisés pour ce travail.

## **Annexe 2**

# Etude EXAFS - calcul des distances

Modèle cristallographique: Bentonite, Ascan (Drit & Kossovskay, 1980)

Groupe d'espace retenu: C2/m N°12,

Paramètres de maille:  $a = 5.18\text{\AA}$ ,  $b = 8.98\text{\AA}$ ,  $c = 10.05\text{\AA}$ ,  $\beta = 101.4^\circ$

Modèle N°1 pour la distribution des cations dans la couche octaédrique: seules les positions cis sont occupées par les cations. Deux types de coordinence:  $T_d$  et  $O_h$  respectivement pour les cations  $T_1$  et  $M_1, M_2$ . 2 sites cristallographiques pour M et 1 site pour T.

## I - Etude voisinage cations $M_1$ [position (0 0 0) site 2a, symétrie de site 2/m]

I-1 Voisins O: sphère de  $2.3\text{\AA}$  (rouge sur Fig. 1)

On se limite aux 6 voisins du polyèdre de coordination de  $M_1$  (octaèdre).

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues ( $\text{\AA}$ )			d( $M_1$ -O) ( $\text{\AA}$ )
-0.419	0	-0.105	-1.962	0	-1.034	2.218
0.419	0	0.105	1.962	0	1.034	2.218
-0.152	0.191	0.110	-1.006	1.715	1.084	2.265
0.152	-0.191	-0.110	1.006	-1.715	-1.084	2.265
0.152	0.191	-0.110	1.006	1.715	-1.084	2.265
-0.152	-0.191	0.110	-1.006	-1.715	1.084	2.265

I-2 Voisins  $T_1$

I-2-1 sphère de  $3.25\text{\AA}$  (orange sur Fig. 1)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues ( $\text{\AA}$ )			d( $M_1$ - $T_1$ ) ( $\text{\AA}$ )
-0.083	0.171	0.270	-0.966	1.536	2.660	3.220
0.083	-0.171	-0.270	0.966	-1.536	-2.660	3.220
-0.083	-0.171	0.270	-0.966	-1.536	2.660	3.220
0.083	0.171	-0.270	0.966	1.536	2.660	3.220

I-2-2 sphère de  $4.30\text{\AA}$  (vert sur Fig. 1)

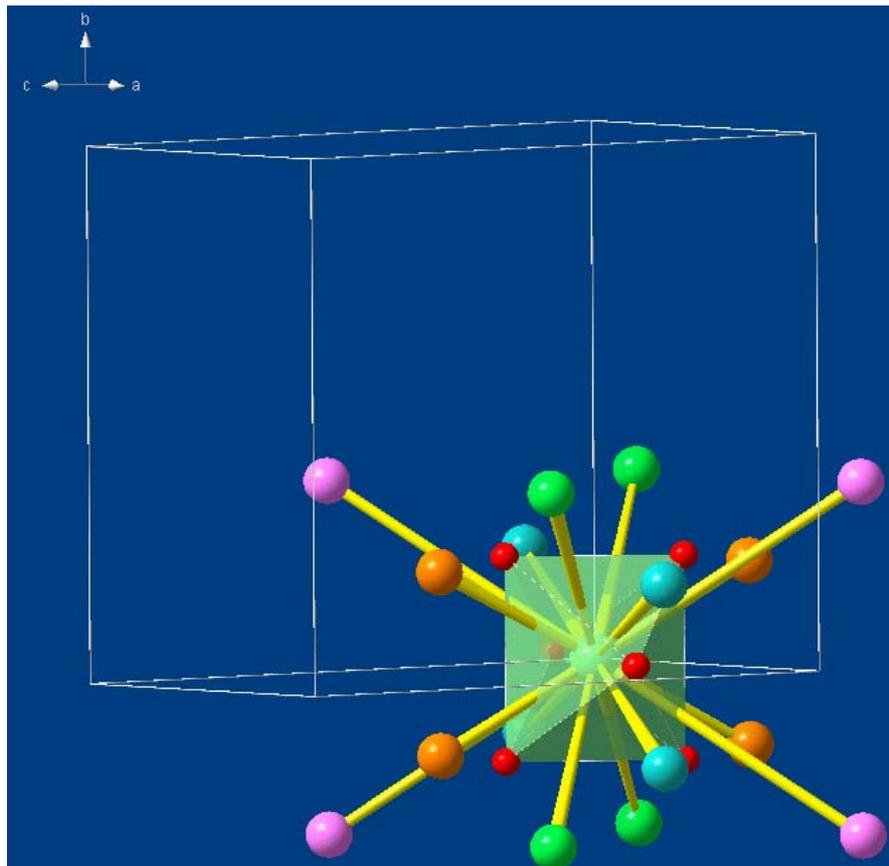
Cordonnées réduites			Coordonnées absolues ( $\text{\AA}$ )			d( $M_1$ - $T_1$ ) ( $\text{\AA}$ )
-0.417	0.329	-0.270	-1.624	2.954	-2.660	4.294
0.417	-0.329	0.270	1.624	-2.954	2.660	4.294
0.417	0.329	0.270	1.624	2.954	2.660	4.294
-0.417	-0.329	-0.270	-1.624	-2.954	-2.660	4.294

