



**HAL**  
open science

**Caractérisation structurale, propriétés d'échange et  
stabilité de matériaux de type hydrocalumite  
[Ca<sub>2</sub>M(OH)<sub>6</sub>]+[X<sub>n</sub> 1/n. xH<sub>2</sub>O]- avec M=Al, Fe, et Sc  
et X=SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et SiO<sub>3</sub>**

Rachid Segni

► **To cite this version:**

Rachid Segni. Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite [Ca<sub>2</sub>M(OH)<sub>6</sub>]+[X<sub>n</sub> 1/n. xH<sub>2</sub>O]- avec M=Al, Fe, et Sc et X=SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et SiO<sub>3</sub>. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21632 . tel-00688377

**HAL Id: tel-00688377**

**<https://theses.hal.science/tel-00688377>**

Submitted on 17 Apr 2012

**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.

Numéro d'ordre : D.U. 1632

# **UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

## **ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N°: 474

### **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Physique des Matériaux)

Par

**Rachid SEGNI**

Diplômé d'Etudes Approfondies de Physique

**Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+ [\text{X}^n_{1/n} \cdot x\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$  et  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{SiO}_3$ .**

Soutenue publiquement le 16 décembre 2005, devant la commission d'examen :

**Président :** Mr. A. de ROY : Professeur – Clermont - Ferrand

**Rapporteurs :** Mr. M. FRANÇOIS : Professeur –Nancy.  
Mr. A. NONAT : Directeur de Recherche –Dijon.

**Examineurs :** Mr. J.Ph. PEREZ : Ingénieur de Recherche - LAFARGE-France  
Mme. C. TAVIOT-GUEHO : Maître de Conférences – Clermont-Ferrand  
Mr. F. LEROUX : Chargé de Recherche au CNRS – Clermont-Ferrand.

« Le guerrier ne pense pas en terme de victoire ou de défaite, ni même en terme de vie ou de mort, il combat seulement pour accomplir sa destinée... »

Miyamoto Musashi (1584-1645), célèbre Samourai

A la mémoire de ma chère grand-mère Akila.

A mes parents, je ne pourrais jamais les remercier assez pour leur aide morale et matérielle...

A mes frères et sœurs : Abdelmalek, Lahcen, Naima, Meriem, Hadjer et surtout à Baha-Eddine.

A ma nièce Ibtihel et mon neveu Sohaïb.

A toute ma famille grands, et petits.

A toute ma belle famille et en particulier ma belle-mère Meriem.

A tous mes amis.

A ma femme Malika...

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR 6002) de l'Université Blaise Pascal sous la direction de Monsieur **Fabrice Leroux**, Chargé de Recherche au CNRS. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'être le co-Directeur de thèse. Je lui exprime également toute ma reconnaissance et ma gratitude pour son aide précieuse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Michel FRANCOIS**, Professeur à l'Université de Henri Poincaré (Nancy) et à Monsieur **André NONAT**, Directeur de Recherche au Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides à Dijon, pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être les rapporteurs scientifiques.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Jean Philippe PEREZ**, Ingénieur de Recherche à LAFARGE (France) d'avoir examiné ce travail et participé à ma soutenance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **André de ROY**, Professeur à l'Université de Blaise Pascal, de me faire l'honneur de juger ce travail et de présider ce jury.

Mes remerciements vont particulièrement à Madame **Christine TAVIOT-GUEHO**, Maître de Conférence à l'Université Blaise Pascal. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir dirigée et suivie cette étude avec enthousiasme. Son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie, Monsieur *Joël Cellier* pour son aide et sa disponibilité dans l'acquisition des données de Diffraction des Rayons X en température, Madame *Valérie Briois* pour son aide afin de mener à bien les expériences d'absorption X, Monsieur *Nabil Allali* pour les expériences de Mössbauer ainsi que Monsieur *Guillaume Renaudin* pour les expériences en spectroscopie Raman.

Je tiens à remercier tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur aide et leur sympathie.

En fin, j'ai une pensée particulière pour tous les étudiants que j'ai rencontré durant mon passage au LMI.

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	4
---------------------------	---

## Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les composés lamellaires-classification. ....	9
II. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires. ....	14
II.1. Structure et variabilité chimique.....	15
II.2. Méthodes de synthèse et applications. ....	20
II.2.1. Les voies directes .....	21
II.2.2. Les voies indirectes .....	22
II.3. Applications.....	23
III. Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrocalumite. ....	26
III.1. Généralités et méthodes de synthèse.....	26
III.1.1. Synthèse.....	28
III.2. Principales résolutions structurales-Polytypisme.....	29
IV. Chimie des liants hydrauliques.....	34
IV.1. Hydratation de ciment de Portland.....	34
IV.1.1. Liants hydrauliques-définitions.....	34
IV.1.2. Mécanismes d'hydratation.....	34
IV.2. Structures des C-S-H, ettringite et portlandite.....	35
IV.2.1. C-S-H.....	35
IV.2.2. Ettringite. ....	37
IV.2.3. Portlandite. ....	38
IV.3. Stabilisation/solidification par liants hydrauliques. ....	39
IV.3.1. Mécanismes de rétention d'éléments exogènes dans les ciments. ....	39
IV.3.2. La réglementation concernant la stabilisation /solidification des déchets.....	40
IV.3.3. Interactions chimiques avec les liants hydrauliques.....	41

Chapitre II : Etude Structurale et comportement  
thermique des phases  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{X}^{n-}_{1/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}]$  avec  $\text{X}^{n-} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{V}_2\text{O}_7^{4-}, \text{SiO}_3^{2-}$ .

I.	Introduction .....	47
II.	Synthèses.....	48
III.	Caractérisation Structurale .....	51
III.1.	Analyse Chimique.....	51
III.2.	Microscopie électronique à balayage. ....	52
III.3.	Diffraction des rayons X .....	53
III.3.1.	Etude structurale de la phase [Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> ]cop.....	54
III.3.2.	Comparaison de l'intercalation des oxoanions dans les phases hydrocalcite et hydrocalumite. ....	59
III.4.	Infra-Rouge.....	61
IV.	Etude du Comportement thermique.....	64
V.	Conclusion.....	70

### **Chapitre III : Etude de l'ordre local par spectroscopies d'absorption X et Mössbauer.**

I.	Etude XANES .....	73
I.1.	La phase [Ca <sub>2</sub> -Al-V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> ] .....	73
I.2.	La phase [Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] .....	75
I.3.	La phase [Ca <sub>2</sub> -Fe-CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] .....	78
II.	Etude EXAFS. ....	82
II.1.	Matériaux référence. ....	83
II.2.	Composé [Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]. ....	90
II.3.	La phase [Ca <sub>2</sub> -Fe-CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], comparaison avec la phase [Ca <sub>2</sub> -Fe-Cl]. ....	95
III.	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	101
IV.	Conclusion.....	104

### **Chapitre IV : Etude de la conversion AFt- monosulfate en conditions de coprécipitation. Etude structurale de la phase AFt.**

	Etude de la conversion AFt- monosulfate en conditions de coprécipitation. Etude structurale de l'AFt. ....	107
I.	Introduction. ....	107

II.	Synthèse bibliographique sur la stabilité de l'ettringite.....	107
III.	Etude de la conversion AFt-monosulfate.....	113
III.1.	Protocole de synthèse.....	113
III.2.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	113
III.3.	Etude cinétique.....	119
III.4.	Etude par spectroscopie Raman.....	122
III.4.1.	Etude du groupement sulfate.....	123
III.4.2.	Etude du réseau de liaisons hydrogène.....	126

**Chapitre V : Cristallochimie des phases  $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$   
avec M :Al, Fe, Ga, Sc.**

I.	Synthèse.....	133
II.	Structure de la phase $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X.....	134
III.	Etude de la série $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc).....	137
<b>Conclusion.....</b>		<b>140</b>

# **Introduction générale**

L'intérêt des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][X^{m-}_{x/m},nH_2O]$  (avec  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ : cations métalliques divalents et trivalents et  $X^{m-}$  anions inorganiques) réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ , soit par modification chimique ou structurale du domaine interlamellaire  $[X^{m-}_{x/m},nH_2O]^{x-}$ . Étudiée au laboratoire des matériaux inorganiques depuis une vingtaine d'années, cette malléabilité chimique des HDL permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines : catalyse, environnement, industrie du plastique, pharmacie galénique ....

Ce mémoire de thèse est consacré à l'étude de phases HDL dites de type hydrocalumite  $[Ca_2M^{3+}(OH)_6]X.nH_2O$  par référence au minéral de composition  $[Ca_2Al(OH)_6][(CO_3^{2-})_{0.11}(OH)_{0.78}]2.38 H_2O$ . Ces phases constituent les rares exemples de phases HDL ordonnées, un ordre favorable à l'étude de la relation propriété-structure; par contre, peu de combinaisons différentes cations divalents cations trivalents sont rapportées dans la littérature pour ce système, la principale étant  $Ca_2Al$ . Outre cette particularité structurale, l'étude des phases hydrocalumite se révèle également intéressante pour l'analogie qui existe avec certaines phases cimentaires désignées par les termes AFm,  $C_4AH_x$  ou encore sels de Friedel. Contrairement aux autres produits d'hydratation présents dans les ciments de Portland i.e. les phases alumino-calciques de type ettringite notées AFt et les silicates de calcium hydratés notés C-S-H, la chimie d'intercalation des phases hydrocalumite a été très peu examinée jusqu'à présent. Il convient cependant de noter les travaux de résolution de structure sur monocristal réalisés par M. François et *al.*<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> au Laboratoire de chimie du solide minérale de l'université Henri Poincaré de Nancy, qui ont largement contribué à accroître les connaissances structurales des phases  $[Ca_2Al(OH)_6][X.nH_2O]$  avec  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ .

<sup>1</sup> Renaudin, G.; Rapin, J.-P.; Elkaim, E.; François, M. Polytypes and polymorphs in the related Friedel's salt  $[Ca_2Al(OH)_6]^+[X.2H_2O]$  halide series. *Cement and Concrete Research* (2004), 34(10), 1845-1852.

<sup>2</sup> Rapin, Jean-Philippe; Noor, Norlidah Mohamed; François, Michel. The double layered hydroxide  $3CaO.Al_2O_3.CaBr_2.10H_2O$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (1999), C55(8).

<sup>3</sup> Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaim, E.; François, M. Structural transition of Friedel's salt  $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$  studied by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research* (2002), 32(4), 513-519.

<sup>4</sup> Rapin, Jean Philippe; François, Michel. The double layered hydroxide  $3CaO.Al_2O_3.0.5CaBr_2.0.5CaCl_2.10H_2O$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (2001), C57(2), 137-138.

<sup>5</sup> Renaudin, G.; Rapin, J.-P.; Humbert, B.; François, M. Thermal behaviour of the nitrated AFm phase  $Ca_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2.4H_2O$  and structure determination of the intermediate hydrate  $Ca_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2.2H_2O$ . *Cement and Concrete Research* (2000), 30(2), 307-314.

<sup>6</sup> Renaudin, G.; Kubel, F.; Rivera, J.-P.; François, M. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedel's salt,  $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ . *Cement and Concrete Research* (1999), 29(12), 1937-1942.

<sup>7</sup> Rapin, Jean-Philippe; Walcarius, Alain; Lefevre, Gregory; François, Michel. A double layered hydroxide,  $3CaO.Al_2O_3.CaI_2.10H_2O$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (1999), C55(12), 1957-1959.

<sup>8</sup> Renaudin, Guillaume; François, Michel. The Lamellar Double Hydroxide (LDH) compound with composition  $3CaO.Al_2O_3.Ca(NO_3)_2.10H_2O$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (1999), C55(6), 835-838.

<sup>9</sup> Renaudin, Guillaume; François, Michel; Evrard, Omer. Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. *Cement and Concrete Research* (1999), 29(1), 63-69.

<sup>10</sup> François, Michel; Renaudin, Guillaume; Evrard, Omer. A cementations compound with composition  $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (1998), C54(9), 1214-1217.

En tant que liants hydrauliques, ces composés peuvent constituer des matrices pour les procédés de stabilisation/ solidification de déchets synthétiques. Evaluer les potentialités de ces matériaux comme « hôtes de polluants » constitue l'une des directions principales de cette thèse.

Celles-ci se fondent tout d'abord sur leurs propriétés d'échange avec l'incorporation d'oxo-anions métalliques  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  solubles en milieu basique ainsi que l'anion silicate, dans les phases  $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $\text{M}^{3+}$  : Al, Fe par réaction d'échange ou par synthèse directe par coprécipitation. Il s'agit de définir l'affinité de ces anions pour cet hydrate du ciment, et également d'observer son effet sur les conditions de formation de l'hydrate. Le comportement thermique de ces matériaux a aussi été étudié en détail afin d'exploiter les possibilités d'intercalation réversible ou irréversible. Sur ce dernier point, l'accent a été mis sur l'utilisation de techniques *in situ* en temps réel par diffraction et absorption des rayons X.

Les phases AFm dans les ciments étant majoritairement la phase monosulfate  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , nous nous sommes également intéressés à cette composition, en particulier au mécanisme de formation de la phase monosulfate en conditions de synthèse par coprécipitation. La formation d'ettringite AFt  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4^{2-})_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$  puis la conversion de l'ettringite en monosulfate ont ainsi été observées rappelant la même transformation observée dans la pâte hydratée du ciment. Les nombreuses variables de préparation associées au mode de synthèse par coprécipitation et la pureté des produits permettent de mieux identifier les paramètres qui influent sur cette transformation. Une étude structurale de la phase AFt ainsi préparée a également été menée notamment par spectrométrie Raman.

Après avoir examinés les propriétés d'échange de ces hydrates, nous avons entrepris de montrer que ces matériaux peuvent aussi incorporer des cations par substitution des ions aluminium dans le feuillet hydroxyde. L'étude structurale de la série  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga) entamée par I. Rousselot et *al.*<sup>11,12</sup> est ici complétée par la stabilisation de la composition  $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui démontre une flexibilité importante du feuillet hydrocalumite pouvant accommoder des cations de taille très différente.

Après une description générale des HDL ainsi que des principaux liants hydrauliques qui font l'objet de la première partie de ce mémoire, nous présenterons dans la partie suivante l'étude structurale et celle du comportement thermique des phases  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec X :  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Dans la troisième partie, l'ordre local dans la phase  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]\text{CrO}_4^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  est examiné par les spectrométries d'absorption des rayons X et Mössbauer. La quatrième partie est consacrée à l'étude de la conversion AFt-monosulfate en conditions de coprécipitation et à une caractérisation structurale par spectrométrie Raman de la phase AFt. Dans la dernière partie enfin, la structure de la phase  $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est décrite par comparaison avec celle des autres membres de la série  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga).

---

<sup>11</sup> Rousselot, I ; Taviot-Guého, C ; Leroux, F ; Léone, P ; Palvadeau, P. ; Besse, J.P., J. of Solid State Chem., 2002, 167, p.137.

<sup>12</sup> Vieille L., Rousselot I., Leroux F., Besse J.P., and Taviot-Guého C. Chem Mater. (2003), 15, 4361-4368.

# **Chapitre I :**

## **Etude bibliographique**

**TABLE DES MATIERES**

I.	Les composés lamellaires-classification.	9
II.	Les Hydroxydes Doubles Lamellaires.	14
II.1.	Structure et variabilité chimique. ....	15
II.2.	Méthodes de synthèse et applications. ....	20
II.2.1.	Les voies directes .....	21
II.2.2.	Les voies indirectes .....	22
II.3.	Applications. ....	23
III.	Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrocalumite.	26
III.1.	Généralités et méthodes de synthèse.....	26
III.1.1.	Synthèse.....	28
III.2.	Principales résolutions structurales-Polytypisme. ....	29
IV.	Chimie des liants hydrauliques.	34
IV.1.	Hydratation de ciment de Portland. ....	34
IV.1.1.	Liants hydrauliques-définitions.....	34
IV.1.2.	Mécanismes d'hydratation.....	34
IV.2.	Structures des C-S-H, ettringite et portlandite.....	35
IV.2.1.	C-S-H.....	35
IV.2.2.	Ettringite. ....	37
IV.2.3.	Portlandite. ....	38
IV.3.	Stabilisation/solidification par liants hydrauliques. ....	39
IV.3.1.	Mécanismes de rétention d'éléments exogènes dans les ciments. ....	39
IV.3.2.	La réglementation concernant la stabilisation /solidification des déchets.....	40
IV.3.3.	Interactions chimiques avec les liants hydrauliques.....	41

## I. Les composés lamellaires-classification.

Un composé présente une structure lamellaire lorsque les liaisons entre atomes se développent suivant deux directions de l'espace ( $x$ ,  $y$ ), les interactions suivant la troisième direction ( $z$ ) étant plus faibles. Cette structure est donc constituée de feuillets homo ou hétéroatomique, empilés suivant ( $z$ ). Dans la majorité des composés lamellaires, les atomes d'un même feuillet sont liés les uns aux autres par des liaisons ionocovalentes, alors que les interactions présentes entre les plans adjacents sont de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques, suivant la composition chimique des plans. Ces composés sont donc très favorables aux réactions d'intercalation de molécules.

Il existe une grande variété de structures hôtes lamellaires, leur caractère bidimensionnel présente comme principal avantage, par rapport à des réseaux hôtes tridimensionnels tels que les zéolites, de posséder une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles qui offre la possibilité d'ajuster la séparation interlamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation.

Il convient de définir certains termes couramment utilisés à propos des composés lamellaires. Généralement la distance entre les barycentres de deux feuillets adjacents est appelée la distance interlamellaire ou encore la distance interfeuillet. Si on soustrait à cette distance l'épaisseur d'un feuillet, on obtient alors la distance libre entre deux feuillets adjacents, aussi appelée hauteur de galerie ou même pour certaines matrices espace de Van der Waals. De façon générale, l'espace compris entre deux feuillets adjacents est nommé région interlamellaire, ces termes sont regroupés sur la figure 1<sup>13</sup>.

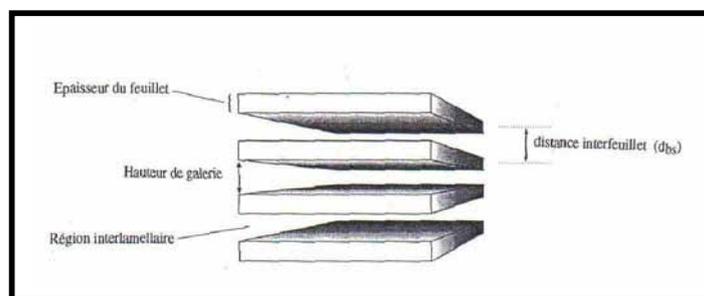


Figure 1. Illustration schématique des différents termes utilisés pour caractériser un composé lamellaire<sup>13</sup>.

Une fois ces termes définis, il est nécessaire de trouver une classification aisée et pertinente à ces matériaux. Solin<sup>14</sup> propose une classification, qui fait apparaître trois classes de composés, en fonction de l'épaisseur des feuillets de constitution. Les feuillets de composés de la classe I sont constitués par une seule couche d'atome ; le graphite est l'exemple le plus connu de cette classe. Pour les composés des classes II et III, le nombre de plans d'atomes, reliés les uns aux autres par des liaisons fortes et constitutifs d'un feuillet, est croissant. Il est généralement de trois pour la classe II, comme pour la structure de type  $\text{CdI}_2$  et peut aller jusqu'à sept pour la classe III, comme dans le composé  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Cette classification est intéressante du fait qu'elle est directement liée à une des caractéristiques importantes des composés lamellaires : la rigidité des feuillets constitutifs.

<sup>13</sup> V. Prévot., Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1999.

<sup>14</sup> S.A. Solin, J. Mol. Cat, 1984, 27, 293.

Dans cette approche, Thorpe et al<sup>15</sup>. ont établi une relation qui relie la distance interlamellaire à la rigidité de l'interfeuille, celle du feuillet ainsi qu'à la composition en cation trivalent, la dimension du cation et enfin la dimension de l'anion intercalé:

$$d_n(x) = 2(r_M^{II} - r_M^{III})[1 - (1-x)^q] + h_A[1 - (1-x)^p] / 2(r_M^{II} - r_M^{III}) + h_A.$$

où :

d : est la distance interfeuille,

p : la rigidité de l'interfeuille (exemple  $p = 4,84 \pm 0,06$  pour les HDL<sup>16</sup>),

q : la rigidité du feuillet,

x : la composition en trivalent,

$h_A$  : la dimension de l'anion,

$r_M$  : la dimension du cation.

On peut aussi proposer une autre classification qui distinguera trois groupes, les composés à feuillets chargés positivement, ceux à feuillets chargés négativement et enfin les feuillets neutres (figure 2).

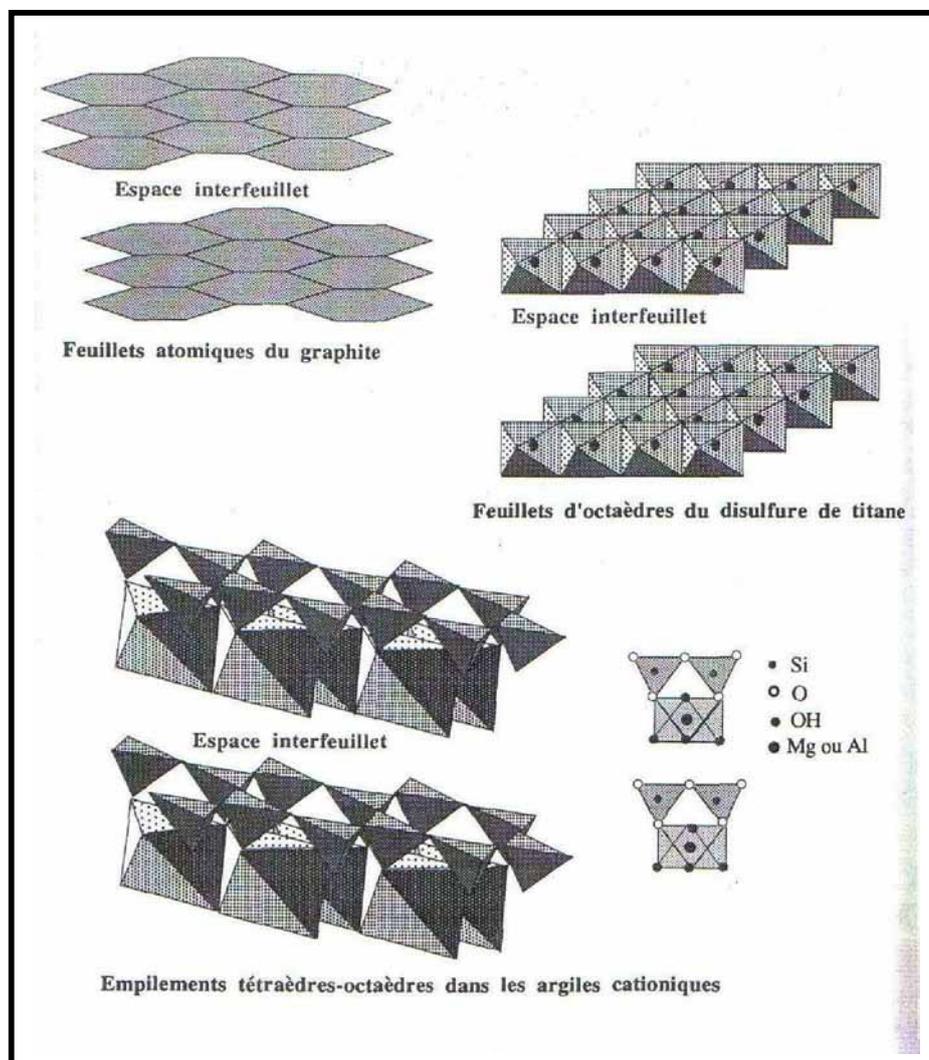


Figure 2. Représentation de quelques matériaux lamellaires.

<sup>15</sup> M.F. Thorpe, S.A. Solin, Access in nanoporous materials, Ed. T.J. Pinnavaia & F. Thorpe. Plenum Press, N. Y. (1995).

<sup>16</sup> D.R. Hines, S.A. Solin, U. Constantino and N. Nocchetti. Phy. Rev. B. 2000, 61, 11, 348-358.

Dans les composés où les feuillets sont chargés, la cohésion des feuillets est assurée par des liaisons électrostatiques et la région interlamellaires est partiellement ou complètement remplie par des ions ou une combinaison d'ions et de molécules d'eau. Pour les composés lamellaires possédant des feuillets neutres, l'espace interlamellaire libre est dénommé espace de Van der Waals. Une subdivision arbitraire peut être effectuée au sein de ce groupe, différenciant les composés ne présentant pas de conductivité électronique et les conducteurs électroniques.

Les matrices qui possèdent une conductivité électronique peuvent donner lieu à des réactions d'insertion impliquant des processus de transfert électronique avec le feuillet et induisant de fortes perturbations des propriétés physiques de la matrice. Dans ces composés, la concentration d'espèces invitées peut être contrôlée par la capacité d'oxydation ou réduction de la matrice hôte.

Pour les matrices neutres non conductrices ou à feuillets chargés, les propriétés physico-chimiques intrinsèques de la structure lamellaire ne sont généralement pas ou peu affectées par les processus d'intercalation et de désintercalation. Dans le cas des matrices chargées, la quantité d'ions monovalents invités pouvant être intercalée dépend de la composition chimique et de la structure de la matrice. Le contraste entre les interactions fortes au sein des feuillets et les interactions faibles entre les feuillets est à l'origine de nombreuses variétés structurales, comme l'exemple des argiles cationiques. Ce terme "argile" provient des propriétés de gonflement de ces matériaux. Leur structure résulte de l'alternance de deux types de feuillets : des feuillets formés par des polyèdres tétraédriques  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  et des feuillets formés par des polyèdres octaédriques  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  ou  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  conduisant à deux types structuraux. Dans un cas, le feuillet octaédrique alterne avec un feuillet tétraédrique et dans l'autre, un feuillet octaédrique alterne avec deux feuillets tétraédriques notés communément sous l'abréviation 1 :1 ou 2 :1 respectivement. Les kaolinites sont des argiles de type 1 :1 et les pyrophyllites sont de type 2 :1. Les atomes de silicium des feuillets tétraédriques peuvent être substitués par des atomes d'aluminium ; les atomes d'aluminium des feuillets octaédriques quant à eux, peuvent être substitués par des atomes de fer ou de magnésium. La substitution, le taux et la nature des atomes substitués, définissent la charge de l'édifice lamellaire pouvant être neutre ou chargée négativement. Pour ce dernier cas, l'électroneutralité sera assurée par des cations présents dans l'espace interlamellaire d'où la dénomination d'argile cationique.

Certaines de ces argiles manifestent un caractère gonflant lorsqu'elles sont placées en suspension. On peut citer deux familles :

Ø Les montmorillonites : le feuillet  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  est composé d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques. Une partie de l'aluminium de la couche octaédrique peut être substituée par un cation divalent comme le magnésium.

Ø Les vermiculites : la structure de cette phase peut être décrite à partir de celle du talc  $\text{Si}_8\text{Mg}_6(\text{OH})_4$  similaire à la montmorillonite, le feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. Les substitutions atomiques se réalisent aussi bien sur la couche octaédrique, les cations  $\text{Mg}^{2+}$  peuvent être partiellement remplacés par  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ , que sur la couche tétraédrique où les cations  $\text{Si}^{4+}$  peuvent être substitués par  $\text{Al}^{3+}$ . Ces différentes substitutions confèrent alors une charge globale négative au feuillet et celle-ci est compensée par les cations présents dans l'espace interlamellaire.

Pour les hydroxydes : les hydroxydes lamellaires simples de métaux divalents  $\text{M}(\text{OH})_2$  avec  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ , différentes structures de feuillets sont observées. Dans le cas de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , les feuillets sont constitués d'octaèdres  $\text{Mg}(\text{OH})_6$  accolés par les arêtes selon le type structural  $\text{CdI}_2$  ; ils sont neutres et sont reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals. Une représentation schématique de cette structure est donnée sur figure 3.

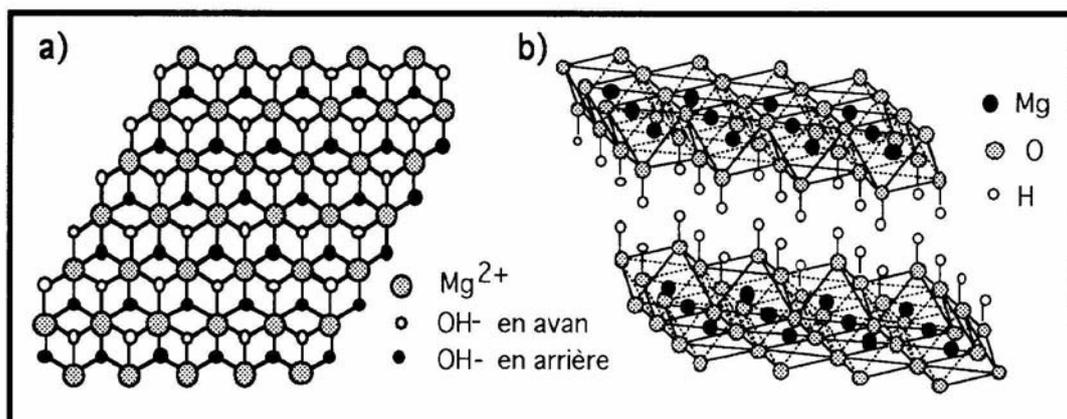


Figure 3. Représentation schématique de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (a) dans le plan (a,b) et (b) selon l'axe c.

De par la présence de groupements OH à la surface des feuillets les interactions de type hydrogène jouent un rôle fondamental dans les réactions d'intercalation de ces composés qui restent cependant très limitées.