I-2-3 sphère de  $5.25\text{\AA}$  (bleu sur Fig. 1)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>1</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
-0.917	0.171	-0.270	-4.214	1.536	-2.660	5.214
0.917	-0.171	0.270	4.214	-1.536	2.660	5.214
0.917	0.171	0.270	4.214	1.536	2.660	5.214
-0.917	-0.171	-0.270	-4.214	-1.536	-2.660	5.214

I-2-4 **sphère de 5.35Å** (rose sur Fig. 1)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>1</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
0.583	0.329	-0.270	3.556	2.954	-2.660	5.334
-0.583	-0.329	0.270	-3.556	-2.954	2.660	5.334
-0.583	0.329	-0.270	-3.556	2.954	-2.660	5.334
0.583	-0.329	0.270	3.556	-2.954	2.660	5.334



**Fig. 1:** *Voisins T<sub>1</sub> du cation M<sub>1</sub> (sur 5.35 Å).  
Le polyèdre de coordination M<sub>1</sub> est représenté.*

### I-3 Voisins M

I-3-1 M<sub>2</sub>, sphère de 3.00Å (blanc sur Fig. 2)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> ) (Å)
0	0.133	0	0	2.990	0	2.990
0	-0.133	0	0	-2.990	0	2.990
-½	0.167	0	-2.590	1.500	0	2.993
½	-0.167	0	2.590	-1.500	0	2.993
½	0.167	0	2.590	1.500	0	2.993
-½	-0.167	0	-2.590	-1.500	0	2.993

I-3-2 M<sub>1</sub>, sphère de 5.20Å (bleu sur Fig. 2)