Les phosphates et phosphonates lamellaires : ces matériaux présentent des structures ordonnées. La principale différence entre ces deux types de matériaux est liée aux forces de liaison existant entre la matrice et la molécule insérée : les phosphates sont des échangeurs cationiques dans lesquels les interactions sont de type ionique alors que les phosphonates sont des supports neutres à liaisons covalentes. Dans la famille des phosphonates lamellaires, les phosphonates de métaux tétravalents ont été les plus étudiés. Ils ont pour formule générale  $\text{M}^{\text{IV}}(\text{O}_3\text{PR})_2$  avec  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Sn}, \text{U}, \text{Ce}$  et le composé principal est le phosphonate de zirconium. Pour ces matériaux, la structure lamellaire existe principalement sous deux formes  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Les oxyhalogénures métalliques : peu d'oxyhalogénures métalliques ont une structure lamellaires ( $\text{MOCl}$  avec  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}$  et  $\text{Cr}$  et  $\text{InOX}$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ) et parmi ceux-ci seuls les composés de type  $\text{FeOCl}$  permettent l'intercalation de molécules organiques *via* des réactions redox topotactiques.

L'enchaînement des polyèdres dans la structure  $\text{FeOCl}$  orthorhombique est caractérisé par un feuillet double d'octaèdres déformés  $\text{FeO}_4\text{Cl}_2$ , liés par les arêtes.

Les hydroxydes doubles lamellaires: ces matériaux seront présentés en détail dans la section suivante.

Une liste non exhaustive des matériaux lamellaires est présentée dans tableau 1.

La chimie d'intercalation ne s'adresse pas uniquement aux composés bidimensionnels, elle concerne aussi les réseaux tridimensionnels, monodimensionnels et de dimension zéro, cependant le groupe le plus important en terme de réactivité chimique et d'application est celui des composés lamellaires.

Feuillets neutres	Feuillets cationiques (contre-anion)	Feuillets anioniques (Contre-cation)
<p><u>graphite</u></p> <p><u>Chalcogénures</u></p> <p><b>MS<sub>2</sub>, MSe<sub>2</sub></b> M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W</p> <p><b>MPS<sub>3</sub>, MPSe<sub>3</sub></b> M = Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In</p> <p><b>AMS<sub>2</sub></b> M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, A = alcalin</p> <p><u>Oxydes métalliques</u></p> <p><b>M<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b> MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O Oxyhalogénures métalliques MOCl, MOBr M = Fe, Cr, V</p> <p><u>Phosphates</u></p> <p><b>MOPO<sub>4</sub></b> M = V, Ti</p> <p><u>Phosphonates</u></p> <p><b>M<sup>II</sup>(O<sub>3</sub>PR).xH<sub>2</sub>O</b> M = Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd R = phenyl, n-alkyl, t-butyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br <b>M<sup>IV</sup>(O<sub>3</sub>PR)<sub>2</sub></b> M = Zr, Ce, Ti, Sn, Th R = phényl, n-alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br</p> <p><u>Hydroxydes</u></p> <p>M(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O M = Ni, Co, Zn, Cu Argile type kaolinite Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub></p>	<p><u>Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)</u></p> <p>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O <i>hydrotalcite</i> *(c.e.i) = 200-400</p> <p><b>[M<sup>II</sup><sub>1-x</sub>M<sup>III</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>[A<sup>m-</sup><sub>x/m</sub>.nH<sub>2</sub>O]<sup>x-</sup></b> M<sup>II</sup> = Zn, Cu, Mn, Co... M<sup>III</sup> = Al, Cr, Mn, Fe, Ga... A<sup>m-</sup> = anion inorganique ou organique</p> <p><u>Sels Basiques d'hydroxydes</u></p> <p>Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(X).H<sub>2</sub>O X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></p>	<p><u>Smectites et silicates</u></p> <p>Na<sub>0,6</sub>[Li<sub>0,6</sub>Mg<sub>5,4</sub>](Si<sub>8</sub>)O<sub>20</sub>(OH, F)<sub>4</sub></p> <p>Hectorite Ca<sub>0,35</sub>[Al<sub>3,3</sub>Mg<sub>0,7</sub>](Si<sub>8</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> Montmorillonite *(c.e.i) = 70-100</p> <p><u>Titanates et niobates</u></p> <p>K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, KTiNbO<sub>5</sub> K[Ca<sub>2</sub>Nan-3NbO<sub>2n+1</sub>] 3 ≤ n &lt; 7</p> <p><u>Phosphates</u></p> <p>M(HOPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (a-ZrP) <b>HUP</b> HUO<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>).4H<sub>2</sub>O ASb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O A<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O A = alcalin</p> <p><u>Phosphonates</u></p> <p><b>HM<sup>III</sup>(O<sub>3</sub>PR)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b> M = Fe, Bi, Al, Ln R = phenyl, n-alkyl</p>

\*(c.e.i) : Capacité d'échange ionique.

Tableau 1. Classification des principaux composés lamellaires<sup>17,18</sup>

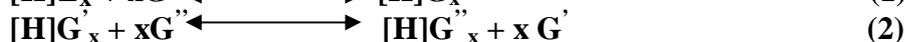
On appelle " processus d'intercalation " l'intercalation réversible d'une espèce invitée atome, molécule ou ion, au sein d'une espèce hôte, en l'occurrence lamellaire. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées, caractérisant ce processus comme une réaction topotactique.<sup>19</sup>

<sup>17</sup> Sanchez, C., Matériaux hybrides Ed. Masson, 1996, p.27

<sup>18</sup> O'Hare, D., New J. Chem., 1994, 18, p.989.

<sup>19</sup> Ogawa M., Kuroda K., Chem. Rev., 95, 399-438, (1995).

Deux cas peuvent se présenter soit on complète une lacune ( $\square$ ), soit on remplace une espèce ionique mobile existante (G) ; ce qui peut être résumé par les équations (1) et (2).



Le terme général d'intercalation englobe d'autres termes fréquemment utilisés, tels que insertion, inclusion et échange. Dans le cas où l'on considère que la réaction d'intercalation est purement topotactique, l'énergie d'activation nécessaire en terme de cinétique est faible. Le processus d'intercalation est de toute façon fortement dépendant des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Parfois, afin d'augmenter la mobilité des espèces en solution, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, dans une gamme où la matrice inorganique utilisée est encore stable. Si l'on se place maintenant plutôt d'un point de vue thermodynamique, la réaction d'intercalation est décrite comme une réaction réversible, liée à une constante d'équilibre. Pour une intercalation totale, les réactions 1 et 2 sont complètement déplacées vers la droite, souvent grâce à l'utilisation d'un excès de molécules à intercaler suivant la loi d'action de masse. La stabilité en solution des molécules à intercaler, intervient aussi et elle est à comparer, dans le cas d'un échange, avec celle des espèces expulsées.

Dans les composés où les feuillets sont chargés, on définit la capacité d'échange ionique (*c.e.i*) du matériau généralement exprimée en équivalent ou milliéquivalent d'ions monovalents pour cent grammes de matrice.

Il est nécessaire au cours de l'échange ionique que tous les sites chargés soient neutralisés par la présence d'un contre ion. La section efficace de l'espèce intercalée, dans le cas d'un ion monovalent, doit être inférieure à la surface disponible associée par charge fixe. Donc pour ces composés, une des caractéristiques importantes est la densité de charge (*d.a*) du feuillet, elle correspond au nombre de charge élémentaire par  $\text{cm}^2$  ou  $\text{nm}^2$ , et est directement reliée à la capacité d'échange. Dans le système international, elle s'exprime en  $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ , c'est grâce à la connaissance de la structure des matrices inorganiques et de leurs compositions que l'on peut calculer sa valeur. Ainsi, pour une composition HDL idéale elle est donnée par la relation (*c.i.a*) =  $a^2 \sqrt{3} \cdot 10^5 / 2(d.c) \cdot M$  avec *M* : la masse molaire du composé.

## II. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires.

Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitknecht<sup>20,21</sup> dans les années 30-40 par la précipitation contrôlée en milieu basique de solutions de sels métalliques à base de magnésium et d'aluminium. Leur développement s'est ensuite amplifié grâce aux travaux de Miyata<sup>22,23,24</sup> dans les années 70 sur la phase  $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8][\text{X}.\text{nH}_2\text{O}]$ . Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études et ont été largement décrits dans la littérature en raison des nombreuses possibilités d'application de ces matériaux dans des domaines très variés : catalyse, environnement, polymère, et santé....

Nous allons donner ici une brève description de leur structure et de leurs propriétés.

<sup>20</sup> W. Feitknecht, and G. Fischer, *Helv. Chem. Acta*, 18, 555-569 (1935)

<sup>21</sup> W. Feitknecht, *Helv. Chem. Acta*, 25, 555 (1942)

<sup>22</sup> S. Miyata and T. Kumura, *Chem. Lett.*, 843-848 (1973).

<sup>23</sup> S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 23, 369-375 (1975).

<sup>24</sup> S. Miyata and T. Hirose, *Clays and Clay Minerals*, 26, 441-447 (1978).

## II.1. Structure et variabilité chimique.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notés HDL constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucite  $Mg(OH)_2$ , dans lesquels une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, créant ainsi un excédent de charge positive<sup>25,26,27,28,29,30</sup> compensé par l'intermédiaire d'anions hydratés qui viennent se loger entre les feuillets. La formule générale des HDL est la suivante :

$[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$  où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  désignent les cations di et trivalents, et  $X^{m-}$  l'anion intercalé. Dans la suite, nous adopterons l'écriture simplifiée :  $[M^{II}_R M^{III}-X]$  où R représente le rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$ .

Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ .

Les feuillets sont composés de cations divalents et trivalents distribués de façon aléatoire dans des octaèdres  $M(OH)_6$  liés par les arêtes (figure 4) .

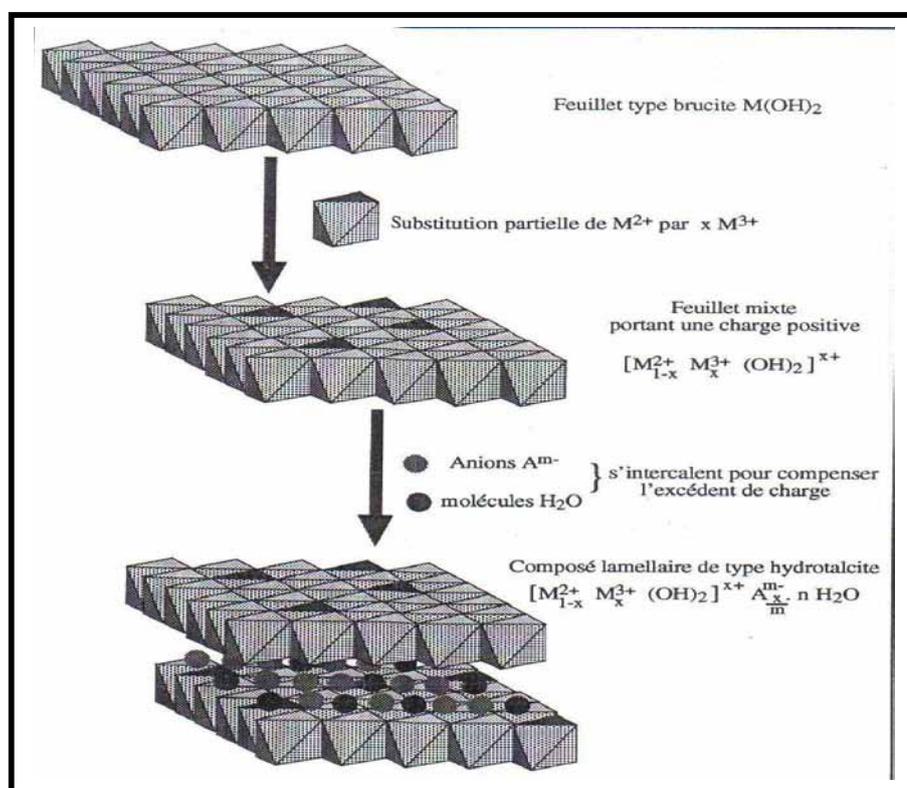


Figure 4. Représentation schématique de la formation d'une phase de type HDL<sup>31</sup>.

Il existe plusieurs formes naturelles (tableau 2), de phases HDL mais celles-ci demeurent minoritaires par rapport au système argile cationique. Par contre, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de nouvelles variétés synthétiques, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces interlamellaires.

<sup>25</sup> Allmann, R., Acta, Cryst., B24; 972 (1968).

<sup>26</sup> Allmann, R., Lohse, H.H., N. Jhb. Miner. Mh., 6, 161 (1966).

<sup>27</sup> Ingram, L., Taylor, H.F.W., Miner. Mag., 36, 465 (1969).

<sup>28</sup> Allmann, R., Jepsen, P., N.Jb. Miner. Mh., 12,544 (1969).

<sup>29</sup> Allmann, R., Chimia, 24, 99 (1970).

<sup>30</sup> Taylor, H.F.W., Miner. Mag., 39, 377 (1973).

<sup>31</sup> F. Malherbe, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1997.

Le contraste entre les fortes interactions iono-covalentes au sein des feuillets brucitiques  $M(OH)_2$  chargés positivement et celles, beaucoup plus faibles, entre ces feuillets et le domaine interfeuillelet anionique est à l'origine des propriétés d'échange des phases HDL mais aussi d'un point de vue structural à un polymorphisme décrit ci-après.

Les polytypes diffèrent par la séquence d'empilement des feuillets (polytypes hexagonaux H ou rhomboédriques R), la distribution des cations dans le feuillet et celle des entités interlamellaires<sup>32</sup>.

Nom	Composition Chimique
Manasséite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Pyroaurite	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4.5H_2O$
Sjögrenite	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4.5H_2O$
Stichtite	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Meixnérite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}] (OH)_2 \cdot 4H_2O$
Takovite	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Reevesite	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Desautelsite	$[Mg_6Mn_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Coalingite	$[Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}] CO_3 \cdot 2H_2O$
Iowaite	$[Mg_{4,63}Fe_{1,32}(OH)_{12}] Cl_{1,22} \cdot 1,95H_2O$
Woodwardite	$[Cu_4Al_2(OH)_{12}] SO_4 \cdot 4H_2O$

Tableau 2. Minéraux naturels appartenant à la famille des HDL<sup>31</sup>.

De façon générale, les phases HDL synthétiques sont des polytypes trois couches de symétrie rhomboédrique notés 3R avec un empilement de type BC-CA-AB-BC ; la maille élémentaire est alors constituée de trois feuillets. Le polytype 2H de symétrie hexagonale avec un empilement BC-CB-BC, donc deux feuillets dans la maille élémentaire, est plus rare, (figure 5). La notation ABC employée ici est la même que celle utilisée pour les empilements compacts où ABC représentent les trois plans d'atomes constituant le feuillet (figure 6). Le minéral hydrotalcite de composition  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}.CO_3 \cdot 4H_2O]$  ainsi que la pyroaurite  $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}.CO_3 \cdot 4H_2O]$  sont des polytypes 3R, les paramètres de maille de la pyroaurite étant  $a \approx 3.109 \text{ \AA}$  et  $c = 3c_0 \approx 23.41 \text{ \AA}$  (où  $c_0$  représente l'épaisseur " feuillet +interfeuillelet" et  $a$  la distance intercationique dans le feuillet). Les formes sjögrenite et la manasséite, polymorphes des deux minéraux précédents cristallisent quant à elles dans la symétrie hexagonale (polytype 2H), avec les paramètres de maille de sjögrenite suivants  $a \approx 3.1 \text{ \AA}$  et  $c = 2c_0 \approx 15.5 \text{ \AA}$ . Il est important de signaler que d'une manière générale, les composés HDL synthétiques qui ont plutôt tendance à adopter la symétrie rhomboédrique (polytype 3R) sont

<sup>32</sup> Hofmeister, V. ; Von Platen, H. Cryst. Rev. 1991, 13, 3-29. Crystal chemistry and atomic order in brucite-related double-layer structures.

très souvent dits de type hydrotalcite par référence au minéral de même symétrie. A cela se rajoute le fait que la composition Mg-Al a été très étudiée.

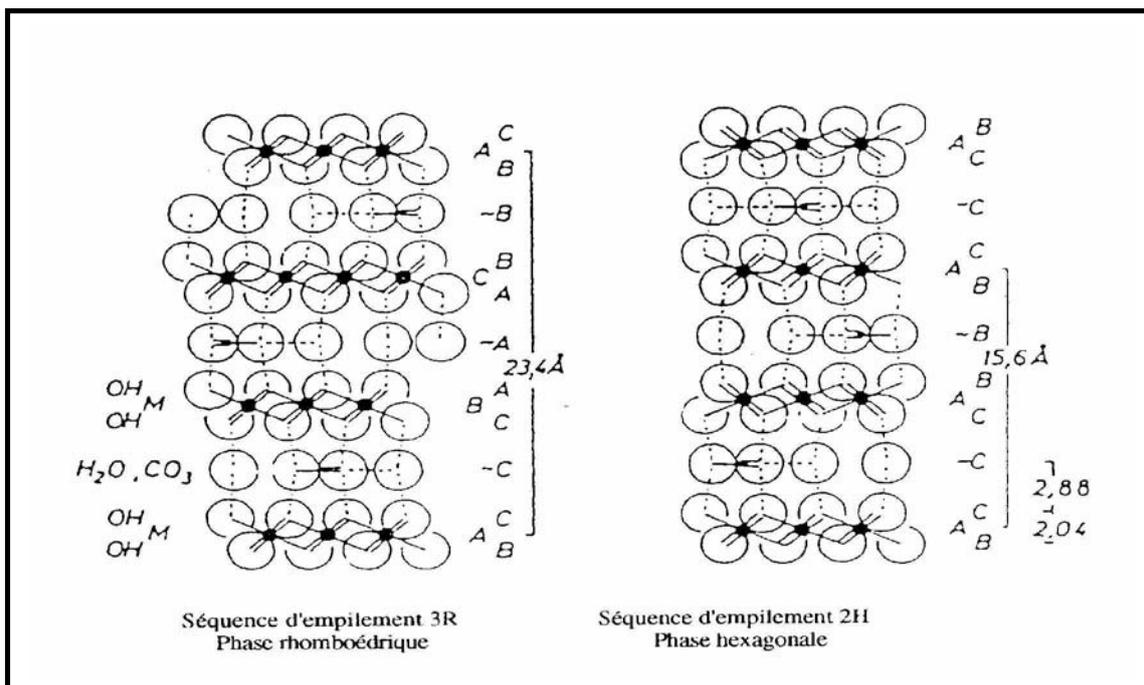


Figure 5. Empilement des feuillets des phases HDL en séquence 3R, 2H<sup>25</sup>.

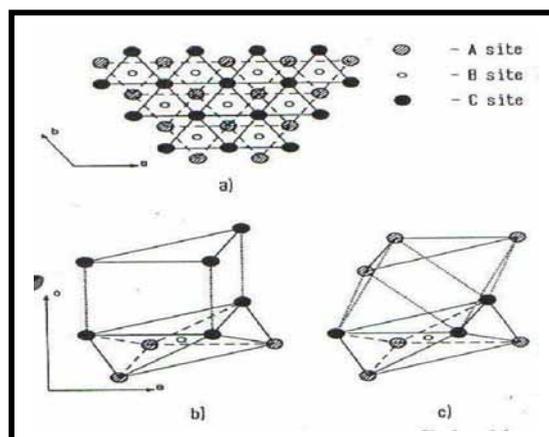


Figure 6. (a) Présentation d'un feuillet HDL avec A et C groupements OH et B cations (b) arrangement prismatique des groupements OH dans l'espace interlamellaire dans le cas d'un polytype 3R, (c) arrangement octaédrique issu d'un polytype 2H<sup>33</sup>.

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets brucitiques des HDL est généralement désordonnée. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique<sup>34</sup> qui interdit le contact  $M^{3+}$ - $M^{3+}$  et chaque cation  $M^{3+}$  est donc entouré par six cations  $M^{2+}$ . Ceci devrait conduire à un ordre à longue distance pour un rapport  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  et à un ordre local pour les autres rapports. La figure 7 représente l'environnement local des cations pour un rapport  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  et 3 ; des plans idéalement ordonnés.

<sup>33</sup> A.S. Bokin and A. Drits., Clays and Clay Minerals. Vol.41,551-557, 1993.

<sup>34</sup> Radoslovich, E.W, Am. Miner., 1963, 48, p.76

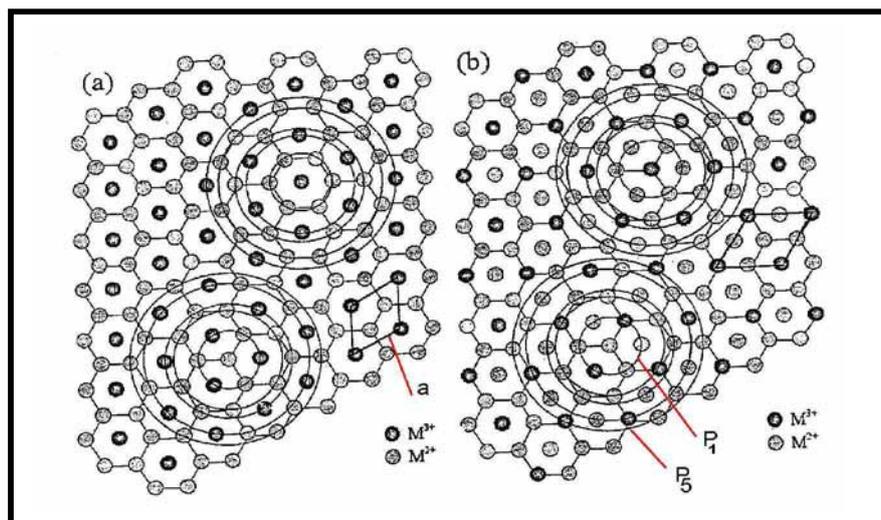


Figure 7. Ordre local idéal pour les rapports  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  (a) et  $M^{2+}/M^{3+} = 3$  (b), les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  de  $P_1$  à  $P_5$ . Les mailles sont également représentées dans chaque cas.

La présence de fautes d'empilement se traduit le plus souvent par le fait que le matériau soit microcristallisé et on est alors amené à exploiter les données de diffraction correspondant à un diagramme de poudre. L'absence de monocristaux et des facteurs de diffusion atomique des rayons X proches, ont souvent été invoqués pour expliquer la non observation d'ordre dans la distribution des cations constitutifs du feuillet.

Belloto et al<sup>35</sup>, ont montré dans l'étude des systèmes  $[Mg_R-Ga]$ ,  $[Ni_R-Al]$  et  $[Mg_R-Al]$  par absorption et diffraction des rayons X que la forte compression des feuillets observée dans ces solides avec des distances OH-OH très courtes est à l'origine du désordre des cations ; ces feuillets ne peuvent en effet accommoder une distorsion supplémentaire qu'imposerait la mise en ordre des cations, une distorsion d'autant plus importante que la taille des cations est très différente. L'étude des phases  $[Zn_2-Cr-Cl]$  et  $[Cu_2-Cr-Cl]$ <sup>36,37</sup>, qui n'existent que pour un rapport  $M^{2+}/M^{3+} = 2$ , montre un ordre local des cations avec une déformation importante des feuillets dans le cas de  $[Cu_2-Cr-Cl]$  en raison de l'effet Jahn-Teller de l'élément cuivre. Cette mise en ordre serait pour ces phases fortement induite par la formation des polycations de Cr(III) en solution aqueuse.

En ce qui concerne l'arrangement des espèces anioniques et des molécules d'eau dans le domaine interlamellaire, il semble indépendant de la distribution des charges dans le feuillet. Des considérations géométriques ainsi qu'une optimisation du réseau des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène du feuillet principal et les molécules intercalées<sup>38,39,40</sup> sont souvent en faveur d'un ordre local.

Dans cette quête de l'ordre, les phases  $[Li_2Al(OH)_6]X.nH_2O$  et  $[Ca_2Al(OH)_6]X.nH_2O$  se distinguent puisqu'elles constituent les rares exemples de phases HDL ordonnées. Le système  $[Li_2-Al]$  est cependant particulier en ce sens que ces matériaux sont obtenus par diffusion des ions  $Li^+$  dans le réseau lamellaire de la gibbsite  $\gamma Al(OH)_3$  et occupation des

<sup>35</sup> Belloto, M ; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J., J. Phys. Chem., 1996, 100, p. 8527.

<sup>36</sup> H.Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy, and J.P. Besse. J. Phys. Chem. B 200, 104, 5915-5923.

<sup>37</sup> H.Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy, and J.P. Besse. ; Jolivet, J.P., Chem. Mater, 2001, 13, p.329.

<sup>38</sup> Van der Pol, A. ; Mojet, B.L.; Van de Ven, E.; de Boer, E. J. Phys. Chem. 1994, 9815, 4050-4.

<sup>39</sup> Vucelic, M. ; Jones, W. ; Moggridge, G.D. Clays Clay Miner. 1997, 45, 803-813.

<sup>40</sup> Cooper, M.A. ; Hawthorne, F.C. Can. Miner. 1996, 34, 91-97.

sites octaédriques vacants<sup>41</sup>. Le système [Ca<sub>2</sub>-Al] se réfère quant à lui au minéral hydrocalumite [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>][(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>0.11</sub>(OH)<sub>0.78</sub>]. 2,38.H<sub>2</sub>O, un minéral par ailleurs voisin des phases aluminocalciques observées au cours de l'hydratation des ciments Portland. Peu de combinaisons différentes cations divalents trivalents sont rapportées dans la littérature pour ce système, la principale étant [Ca<sub>2</sub>-Al]<sup>42,43,44,45,46,47,48,49,50,51</sup>. Une étude récente au laboratoire a montré une stabilisation des composés [Ca-Ga] et [Ca-Sc]. La structure de ces composés de type hydrocalumite sera décrite plus en détail dans les paragraphes suivants.

Comme il a été mentionné auparavant, les anions interlamellaires sont échangeables selon plusieurs procédures<sup>52</sup>. Des anions de taille et de nature très variées peuvent ainsi être intercalés dans les phases HDL<sup>53,54,55 56</sup> :

la série des halogénures (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), des oxoanions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ...), des complexes métalliques [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, ...), des polyoxométallates (V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, ...), des anions organiques (téréphthalates, carboxylates, sulfonates, porphyrines, dodécylsulfates, oxalates, poly(alkyl-aryl)sulfonate, ...), des complexes organométalliques [Ru(4,7-diphényl-1,10-phénanthroline-disulfonate)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> les macromolécules naturelles ou synthétiques (ADN, polymères....)

Avec certains anions inorganiques tels que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sous l'effet d'un léger traitement thermique, une importante contraction de l'espace interlamellaire peut être observée qui traduit la substitution des groupements hydroxyles du feuillet par des anions. Les

<sup>41</sup> Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis E.J., Price S.J., O'Hare D., Chem. Mater., 9, 241-247 (1996).

<sup>42</sup> Renaudin, G.; Rapin, J.-P.; Elkaim, E.; François, M. Polytypes and polymorphs in the related Friedel's salt [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[X.2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> halide series. Cement and Concrete Research (2004), 34(10), 1845-1852.

<sup>43</sup> Rapin, Jean-Philippe; Noor, Norlidah Mohamed; François, Michel. The double layered hydroxide 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaBr<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications (1999), C55(8).

<sup>44</sup> Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaim, E.; François, M. Structural transition of Friedel's salt 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O studied by synchrotron powder diffraction. Cement and Concrete Research (2002), 32(4), 513-519.

<sup>45</sup> Rapin, Jean Philippe; François, Michel. The double-layered hydroxide 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0.5CaBr<sub>2</sub>.0.5CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications (2001), C57(2), 137-138.

<sup>46</sup> Renaudin, G.; Rapin, J.-P.; Humbert, B.; François, M. Thermal behaviour of the nitrated AFm phase Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O and structure determination of the intermediate hydrate Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Cement and Concrete Research (2000), 30(2), 307-314.

<sup>47</sup> Renaudin, G.; Kubel, F.; Rivera, J.-P.; François, M. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedel's salt, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. Cement and Concrete Research (1999), 29(12), 1937-1942.

<sup>48</sup> Rapin, Jean-Philippe; Walcarius, Alain; Lefevre, Gregory; François, Michel. A double-layered hydroxide, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaI<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications (1999), C55(12), 1957-1959.

<sup>49</sup> Renaudin, Guillaume; François, Michel. The lamellar double-hydroxide (LDH) compound with composition 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications (1999), C55(6), 835-838.

<sup>50</sup> Renaudin, Guillaume; François, Michel; Evrard, Omer. Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. Cement and Concrete Research (1999), 29(1), 63-69.

<sup>51</sup> François, Michel; Renaudin, Guillaume; Evrard, Omer. A cementitious compound with composition 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaCO<sub>3</sub>.11H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications (1998), C54(9), 1214-1217.

<sup>52</sup> S. Miyata, Clays and Clay minerals, 31, 305-311 (1983).

<sup>53</sup> Aramendia, M.A. ; Borau, V. ; Jimenes, C. ; Marinas, J.M., Romero, F.J. ; Urbano, J., J. Mater. Chem., 1999, 9, p.2291.

<sup>54</sup> Fernandez, J.M. ; Barriga, C. ; Ulbarri, M.A. ; Labajos, F.M. ; Rives, V., Chem. Mater., 1997, 9, p.312.

<sup>55</sup> Besserguenev, A.V. ; Fogg, A.M. ; Francis, R.J. ; Price, S.J. ; O'Hare, D., Chem. Mater., 1997, 9, p.241.

<sup>56</sup> A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, and J.P. Besse, Synthesis of Microporous Materials, II, 108-169 (1992).

propriétés d'échange anionique deviennent alors fortement réduites voire nulles et on parle dans ce cas d'un phénomène de greffage<sup>57,58,59,60</sup>.

La littérature est aussi abondante concernant les différentes compositions des feuillets de type HDL. Toutefois, les principaux cations métalliques divalents et trivalents qu'on peut citer sont :  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $La^{3+}$ . Différents combinaisons de cations divalents et trivalents sont indiquées dans le tableau 3. L'incorporation de cations tétravalents a également été rapportée par plusieurs auteurs concernant notamment Ti, Zn et Sn<sup>61,62,63,64,65</sup> cependant, une étude menée au laboratoire<sup>66</sup> a démontré par absorption des rayons X l'absence d'une réelle incorporation de ces ions dans le feuillet HDL, ces cations se séparant de la phase HDL pour former des oxydes amorphe à la surface des cristallites. L'absence de cette incorporation résulte soit de la présence de fortes interactions répulsives entre les cations, soit d'effets thermodynamiques favorisant la formation d'oxydes  $M^{IV}O_2$ .