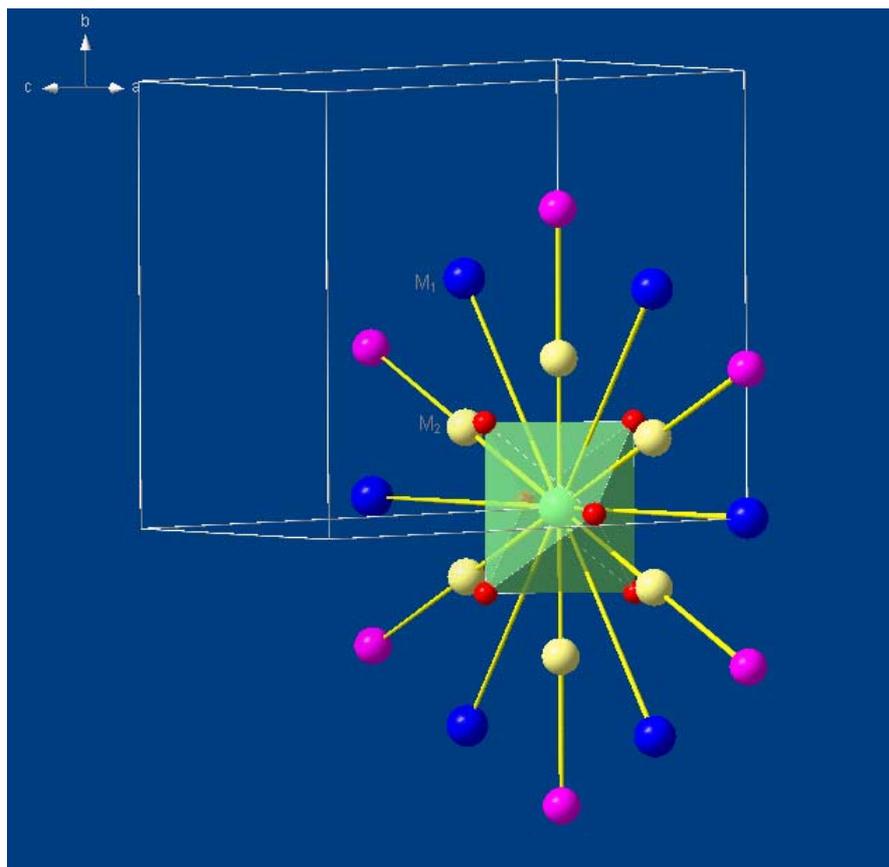
Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>1</sub> - M <sub>1</sub> ) (Å)
1	0	0	5.180	0	0	5.180
-1	0	0	-5.180	0	0	5.180
-½	½	0	-2.590	4.490	0	5.183
½	-½	0	2.590	-4.490	0	5.183
½	½	0	2.590	4.490	0	5.183
-½	-½	0	-2.590	-4.490	0	5.183

I-3-3 M<sub>2</sub>, sphère de 6.00Å (violet sur Fig. 2)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>1</sub> - M <sub>2</sub> ) (Å)
0	0.667	0	0	5.990	0	5.990
0	-0.667	0	0	-5.990	0	5.990
1	-0.133	0	5.180	-2.990	0	5.981
-1	0.133	0	-5.180	2.990	0	5.981
1	0.133	0	5.180	2.990	0	5.981
-1	-0.133	0	-5.180	-2.990	0	5.981

### Et après ?

Les atomes T les plus proches (au delà de 5.35Å) sont à 6.78Å, les atomes M les plus proches (au delà de 6Å) sont à 7.9 Å (M<sub>2</sub>).



**Fig. 2:** *Voisins M du cation  $M_1$  (sur  $6.00 \text{ \AA}$ ).  
Le polyèdre de coordination  $M_1$  est représenté.*

## II - Etude voisinage cations $M_2$ [position $(0 \ 0.333 \ 0)$ site 4g, symétrie de site 2]

II-1 Voisins O: **sphère de  $2.0 \text{ \AA}$**  (rouge sur Fig. 1)

On se limite aux 6 voisins du polyèdre de coordination de  $M_2$  (octaèdre).

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues ( $\text{Å}$ )			$d(M_2\text{-O})$ ( $\text{Å}$ )
-0.081	1/2	0.105	-0.628	4.490	1.034	1.927
0.081	1/2	-0.105	0.628	4.490	-1.034	1.927
-0.348	0.309	-0.110	-1.584	2.775	-1.084	1.931
0.348	0.309	0.110	1.584	2.775	1.084	1.931
-0.152	0.191	0.110	-1.006	1.715	1.084	1.952
0.152	0.191	-0.110	1.006	1.715	-1.084	1.952

## II-2 Voisins $T_1$

II-2-1 sphère de 3.25Å (orange sur Fig. 3)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
0.417	0.329	0.270	1.624	2.954	2.660	3.117
-0.417	0.329	-0.270	-1.624	2.954	-2.660	3.117
-0.083	0.171	0.270	-0.966	1.536	2.660	3.182
0.083	0.171	-0.270	0.966	1.536	-2.660	3.182

II-2-2 sphère de 4.50Å (vert sur Fig. 3)