	Cations divalents							
	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	
Cations trivalents	Al	*	*	*	*	*	*	*
	Cr				*	*	*	
	Fe	*	*	*				*
	Co			*	*			
	Ni							
	La				*			
	Sc							*

Tableau 3. Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.

## II.2. Méthodes de synthèse et applications.

Les formes naturelles des composés de type HDL sont assez rares, mais il est généralement "relativement" simple et surtout très peu coûteux de les synthétiser. D'autre part, en jouant sur les différents paramètres de synthèse et les propriétés d'échange la préparation d'un grand nombre de matériaux peut être réalisée. Plusieurs approches synthétiques sont possibles, ci-dessous sont mentionnées les plus courantes, toute relevant de la chimie douce.

<sup>57</sup> C. Depège, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. Vol. 244, pp. 161-166.

<sup>58</sup> C. Depège, F.Z. El Metoui, C. Forano, A. De Roy, J. Dupuis, and J.P. Besse., Chem. Mater. 1996, 8, 952-960.

<sup>59</sup> C. Depège. L. bigey, C. FORano, A. de Roy, and J.P. Besse., Journal of Solid State chemistry 126, 314, 314-323 (1996).

<sup>60</sup> F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. de Roy and J.P. Besse., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3831-3839.

<sup>61</sup> Schutz, A. ; Biloen, P., J. Solid State Chem., 1987, 68, 360.

<sup>62</sup> Besson, H. ; Caillere, S. ; Henin, S., Bul 1. Groupe Français. Argiles, 1982, 26, p.79.

<sup>63</sup> Serna, C.J. ; Bendon, J.L. ; Iglesias, J. E., Clays and Clays Minerals, 1982, 30, p.180.

<sup>64</sup> Poeppelmeier, K.R. ; Chiang, C.K. ; Kipp, D.O., Inorg. Chem., 1988, 27, p.4524.

<sup>65</sup> Taylor, R.M., Clay Miner., 1984, 19, p.591.

<sup>66</sup> Intissar, M. ; Holler, S. ; Malherbe, F. ; Besse, J.P. ; Leroux, F., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65, p.453.

## II.2.1. Les voies directes

### a) La coprécipitation à pH constant.

Cette méthode développée par Miyata<sup>52</sup>, est sans doute la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. Le pH est optimisé pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir un coprécipitation complète des cations métalliques mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Pour éviter la contamination par les anions carbonates issus du CO<sub>2</sub> de l'air, la réaction de coprécipitation est réalisée sous atmosphère inerte (figure 8).

L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace interlamellaires, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel. Par cette méthode, on peut ainsi intercaler des molécules encombrantes telles que des polymères. De nombreuses études indiquent pour ces systèmes une construction de la structure hôte HDL autour de l'intercalât, amenant les auteurs à considérer un phénomène d'auto-assemblage<sup>67</sup>. Pour une phase HDL contenant des anions chlorures la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



Le produit est récupéré après plusieurs cycles de centrifugations/lavages (en général deux) puis est séché.

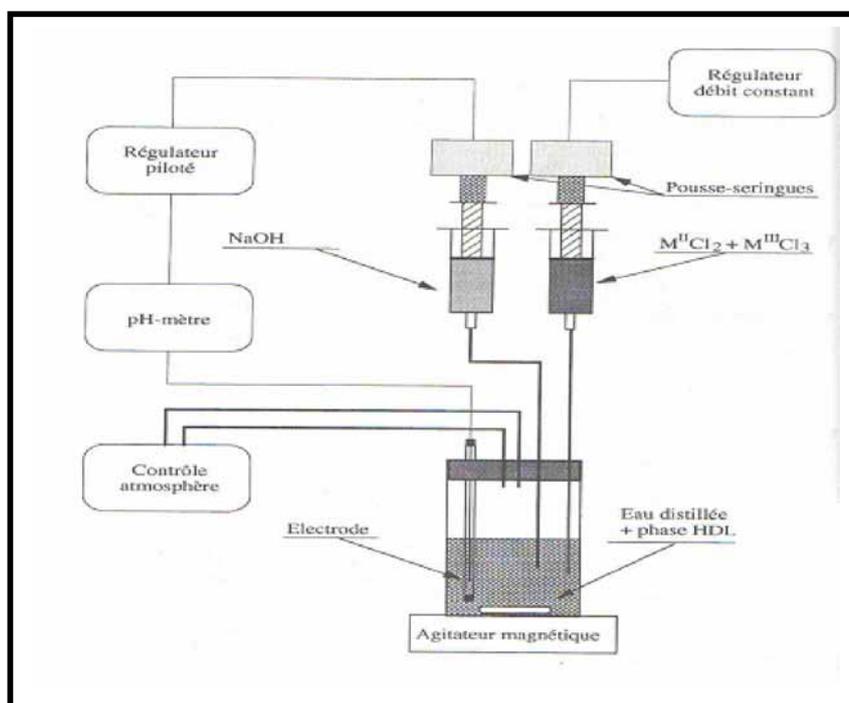


Figure 8. Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL

<sup>67</sup> O.C. Wilson Jr. T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lener. Applied Clay Science 15 (1999) 265-279.

### b) Méthode « sel+oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm *al*<sup>68</sup>. et Woltermann<sup>69</sup> est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu<sub>2</sub>-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés<sup>70</sup>, la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



### c) Méthode de Sol gel

Segal<sup>71</sup> définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et *al*<sup>72</sup>. pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acétylacétonate du métal trivalent. En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acétylacétonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque<sup>73</sup> le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché.

Récemment, certains HDL ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux<sup>74</sup>.

## II.2.2. Les voies indirectes

### a. Echange anionique.

La liaison entre les anions et les feuilletés étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément

<sup>68</sup> Boehm, J.P, Steinle, J., Vieweger, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 265 (1977).

<sup>69</sup> Woltermann, G.M, *US Patent* 4, 454, 244 (1984).

<sup>70</sup> L. Bigey., Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, 1998.

<sup>71</sup> Segal D.L., *J.Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 183-191.

<sup>72</sup> Lopez, T., Bosh, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F., 1996. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir*, 12, 189-192

<sup>73</sup> Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., Tichit, D., 2000. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 229-247

<sup>74</sup> Tichit. D. ; Das, N. ; Coq. B. ; Durant. *R.Chem. Mater.*, 2002, 14, 1530.

## b. Phénomène de Reconstruction

Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 450°C en générale, conduit à la formation d'une phase oxyde pré spinelle amorphe qui peut reformer une phase HDL<sup>75,76</sup> par simple remise en solution aqueuse. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présente initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de compositions stable avec les métaux présents. La phase HDL précurseur la plus adaptée est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler.

Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO<sub>2</sub> et de l'humidité ambiante<sup>77</sup>.

## c. Traitement hydrothermal.

On distingue la synthèse hydrothermale et le traitement hydrothermal post synthèse.

1) *Synthèse hydrothermale*. Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al<sup>78</sup>. pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa. Les auteurs rapportent ainsi l'obtention de la phase HDL [Mg<sub>R</sub>-Al-CO<sub>3</sub>] dans des domaines de composition où le degré de substitution R varie entre 1,3 et 3.

2) *Recristallisation hydrothermale*. L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirects décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

## II.3. Applications.

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental (figure 9)

### a) Précurseurs en catalyse.

Par un traitement thermique modéré, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes<sup>77</sup> hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition). Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100-200 m<sup>2</sup>/g et résultent de la présence de mésopores intercristallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les HDL en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux.

<sup>75</sup> Reichele, W., Chemtech, 58, 1986.

<sup>76</sup> Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K., Tsunashima, A. Clays Clay Miner., 43 (4), 427 (1995).

<sup>77</sup> M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, J. Phys. Chem., 1996, 100, 8535.

<sup>78</sup> Paush, I., Lohse, H.H., Schürmann, K., Allmann R. Clays Clay Miner., 34, 507 (1986).

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement ayant orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides.

Les phases de types  $Mg_R-Al$  ont été le plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification, l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les HDL contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels<sup>79,80,81</sup>.

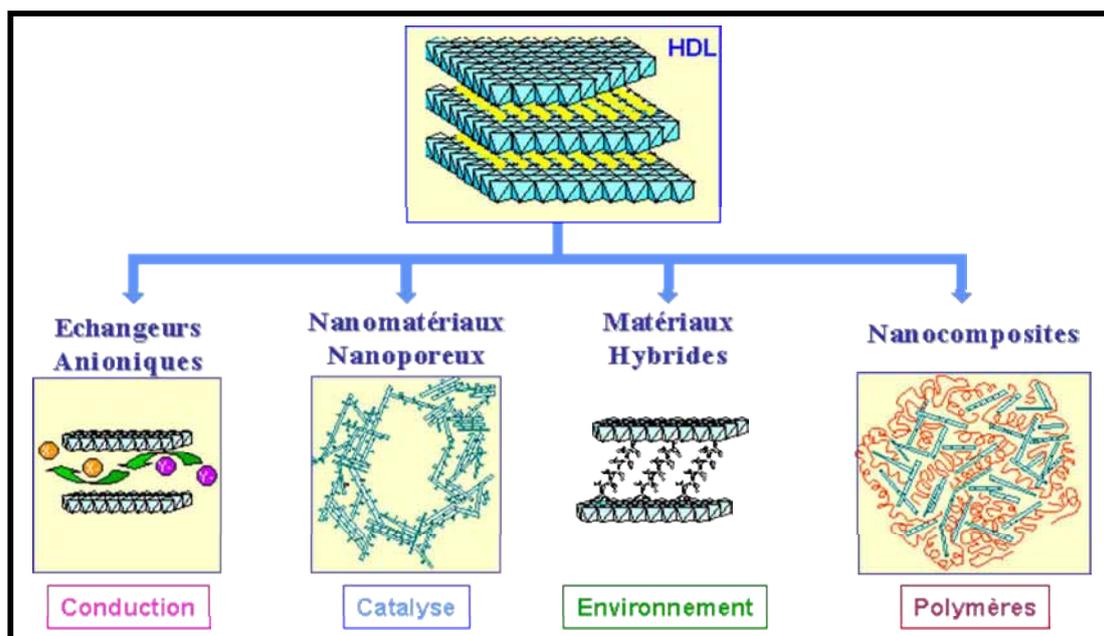


Figure 9. Les différents domaines d'application des HDL.

### b) Applications environnementales.

Les phases HDL sont aussi très étudiées comme "matériaux-pièges" du fait de leur grande capacité d'échange. La neutralisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation dans ces phases. Les champs d'application sont vastes : l'élimination des  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA<sup>82</sup> etc...), le traitement des eaux par des procédés de séparation. Le piégeage par les phases HDL est également envisagé dans l'environnement.

Ainsi, lors de la sorption du Ni sur le minérale pyrophyllite<sup>83</sup>, la quantité de Ni contenue dans la solution diminue et des atomes de Si appartenant à la structure sont relargués. La spectroscopie EXAFS a montré que la phase intermédiaire sorbée est un matériau de type HDL [Ni-Al]. Cette réaction transforme l'HDL en un précurseur

<sup>79</sup> W. T Reichl, J. Catal, 1985, 94, 547.

<sup>80</sup> C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and Vaccari, J. Catal, 1984, 85, 260.

<sup>81</sup> E. Susiki, M. Okamoto and Y. Ono, Chem, Lett, 1989, 1485.

<sup>82</sup> J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, Applied Clay Science 18 (2001) 255-264.

<sup>83</sup> Ford, R. G.; Andreas, A.C.; Schekel, K. G.; Sparks, D. L., Environmental Sci. Techn., 1999, 33, p.3140.

NiAl/phyllsilicate beaucoup plus stable structurellement. Cette étude a permis de montrer l'intérêt potentiel des HDL pour la stabilisation des cations Ni dans l'environnement.

Dans une autre étude, Seida et Nakano<sup>84</sup> rapportent la suppression de substance humique par des HDL riches en fer.

### c) Applications médicales.

Dans le domaine médicale, les matériaux HDL sont utilisés pour leur propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisés comme médicament<sup>85</sup> anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques. Après avoir été administrée l'hydrotalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydrotalcite ne sont pas guère affectées par les composants des sucs gastriques<sup>86</sup>. La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer<sup>87,88</sup>.

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL<sup>89</sup>.

### d) Autres applications.

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'HDL<sup>90</sup>. L'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence.

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les "MDFC" (Macro Defect Free Cement)<sup>91</sup>. Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-acétate de polyvinyle alcool<sup>92,93</sup> qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposite.

Hawthorne et al<sup>94</sup>. ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral. En 1979, Kato et al<sup>95</sup>. rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite. Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées<sup>96,97,98</sup>. Des récents travaux consacrés à

<sup>84</sup> Seida, Y. ; Nakano, Y., Water Resources, 2000, 34, p.1487.

<sup>85</sup> H. Stass, German, Patent DE 4, 1996, 424, 676.

<sup>86</sup> A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, Pharma. Acta. Helv., 49, 298 (1974).

<sup>87</sup> W.T. Reichel, Chem Tech, 1986, 58.

<sup>88</sup> H. Anabuki, and S. Mayata, Eur. Patent, 1982, 611,75.

<sup>89</sup> J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong and J.-S. Park, Angew. Chem. Int. Ed, 2000, 39 No 22, 4041.

<sup>90</sup> Kotani, K. ; Yoneyama, H., Electroanal. Chem., 1987, 233, p.291.

<sup>91</sup> Birchall, J.D.; Howard, A.J.; Kendall, Nature, 1981, 289, p. 388.

<sup>92</sup> Popoola, O.O.; Krive, W. M.; Young, J. F., J. Am. Ceram. Soc; D., 1991, 74, p. 1928.

<sup>93</sup> Rodger, S. A.; Sinclair, W.; Groves, G. W.; Brooks, S. A.; Double, D.D., J. Mater. Sci., 1985, 20 (8), p. 2853.

<sup>94</sup> Hawthorne, D.; Hodgkin, J.H.; Loft, B.C.; Solomon, D. H., J. Macromol. Sci. Chem., 1974, 8, p.649.

<sup>95</sup> Kato, C.; Kurada, K.; Misawa, M.; Clays Clay Miner., 1979, 27, p. 129.

<sup>96</sup> Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y., Kuruachi, T.; Kamigaito, O., J. Mter. Res. 1993, 8, p. 1179.

l'utilisation des HDL comme nanocharges<sup>99,100</sup> montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié/polyimide (PI). La température de transition vitreuse augmente également.

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet<sup>101</sup> décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type HDL.

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. Leroux et *al*<sup>102</sup>. ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [Zn<sub>2</sub>-Al] modifie sa texture initial lui donnant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluronate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique.

### III. Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrocalumite.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes principalement intéressés aux phases HDL de type hydrocalumite pour leur intervention dans la chimie des ciments lors de l'étape d'hydratation. En premier lieu sont décrites les structures de ces phases. Leurs propriétés sont ensuite comparés à celles des autres produits d'hydratation des ciments : l'ettringite, tobermorite et Portlandite.

Enfin, l'ensemble de ces informations pourrait nous permettre d'aborder les mécanismes de rétention d'éléments exogènes au sein de ces phases i.e. les procédés de stabilisation/solidification par les liants hydrauliques.

#### III.1. Généralités et méthodes de synthèse.

C'est vers 1934 que Tilley et *al*.<sup>103</sup> établissent pour la première fois la formulation d'une phase hydrocalumite naturelle :  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{CO}_3)_{0.11}(\text{OH})_{0.78}] \cdot 2.38 \text{H}_2\text{O}$ . Plusieurs types d'hydrocalumite naturelles sont répertoriées dans la littérature. Leur provenance est souvent indiquée pour les différencier. Pour ces minéraux naturels, les feuillets sont toujours constitués de calcium comme cation divalent et d'aluminium comme cation trivalent, par contre le domaine interlamellaire est souvent polyanionique, composé d'anions chlorure, carbonate, hydroxyde ou sulfate (tableau 4).

<sup>97</sup> Kamigaito, O.; Kawasumi, M.; Hohzaki, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; US Patent 481073, 1993.

<sup>98</sup> Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., J. Polym. Sci A, 1993, 31, p.2493.

<sup>99</sup> Hsueh, H.B.; Chen, C.Y.; Polymer, 2003, 44, p. 1151.

<sup>100</sup> Hsueh, H.B.; Chen, C.Y.; Polymer, 2003, 44, p.5275.

<sup>101</sup> Schall, N; Engelhardt, T.; Simmler-Hubenthal, H.; Beyrer, G., PCT Int. Appli., 2000, patent number 2000-EP2115

<sup>102</sup> Leroux, F.; Gachon, J.; Besse, J.P., J. Solid State Chem., 2004, 177, p.245

<sup>103</sup> Tilley C.E., Megaw H.D. et Hey M.H., ' Min.Mag. J. Miner.Soc. ' 23(156), 607, (1934).

Provenance	Formule chimique	Groupe d'espace
Irlande (Scawt Hill) <sup>103</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0.11</sub> (OH) <sub>0.78</sub> ] 2.38 H <sub>2</sub> O	Pc, P2/c
France (Puy-de-Dôme) <sup>104</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0.065</sub> (Cl) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.37</sub> ] 2. H <sub>2</sub> O	Pc, P2/c
Allemagne (Bellerberg) <sup>105</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][(Cl) <sub>0.95</sub> (OH) <sub>0.05</sub> ] 2. H <sub>2</sub> O	Pc, P2/c
Allemagne (Bavière) <sup>106</sup>	[Ca <sub>1.91</sub> Al <sub>1.40</sub> (OH) <sub>6.43</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> ] 3. H <sub>2</sub> O	R $\bar{3}$ , R3
Italie (Montalto di Castro) <sup>107,108</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0.195</sub> (Cl) <sub>0.325</sub> (OH) <sub>0.285</sub> ] 2.75 H <sub>2</sub> O	C2/c

Tableau 4: Minéraux de type hydrocalumite.

En ce qui concerne les phases synthétiques, la composition du feuillet est également très limitée. L'élément divalent calcium est toujours présent ; l'élément trivalent<sup>109,110</sup> peut être soit le Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>. M. François et *al.*<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> ont largement contribué à développer l'analyse structurale des phases [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>][X.nH<sub>2</sub>O] avec X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Les systèmes [Ca<sub>2</sub>-M<sup>3+</sup>] avec M<sup>3+</sup> = Al ou Fe ont été très étudiées par les cimentiers. Ainsi Ecker et *al.*<sup>111</sup> ont isolé les composés [Ca<sub>2</sub>-Fe-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] et [Ca<sub>2</sub>-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] durant l'étape d'hydratation des ciments. La composition [Ca<sub>2</sub>-Cr]<sup>109</sup> est beaucoup plus rarement décrite dans quelques études sur les procédés de stabilisation de déchets utilisant les liants hydrauliques. Seuls Rousselot et *al.*<sup>11</sup> rapportent la stabilisation des compositions [Ca<sub>2</sub>-Ga] et [Ca<sub>2</sub>-Sc].

Il est d'usage dans l'univers cimentier d'exprimer les composants du ciment par des sommes d'oxydes. Cette notation est assez utile dans le calcul des quantités mais elle ne rend compte en aucun cas de la spécificité structurale. La nomenclature cimentière consiste aussi à abrégier les oxydes et les remplacer par des lettres capitales, cette notation repose sur la composition minéralogique des ciments<sup>112</sup>.

C = CaO,  $\bar{C}$  = CO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O, S = SiO<sub>2</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S = SO<sub>3</sub>, T = TiO<sub>2</sub>, K = K<sub>2</sub>O, M = MgO, P = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N = Na<sub>2</sub>O.

Ainsi, dans le jargon cimentier la formulation chimique de l'hydrocalumite devient : 3CaO(1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaX<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O ou C<sub>3</sub>(A,F).Ca<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.yH<sub>2</sub>O. L'abréviation AFm est aussi très usitée et provient de l'écriture énoncée ci-dessus, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono, qui indique que l'on a un groupement CaX<sub>2</sub> par groupement C<sub>3</sub>(A,F). Cette abréviation est à rapprocher de l'abréviation AFt pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tri, utilisée pour désigner les composés de type ettringite qui possèdent la formule chimique [Ca<sub>3</sub>(Al, Fe)(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O]X<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O ou C<sub>3</sub>(A,F).3CX.yH<sub>2</sub>O (X est très souvent l'anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Pour la famille de l'ettringite on observe alors trois

<sup>104</sup> Grunhagen, H. ; Mergoïl, J., Bull. Soc. Miner. Crist., 1963, p.149.

<sup>105</sup> Fisher, R. ; Kuzel, H.J. ; Schellhorn, H., N. Jb. Miner. Mh. , 1980, H.7, p.322.

<sup>106</sup> Pollmann, H. ; Witzke, T. ; Kohler, H., N. Jb. Miner. Mh., 1997, 9, p. 423.

<sup>107</sup> Passaglia, E. ; Scerdoti, M., N. Jb. Miner. Mh., 1988, H10, p.454.

<sup>108</sup> Scerdoti, M Passaglia, E. ;, N. Jb. Miner. Mh., 1988, H10, p.462.

<sup>109</sup> Kuzel, H.J., Proc. 5<sup>th</sup> Symp. Chem. Cement, Tokyo, Supplementary Paper, 1968, II-19, p.92.

<sup>110</sup> Rousselot, I ; Taviot-Guého, C ; Leroux, F ; Léone, P ; Palvadeau, P. ; Besse, J.P., J. of Solid State Chem., 2002, 167, p.137.

<sup>111</sup> Ecker, M. ; Pollmann, H., Materials Science Forum, 1994, 166-169, p.565.

<sup>112</sup> Taylor H.F.W, 'Cement chemistry', Academic Press Limited, Second printing, Londres (1992).

groupements  $\text{CaX}_2$  par groupement  $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$ . Ces notations se réfèrent au composé anhydre  $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$  de départ dont sont issus ces hydrates. Il existe d'autres phases hydratées intermédiaires ( $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) appelées aussi phases AFm.

Par ailleurs, il existe aussi les appellations suivantes :

monocarboaluminate de calcium hydraté  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ,  
monosulfoaluminate de calcium hydraté  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
sel de Friedel  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

### III.1.1. Synthèse.

Les voies de synthèse rapportées dans la littérature pour préparer les phases hydrocalumite sont essentiellement le mélange de poudres qui reproduit les conditions de formation de ces phases dans les ciments et la synthèse hydrothermale qui permet l'obtention de monocristaux mais exige l'application de hautes pressions (2K bar) pendant une durée minimale d'un mois. Il est surprenant de constater que la méthode par coprécipitation, pourtant très utilisée pour la formation des phases HDL, a été très peu appliquée dans la formation des phases hydrocalumite. En bénéficiant de nombreuses variables de préparation (température, concentration des réactifs, vitesse d'addition des réactifs, nature des solvants, nature des anions, pH...), cette méthode permet une optimisation des conditions de synthèse pour obtenir des phases nouvelles à basse température et pression atmosphérique.

#### a) Préparation des monocristaux.

La méthode de synthèse par voie hydrothermale<sup>113,114,115</sup>, pour préparer les phases hydrocalumite consiste à mélanger l'hydroxyde de calcium avec l'hydroxyde d'aluminium dans l'eau en présence d'un sel de calcium contenant l'anion à insérer. La température est généralement comprise entre 100°C et 120°C avec une pression de 2 K bar et la durée de réaction est d'environ un mois.

#### b) Préparation des poudres :

Ø Méthode de « sel-oxyde » :

Un seul auteur s'est inspiré de cette méthode pour préparer le sel de Friedel<sup>116</sup> à partir de la réaction d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  avec l'oxyde  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  avec un rapport solution/solide = 100.

Ø Par coprécipitation :

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser les composés hydrocalumite suivants  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ <sup>117</sup>,  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{RSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ <sup>118</sup> et  $[\text{Ca}_2\text{Me}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ <sup>11</sup> ou (Me = Al, Fe, Ga, Sc). Dans le cas des deux premières études la précipitation est obtenue sans contrôle de pH du milieu réactionnel, par réaction d'une solution de sels

<sup>113</sup> Auer. S., Pollmann H., Journal of Solid State Chemistry, 109, 187-196 (1994).

<sup>114</sup> Zhouri E., El hajbi A., Ann. Sci. Mat., 24, 57 (1999).

<sup>115</sup> Corma A., Iborra S., Primo J., Rey F., Applied Catalysis A : General 114, 215-225 (1994).

<sup>116</sup> Kirkpatrick R. J., Yu P., Hou X., Kim., American Mineralogist, 84, 1186-1190 (1999).

<sup>117</sup> Messersmith P.B., Stupp S.I., Chem. Mater., 7, 454-460 (1990).

<sup>118</sup> Fernon. V., Thèse d'Université d'Orléans (1994).

d'aluminium et de calcium (rapport molaire initial  $M^{II}/M^{III}$  égale à 2) avec une base. Pour la synthèse des phases  $[Ca_2Me(OH)_6]^+ [Cl. 2H_2O]^-$  rapportée par Rousselot et *al.*<sup>11</sup> le pH est fixé à 11,5.

Ø Par échange anionique:

La phase hydrocalumite de départ dite phase précurseur est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler en excès convenable. Ce protocole a été utilisé pour intercaler des molécules organiques<sup>119,120</sup> dans les phases hydrocalumite tel que les anions citrate, diglycolate, phtalate, téréphthalate, dodécylsulfate, polyvinylalcool et poly(alkyl-aryl)sulfonates ces derniers sont des fluidifiants qui améliorent l'ouvrabilité du système ciment/H<sub>2</sub>O.

Ø Par reconstruction :

Récemment, L.Vieille et *al.*<sup>121</sup> ont montré pour la première fois que le phénomène de reconstruction existe aussi pour les phases de type hydrocalumite. Il a en effet été observé dans le cas d'une phase  $[Ca_2-Al-Cl]$  après calcination à 400°C sous N<sub>2</sub> constituée d'un mélange de CaO et de mayenite quasi amorphe puis remise en suspension dans une solution aqueuse de KCl (figure 10).

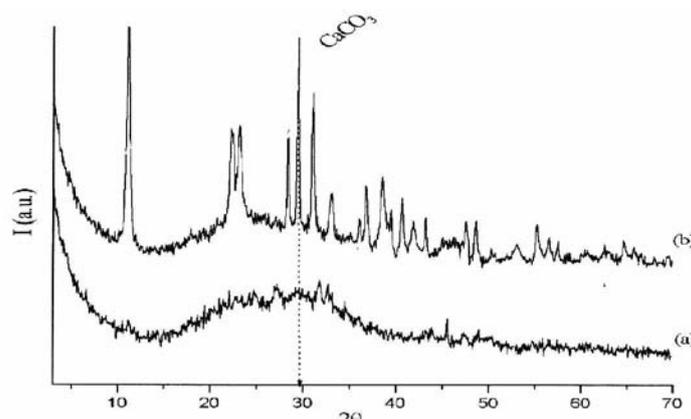


Figure 10. Diagrammes X de la phase  $[Ca_2-Al-Cl]$  chauffée à 300°C (a) comparé à la phase obtenue après reconstruction dans une solution aqueuse de KCl (b)<sup>12</sup>.

### III.2.Principales résolutions structurales-Polytypisme.

Contrairement aux composés de type hydrotalcite, l'arrangement des cations dans les feuillets d'une phase hydrocalumite est ordonné et la proportion relative des cations divalents et trivalents est fixe, égale à 2. D'autre part, le cation volumineux  $Ca^{2+}$  provoque une ouverture des octaèdres  $M(OH)_6$  sur l'espace interlamellaire conduisant à une coordinence 6+1 par rapprochement d'une molécule d'eau. La composition des feuillets, en tenant compte de ces molécules d'eau coordonnant les atomes de calcium est  $Ca_2M(OH)_6(2H_2O)$  ( $M = Al, Fe, Sc, Ga$ ) et représente "la colonne vertébrale" quasiment invariante des phases hydrocalumite (figure 11).

<sup>119</sup> Meyn M., Beneke K., Lagaly G., Inorg. Chem., 29, 5201 (1990).

<sup>120</sup> Dekany I., Berger F., Imrik K., Lagaly G., Colloid. Polym. Sci., 275, 681-688 (1997).

<sup>121</sup> Vieille L., Rousselot I., Leroux F., Besse J.P., and Taviot-Guého C. Chem Mater. (2003), 15, 4361-4368.