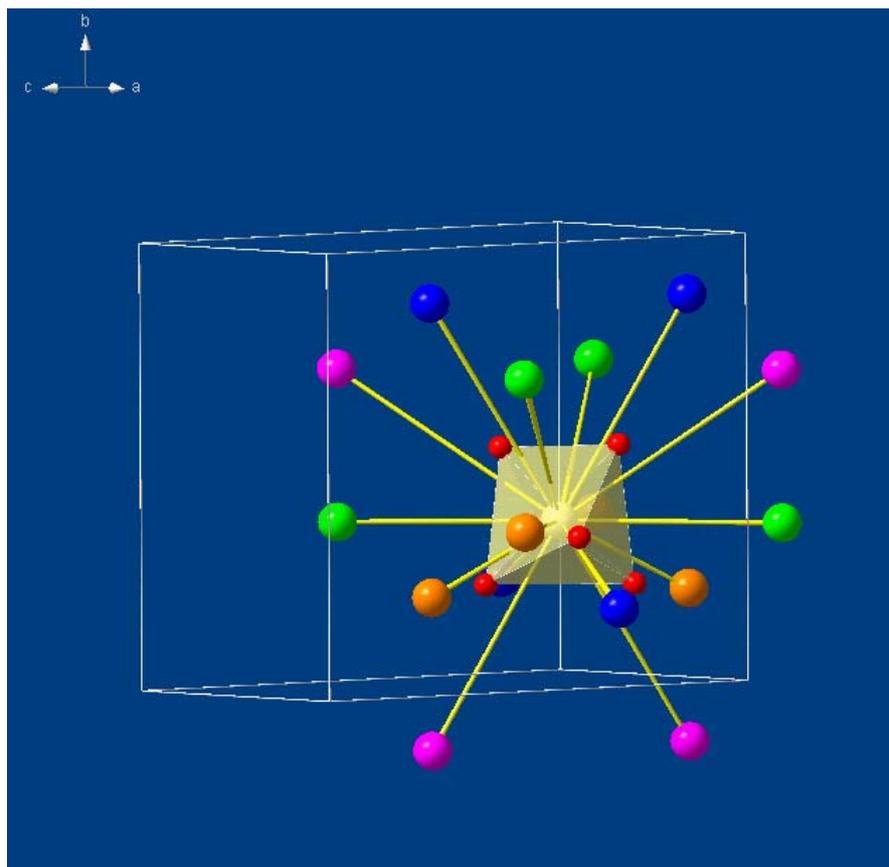
Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
0.417	0.671	0.270	1.624	6.026	2.660	4.350
-0.417	0.671	-0.270	-1.624	6.026	-2.660	4.350
-0.583	0.329	0.270	-3.556	2.954	2.660	4.441
0.583	0.329	-0.270	3.556	2.954	-2.660	4.441

II-2-3 sphère de 5.30Å (bleu sur Fig. 3)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
-0.083	0.829	0.270	-0.966	7.444	2.660	5.191
0.083	0.829	-0.270	0.966	7.444	-2.660	5.191
-0.917	0.171	-0.270	-4.214	1.536	-2.660	5.277
0.917	0.171	0.270	4.214	1.536	2.660	5.277

II-2-4 sphère de 5.40Å (rose sur Fig. 3)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			d(M <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> ) (Å)
-0.083	-0.171	0.270	-0.966	-1.536	2.660	5.338
0.083	-0.171	-0.270	0.966	-1.536	-2.660	5.338
0.583	0.671	-0.270	3.556	2.954	-2.660	5.379
-0.583	0.671	0.270	-3.556	2.954	2.660	5.379



**Fig. 3:** *Voisins  $T_1$  du cation  $M_2$  (sur  $5.40 \text{ \AA}$ ).  
Le polyèdre de coordination  $M_2$  est représenté.*

### *II-3 Voisins M*

II-3-1 M, sphère de  $3.00 \text{ \AA}$  (blanc sur Fig. 4)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues ( $\text{Å}$ )			$d(M_2-M)$ ( $\text{Å}$ )
0	0.667	0	0	5.990	0	2.999
0	0	0	0	0	0	2.990
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-2.590	4.490	0	2.993
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	2.590	4.490	0	2.993
$\frac{1}{2}$	0.167	0	2.590	1.500	0	2.988
$-\frac{1}{2}$	0.167	0	-2.590	1.500	0	2.988