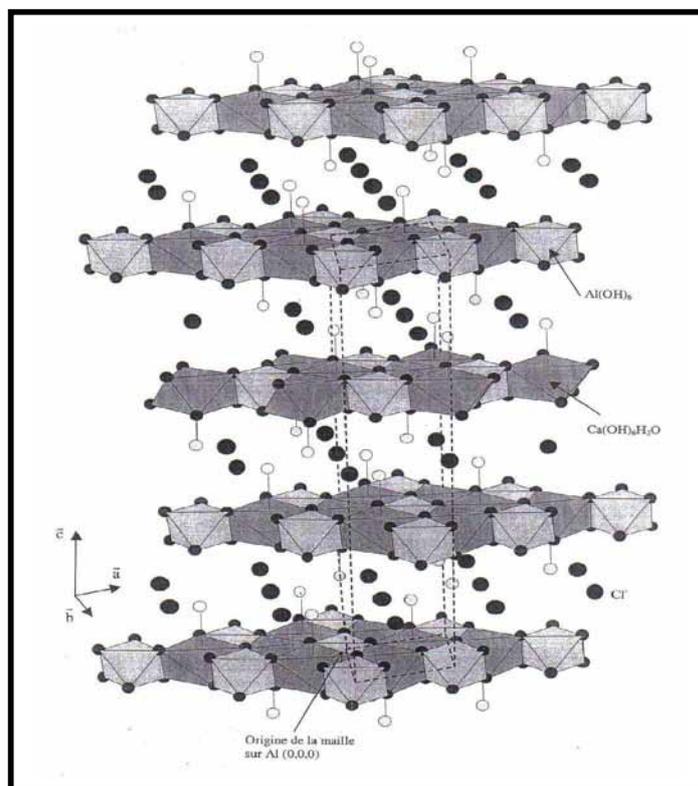


Figure 11. Structure de  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (sels de Friedel) ( $R\text{-}3$ )<sup>11</sup>

La littérature rapporte de nombreuses symétries pour les phases hydrocalumite. Ce polymorphisme dépend à la fois de la nature de l'anion X et de la température ; trois groupes d'espace rhomboédrique  $R\text{-}3$ ,  $R\text{-}3c$ ,  $P\text{-}3c1$ , deux monocliniques  $P2/c$ <sup>122</sup>,  $C2/c$  et les deux groupes d'espace tricliniques  $P1$ ,  $P\text{-}1$  ont ainsi été observés. Dans les groupes d'espace  $R\text{-}3$  et  $R\text{-}3c$ , les molécules d'eau liées aux atomes de calcium sont situées à l'aplomb de ces atomes et les structures diffèrent par le mode d'empilement des feuillets qui conduit à deux arrangements différents des groupements OH dans l'espace interlamellaire : en  $R\text{-}3$ , ils définissent un prisme et la maille comporte trois feuillets (polytype 3R) alors qu'en  $R\text{-}3c$ , ils forment des octaèdres et la maille comprend six feuillets (polytype 6R). Le passage d'une structure à l'autre serait fonction de la taille de l'anion : ainsi  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$ <sup>123,6,3</sup> cristallise dans le groupe d'espace  $R\text{-}3c$ , les anions  $\text{I}^-$ <sup>7</sup> et  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>124</sup> de grande taille stabilisent la maille  $R\text{-}3$  (figure 12) et l'anion  $\text{Br}^-$ <sup>4,125</sup> de taille intermédiaire adopte les deux arrangements.

<sup>122</sup> Passaglia, E. ; Scerdoti, M.N.Jb. Miner. Mh. 1988, 454-461.

<sup>123</sup> Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.J. et Burzlaff H., 'Zeit. Krist'. 181, 29, (1987).

<sup>124</sup> Allman, R.N. Jb. Miner. Mh. 1977, 136-144.

<sup>125</sup> Rapin, J.-P. ; Thèse d'Université de Nancy, France, 2001.

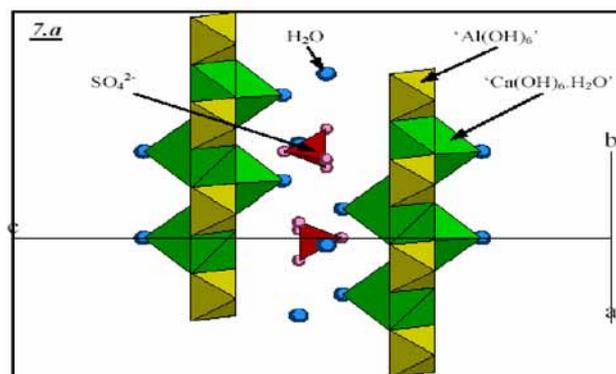


Figure 12. Présentation de la structure de monosulfate ;  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [1/2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (R-3)<sup>126</sup>.

La littérature indique également que ces phases rhomboédriques sont en réalité les formes haute température, caractérisées par un désordre dynamique des molécules d'eau par rotation autour de l'axe ternaire de la structure<sup>3,6</sup>. A basse température, la mise en ordre du réseau des liaisons hydrogène s'accompagne d'un déplacement des molécules d'eau liées au calcium vers les anions provoquant une distorsion monoclinique  $C2/c$ . Cette transition structurale du premier ordre s'effectue à des températures proches de l'ambiante (+35°C dans le cas de  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$ ) et n'est rapportée que pour les anions halogénure. Les conditions de synthèse influeraient également sur la structure hydrocalumite comme le montre l'étude du composé<sup>9</sup>  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CO}_3^{2-}]$  obtenu par synthèse hydrothermale et qui cristallise dans deux groupes d'espace différents suivant la température appliquée (figure 13) : lorsque la synthèse est menée à 100°C, l'espace interlamellaire est désordonné et la structure est centrosymétrique  $P-1$  alors qu'à 120°C la structure est complètement ordonnée et non-centrosymétrique  $P1$ . Une autre particularité structurale du système  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CO}_3^{2-}]$ , également observée avec  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$ <sup>8</sup>, est le remplacement partiel des molécules d'eau liées au calcium respectivement par les anions carbonate et nitrate, respectivement.

<sup>126</sup> G. Renaudin, Thèse d'Université de Nancy, France, (1998).

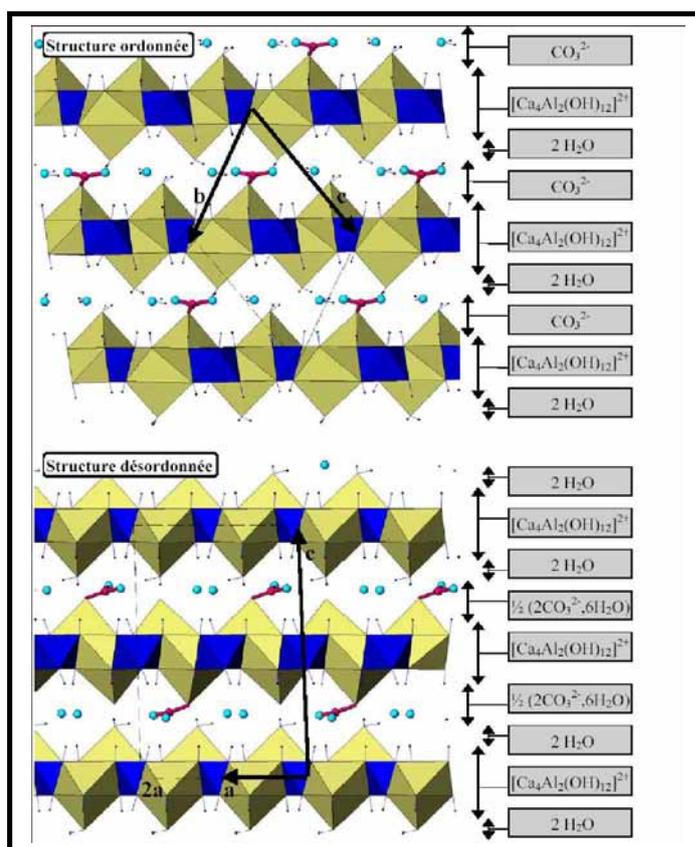


Figure 13. Comparaison des séquences d'empilement des feuillets pour la phase monocarboaluminatée ;  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [1/2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]^-$  entre la structure ordonnée ( $P1$ ) (représentée suivant la direction (100)) et la structure désordonnée ( $P-1$ ) (projection sur (010) représentée de façon ordonnée en doublant le paramètre  $a$ ).<sup>126</sup>

A côté de ce greffage d'anions oxygénés, le greffage des anions halogénure a également été observé récemment, il a été établi par Vieille et *al.*<sup>12</sup> un modèle structural de l'état transitoire à 116°C du sel de Friedel déshydraté  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  par affinement Rietveld du diagramme X enregistré à la température de 116°C. La contraction lamellaire consécutive au départ des molécules d'eau amène les anions chlorure à une distance de 2.9 Å des atomes de calcium, proche des distances Ca-Cl rencontrées dans les hydrates de chlorure de calcium (2.73-2.88 Å). Aussi, ces anions chlorure pourraient être considérés comme la septième coordination des atomes de calcium, à mi-chemin entre deux feuillets consécutifs ; partagée entre deux polyèdres de calcium se faisant face, ce septième sommet serait également pontant. Pour des températures supérieures, ce pontage s'établit empêchant le processus de réhydratation (figure 14).

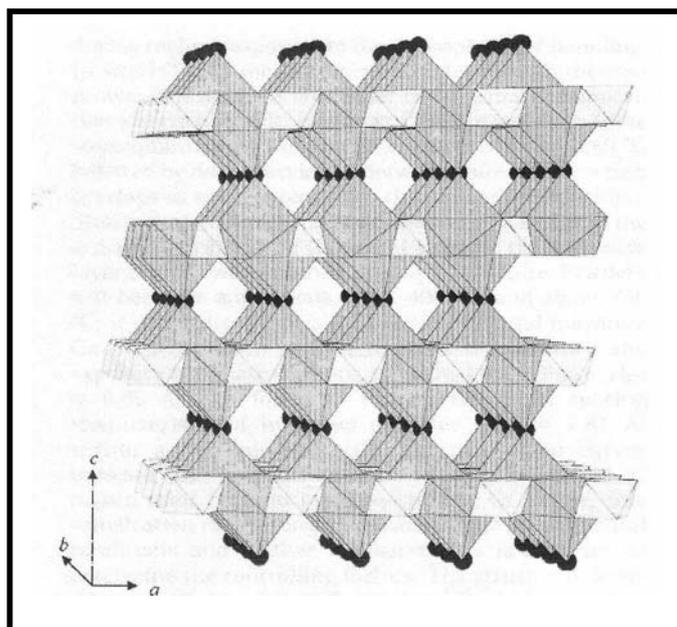


Figure 14. Structure de la phase déshydratée du sel de Friedel à 116°C. Les feuillet principaux sont dessinés montrant les polyèdres de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_6\text{Cl}$  ; dans cette représentation les feuillet principaux sont pontés par les anions chlorure, formant une structure en « pilier »<sup>12</sup>.

La structure de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  intercalée par des ions aluminates  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  a été résolue dans le groupe d'espace<sup>127</sup>  $R-3c$  ; les ions hydroxyles des tétraèdres  $\text{Al}(\text{OH})_4$  interlamellaires sont distribués statistiquement sur les six positions possibles autour de l'axe ternaire, et les atomes d'aluminium sont placés à l'intérieur des cavités tétraédriques ainsi définies (figure 15).

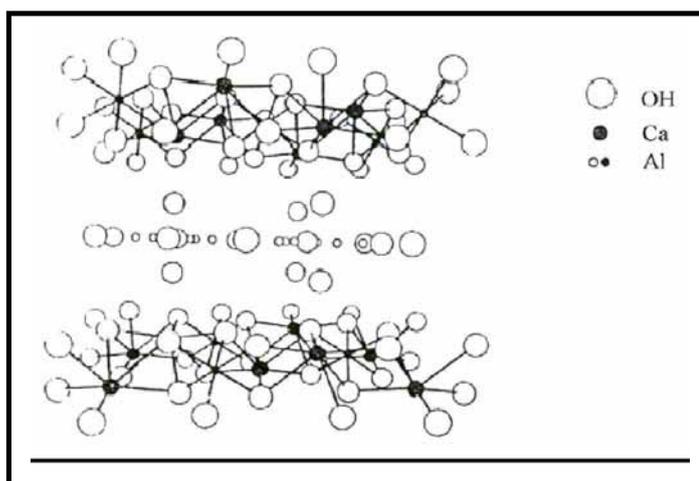


Figure 15: Représentation de la structure de l'aluminate bicalcique selon Scheller et Kuzel<sup>127</sup> ; ( $R-3c$ ).

<sup>127</sup> Scheller T. et Kuzel H.J., 'Studies on dicalcium aluminate hydrates'. 6<sup>ème</sup> Int. Symp. Chem. Cem., supp. Paper II, (1974).

## IV. Chimie des liants hydrauliques.

### IV.1. Hydratation de ciment de Portland.

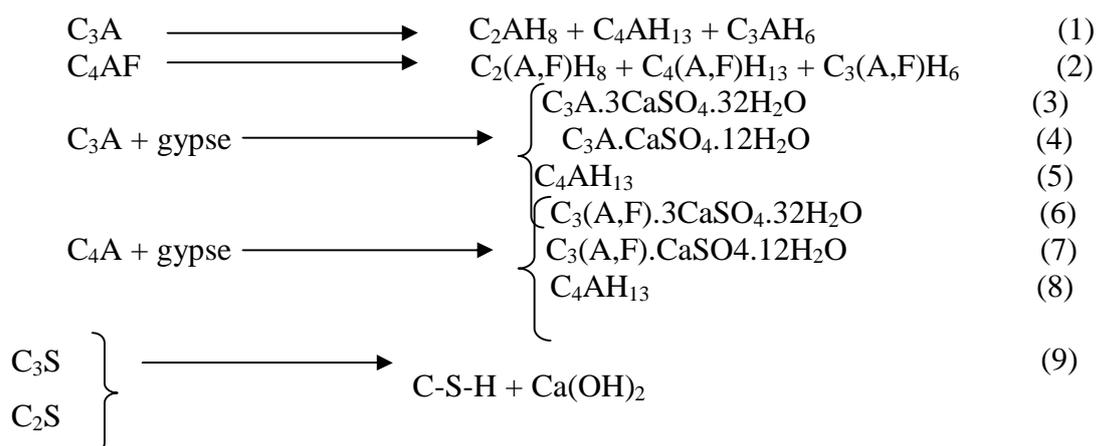
#### IV.1.1. Liants hydrauliques-définitions.

Il s'agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d'eau, elles s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux.

#### IV.1.2. Mécanismes d'hydratation.

Les principaux constituants du ciment de Portland sont : le silicate tricalcique  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  que l'on écrit  $\text{C}_3\text{S}$  (alite) ; le silicate bicalcique  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  que l'on écrit  $\text{C}_2\text{S}$  (belite) ; l'aluminate tricalcique  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  que l'on écrit  $\text{C}_3\text{A}$  ; le ferroatluminatetétracalcique  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  que l'on écrit  $\text{C}_4\text{AF}$ . Les constituants mineurs sont les oxydes  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{SO}_3$  ainsi que le gypse, sulfate de calcium que l'on écrit  $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$  (hemihydrate).

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvatation ou de cristallisation. Le bilan de la réaction d'hydratation est résumé ci-après par les évolutions des principaux constituants<sup>128</sup>.



Les aluminates  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminate de calcium (1 et 2). Lorsque des sulfates (issus de gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'ettringite AFt (3 et 6). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse ralentit l'hydratation des grains

<sup>128</sup> Regourd, M. L'hydratation du ciment Portland. In : le béton hydraulique. Edited by J. Baron et R. Auterey. Paris: Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.

de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium ( $C_3A$ ) et se transforme en phase AFm, (monosulfate) (4 et 7). Le  $C_3A$  réagit par ailleurs avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste.

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : le silicate de calcium hydraté, encore désignée par C-S-H, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (9). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H<sup>112,129,130</sup>.

En résumé, l'hydratation du ciment conduit à l'obtention de trois types de produits : - les sulfoaluminates de calcium l'ettringite et le monosulfate constituant 5-15 % en masse d'une pâte ciment hydratée - les silicates de calcium hydratés où C-S-H représente 60-70 % de la masse totale - l'hydroxyde de calcium où  $Ca(OH)_2$  constitue 20-30 % de la masse totale.

La pâte de ciment, mélange de ciment et d'eau initialement fluide, se structure au cours de l'hydratation pour devenir une pierre artificielle. La multiplication et la croissance des hydrates permettent de constituer un réseau solide poreux et résistant mécaniquement. La phase de structuration physique et chimique peut s'accompagner de la rétention d'éléments exogènes apportés au cours du gâchage.