I-3-2  $M_2$ , sphère de 5.20Å (bleu sur Fig. 4)

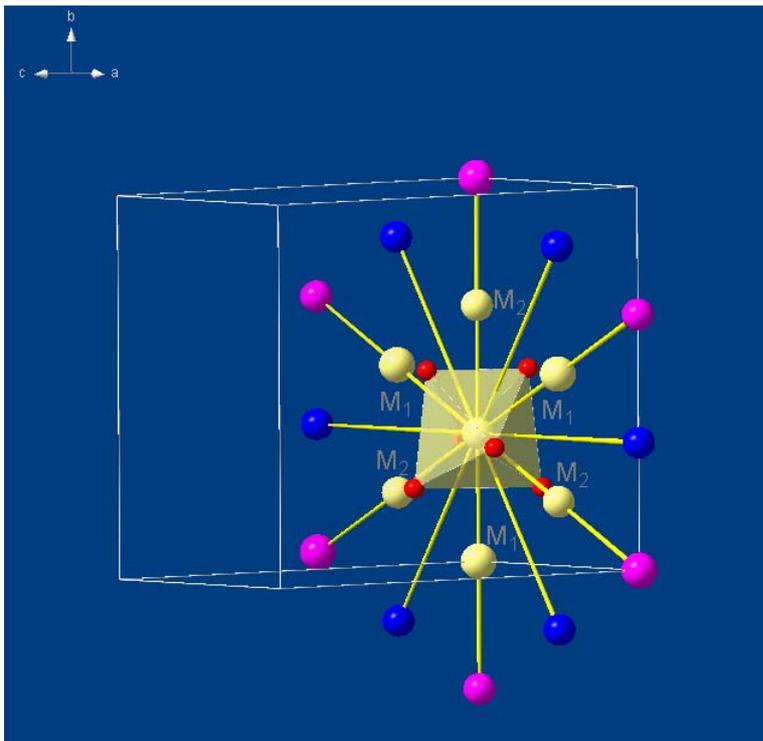
Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			$d(M_2-M_2)$ (Å)
-1	0.133	0	-5.180	2.990	0	5.180
1	0.133	0	5.180	2.990	0	5.180
-1/2	0.833	0	-2.590	7.480	0	5.183
1/2	0.833	0	2.590	7.480	0	5.183
-1/2	0.167	0	-2.590	1.500	0	5.183
1/2	0.167	0	2.590	1.500	0	5.183

I-3-3  $M_1$ , sphère de 6.00Å (rose sur Fig. 4)

Cordonnées réduites			Coordonnées absolues (Å)			$d(M_2- M)$ (Å)
0	1	0	0	8.980	0	5.990
0	-0.133	0	0	-2.990	0	5.981
-1	0.667	0	-5.180	5.990	0	5.986
1	0.667	0	-5.180	2.990	0	5.986
-1	0	0	-5.180	0	0	5.981
1	0	0	5.180	0	0	5.981

**Et après ?**

Les atomes T les plus proches (au delà de 5.35Å) sont à 6.68Å, les atomes M les plus proches (au delà de 6Å) sont à 7.9 Å (M).



**Fig. 2:** Voisins  $M$  du cation  $M_2$  (sur 6.00 Å). Le polyèdre de coordination  $M_2$  est représenté.

Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire.

Mots clés : Montmorillonite, Phyllosilicates, Synthèse, Fluor, RMN, EXAFS

Ce travail est consacré à l'élaboration de phyllosilicates de type montmorillonite et à l'étude de la répartition des éléments métalliques dans leur charpente.

Des généralités concernant les phyllosilicates sont d'abord abordées, en particulier les formes dioctaédriques à trois couches (2:1) dont la montmorillonite fait partie. Les méthodes de synthèse de ce minéral sont passées en revue. La synthèse hydrothermale en milieu fluoré et les techniques analytiques utilisées pour caractériser les matériaux (DRX, TG-ATD, analyses chimiques) sont ensuite présentées. Une attention particulière est donnée à la description de la RMN et de l'EXAFS. Une étude systématique des produits de synthèse est alors réalisée pour les deux systèmes :  $MO-Al_2O_3-SiO_2$  ( $M = Mg$  ou  $Zn$ ). Les hydrogels sont préparés en se basant sur la formule chimique de demi-maille :  $Na_{2x}[Al_{2(1-x)}M_{2x}]Si_4O_{10}(OH)_2$  ( $x$  : taux de substitution octaédrique théorique). Un phyllosilicate de type montmorillonite est obtenu pour un taux de magnésium  $0,10 \leq x \leq 0,25$  et le taux de zinc  $x = 0,10$ . Outre les substitutions Mg/Al en couche octaédrique, des substitutions Al/Si en couche tétraédrique sont observées par RMN du  $^{29}Si$  et de  $^{27}Al$ . La RMN du  $^{19}F$  montre l'existence d'une ségrégation des éléments octaédriques pour le phyllosilicate(Mg). Dans le cas du système  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , l'étude de la durée de cristallisation montre que la kaolinite est une phase intermédiaire. Le pH optimal est compris entre 5,0 et 5,5. La présence d'une petite quantité d'ion  $F^-$  dans le milieu réactionnel acide est nécessaire ( $0,05 \leq F/SiO_2 \leq 0,10$ ). L'ion  $Na^+$  mobilise le moins les substitutions tétraédriques. Enfin, l'EXAFS au seuil K de Zn et Mg montre une distorsion des couches du feuillet et pour le phyllosilicate(Zn), une ségrégation des éléments octaédriques. Une méthode de détermination quantitative de Al total contenu dans un phyllosilicate de type montmorillonite par RMN de  $^{27}Al$ , permettant l'accès au rapport  $Al_{VI}/Al_{IV}$  est mise au point.

Synthesis in fluoride medium and characterisation of Montmorillonite type Phyllosilicates. Structural Study by X-ray Absorption and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies.

Key words : Montmorillonite, Phyllosilicates, Synthesis, Fluorine, NMR, EXAFS

The aim of this work is to synthesize and characterise montmorillonite type phyllosilicates and to study the distribution of the metal elements in the structure.

First, generalities about phyllosilicates are introduced. A particular attention is given to (2:1) dioctahedral phyllosilicates and especially to montmorillonite. The different methods of the synthesis of this mineral are reviewed. The method of hydrothermal synthesis in fluoride medium and the techniques used to characterise the materials (XRD, TGA-DTA, chemical analyses) are then described. The descriptions of solid state NMR and EXAFS are particularly developed. Next, a systematic study of the synthetic products is realised for two systems  $MO-Al_2O_3-SiO_2$  ( $M = Mg$  or  $Zn$ ). The compositions of hydrogel are based on a theoretical formula of montmorillonite :  $Na_{2x}[Al_{2(1-x)}M_{2x}]Si_4O_{10}OH_2$  ( $x$  represents the octahedral layer charge). A montmorillonite type phyllosilicate is obtained for  $0.10 \leq x \leq 0.25$  in the  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  system and for  $x = 0.10$  in the  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  system. Besides the Mg/Al substitutions in the octahedral sheet, Al/Si substitutions in the tetrahedral sheet are observed by  $^{29}Si$  and  $^{27}Al$  NMR. The  $^{19}F$  NMR shows a clustering of the octahedral elements in (Mg)phyllosilicate. Then, the parameters of the synthesis of (Mg)phyllosilicate are introduced. Kaolinite is observed as an intermediary phase during the crystallisation. The optimal pH is found between 5.0 and 5.5. The presence of a little amount of  $F^-$  is necessary ( $0.05 \leq F/SiO_2 \leq 0.10$ ). Tetrahedral substitutions are fewer with the use of  $Na^+$  as compensating cation. Finally, Zn and Mg K-edges EXAFS show a distortion of the layer and a clustering of the octahedral elements for the (Zn)phyllosilicate. A quantitative  $^{27}Al$  MAS-NMR method is elaborated which allows to determine both total amount of aluminium in the structure and  $Al_{VI}/Al_{IV}$  ratio.