## IV.2. Structures des C-S-H, ettringite et portlandite.

### IV.2.1. C-S-H.

Pendant longtemps il a été difficile d'appréhender la structure des C-S-H et d'en donner une description cohérente.

En effet, en plus de présenter des variations très importantes de composition, les C-S-H présentent un diffractogramme des rayons X atypique, caractéristique d'un mode d'organisation intermédiaire entre celui d'un cristal tridimensionnel et d'un solide amorphe. La taille extrêmement restreinte du domaine de cohérence des C-S-H est un obstacle à une résolution structurale directe. Malgré cela, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complétés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de : Taylor 1950<sup>131</sup>, Powers 1964<sup>132</sup>, Feldman 1968<sup>133</sup>, Ramachandran 1981<sup>134</sup>, Fujii 1983<sup>135</sup>, Taylor 1986<sup>136</sup>, Richardson 1992<sup>137</sup>, Cong et Kirkpatrick 1996<sup>138</sup>.

<sup>129</sup> Vernet, C. Petit mémento de chimie des ciments. In : La durabilité de bétons. Edited by J. Baron et J.P. Ollivier. Paris : Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, 1992. p. 100-106.

<sup>130</sup> Cocke., D.L. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementations solidification/stabilization systems. Journal of Hazardous Materials, 1990, Vol. 24, N° special, p. 231-254.

<sup>131</sup> Taylor, J. Chem. Soc., 1950 (dec.) : p.3682.

<sup>132</sup> Powers, The chemistry of cements. New York : Academic Press. 1964.

<sup>133</sup> Feldman, R.F. and P.J. Serda, Un modèle pour pâte de ciment Portland hydratées Matériaux et constructions,, 1968. 6 : p. 509-520.

<sup>134</sup> Ramachandran, V.S., R.F. Feldman, and J.J. Beaudouin, Concrete Science. 1981, London : Heyden and son.

<sup>135</sup> Fujii and Kondon, J. Am.1983.66 (12):p.c-220.

<sup>136</sup> Taylor, H.F.W., J. Am. Ceram. Soc., 1986. 69 (6) : p.464.

<sup>137</sup> Richardson and Groves, Cem.Concr. Res, 1992 : p. 1001.

<sup>138</sup> Cong and Kirkpatrick, Adv. Cem. Based Mater ;, 1996. 3 (3-4): p.144.

La structure lamellaire des C-S-H est composée de deux couches de chaînes de silicium en coordinence tétraédrique (Te) encadrant une double couche de calcium en coordinence pseudo-octaédrique (Oc), notée Te Oc Te

L'arrangement des couches de silicium est de type wollastonite  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub><sup>139,140</sup>. Dans cet inosilicate, chacun des tétraèdres est lié par les sommets à deux voisins, décrivant ainsi des rangées de chaînes infinies de tétraèdre parallèles entre elles. Les chaînes ont un motif de trois unités (dit "dreierketten"), dans lequel on peut distinguer deux types de silicium distincts (figure 16) : ceux constituant un dimère (Q<sup>2</sup>), et celui reliant deux dimères entre eux dit "pontant" (noté Q<sup>2</sup><sub>p</sub>)

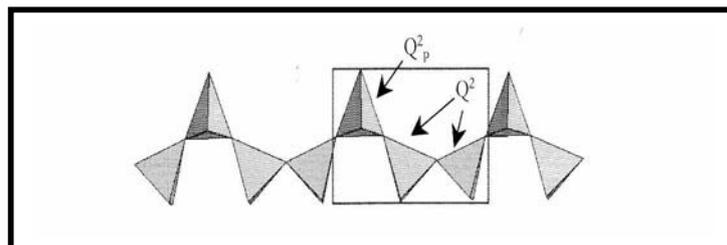


Figure 16. Modèle de chaîne de tétraèdres de silicium dans les C-H-S. Motif "dreierketten" est représenté dans le cadre.

Les atomes de calcium adoptent quant à eux le type de configuration structural commun à la tobermorite et la jennite<sup>141,142</sup>. Dans ces minéraux, les couches d'atomes de calcium sont en coordinence pseudo-octaédrique (heptaédrique). Les octaèdres sont réguliers et forment une structure planaire en deux niveaux. Les octaèdres de niveaux différents sont liés entre eux par les sommets, tandis que ceux d'un même niveau sont liés entre eux par les arêtes (figure 16). La double couche est infinie selon son plan, c'est à dire sur la figure 17 selon les axes [100] (figure 18 - droite) et normal au plan [010] (figure 18 - gauche).

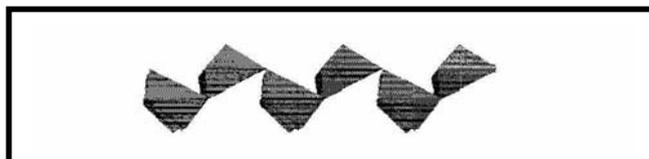
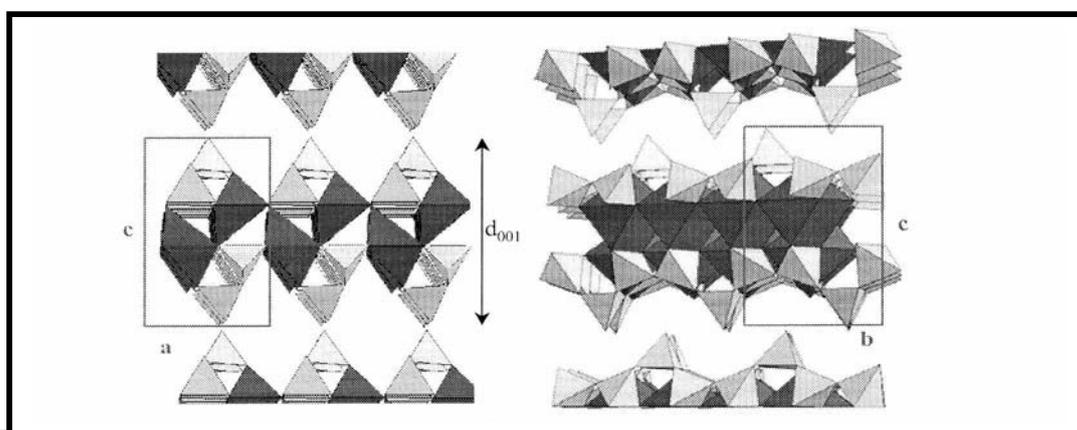


Figure 17. Modèle d'agencement en double couche des pseudo octaèdres de calcium dans les C-S-H, l'axe [010] étant normal au plan.



<sup>139</sup> Liebau, Structural chemistry of silicates 1985 : Springer-Verlag.

<sup>140</sup> Tolliday, Crystal structure of  $\beta$ -wollastonite. Nature, 1958. 182 : p.1012.

<sup>141</sup> Hamid S.A., 1981. Zeitschrift fur kristallographie, 154, 189-198.

<sup>142</sup> Viehland, Yuan, and Xu, J.Am. Ceram. Soc., 1997. 12: p. 3021.

Figure 18. Feuillet et maille idéaux de C-S-H, vue selon l'axe [010] à gauche, et [100] à droite<sup>143</sup>.

Dans la structure C-S-H de composition  $\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $2 \leq n \leq 5$  les chaînes de tétraèdres de silicium se lient aux doubles couches d'octaèdres de calcium (figure 18).

Une représentation simplifiée de la structure des C-S-H est donnée (figure 19) qui met en relief l'empilement Te Oc Te. En fonction de la teneur en molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire, la distance interlamellaire peut varier entre 11 et 14 Å.

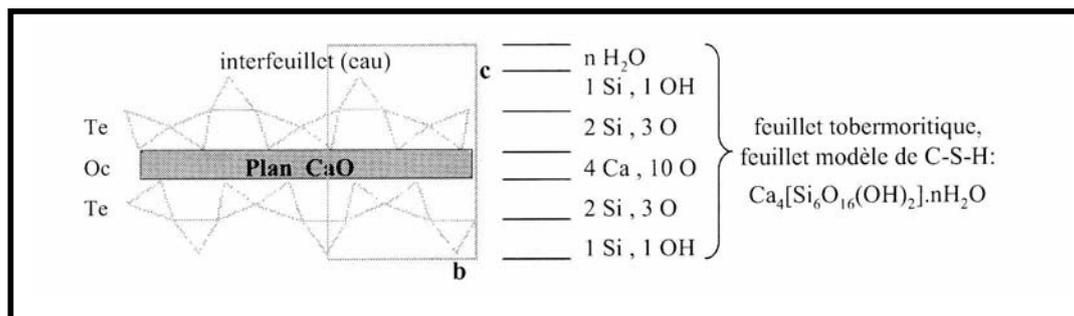


Figure 19. Schéma et dénombrement des atomes d'un feuillet tobermoritique, feuillet modèle pour les C-S-H<sup>143</sup>.

#### IV.2.2. Ettringite.

La phase ettringite de forme aciculaire a été identifiée pour la première fois par le minéralogiste allemand Lehmann<sup>144</sup>. Étudiée par de nombreux chercheurs<sup>145,146,147,148</sup> c'est seulement en 1970 que Moore et Taylor<sup>149</sup> ont réussi à déterminer sa structure cristalline en lui attribuant la formule générale suivante :  $[\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot (30-32)\text{H}_2\text{O}]$ , avec une maille hexagonale et les paramètres de maille suivants :  $a = 11.26 \text{ \AA}$  et  $c = 21.48 \text{ \AA}$ . Elle est composée de colonnes de composition  $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$  contenant des octaèdres d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_6$  partagent chacun de leurs sommets OH avec 6 polyèdres  $\text{Ca}(\text{OH})_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> formant deux trièdres de part et d'autre des octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$ . Les molécules d'eau des polyèdres de calcium forment le contour extérieur des colonnes. L'arrangement des colonnes forme des cavités entre elles où se placent les tétraèdres  $\text{SO}_4^{2-}$  et des molécules d'eau supplémentaires (figure 20).

<sup>143</sup> M. Minet. J. Thèse d'Université de Paris Sud 2003.

<sup>144</sup> Lehmann, Neues Jahrbuch für Mineralogie, (1874), p. 273-275.

<sup>145</sup> Le Châtelier, M. H. 'Action du chlorure de calcium et du sulfate de chaux sur les ciments', Extrait de la thèse intitulée 'Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques', (1904), p. 151-162.

<sup>146</sup> Candlot, E. 'Properties of cements and Hydraulic Binders' Bulletin de la Société d'Encouragement Industrie Nationale, vol.5, n° 4, p. 682-716 (1890).

<sup>147</sup> Michaëlis, W, 'The cement Bacillus' Tonindustrie-Zeitung, vol. 16, (1892), p. 105-106.

<sup>148</sup> Lerch, W, 'effect of  $\text{SO}_3$  Content of Cement on Durability of Concrete' Portland Cement Association, Chicago, Publication Serial n° 0285 (November 1945).

<sup>149</sup> Moore, A.E., Taylor, H.F.W. 'Crystal Structure of Ettringite' Acta Crystallographica, vol. B26, (1970), p.386-393.

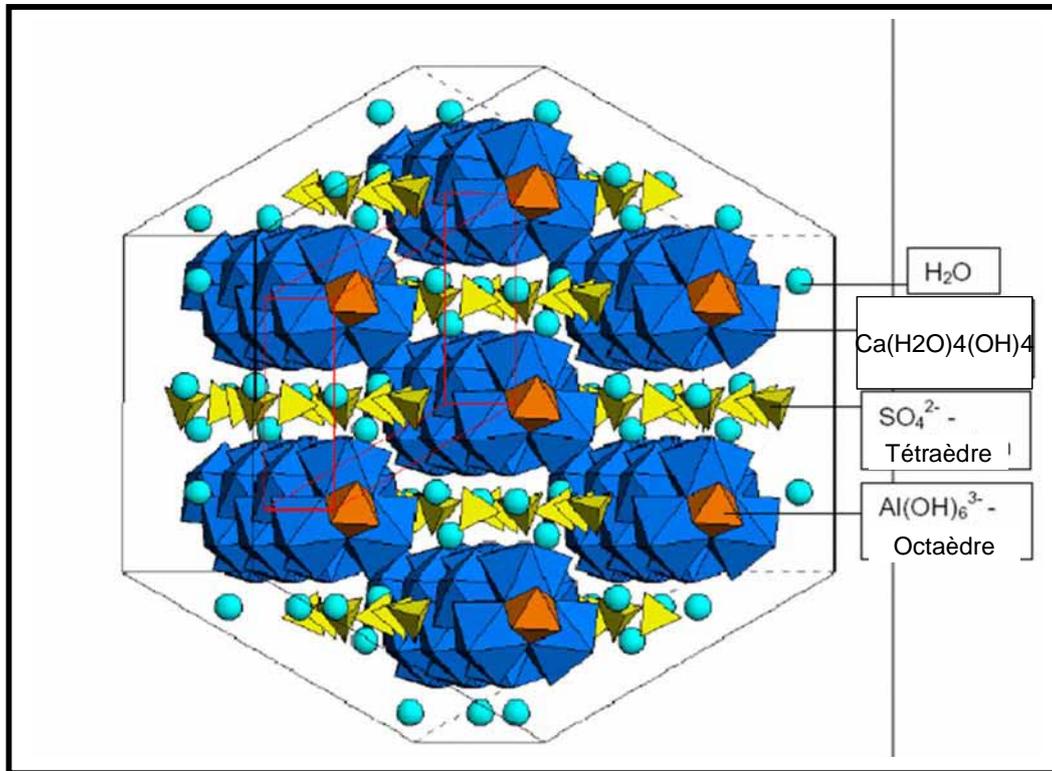
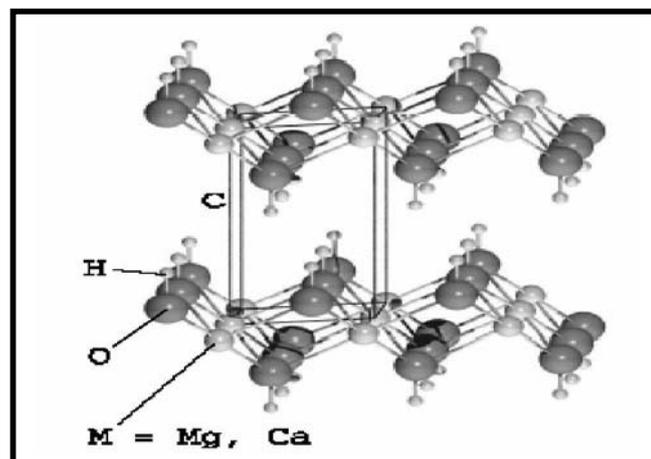


Figure 20: La structure générale de l'ettringite (d'après Dr.J. Na Neubauer/University Erlangen/Germany) représentée dans le plan (a,b).

#### IV.2.3. Portlandite.

L'hydroxyde de calcium (Portlandite) a une structure de type brucite constituée d'octaèdres  $\text{Ca}(\text{OH})_6$  accolés par les arêtes formant des plaquettes hexagonales. Il cristallise dans le groupe d'espace  $P-3m1$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 3.585 \text{ \AA}$  et  $c = 4.855 \text{ \AA}$  (figure 21).



**Figure 21. Vue en perspective d'un cristal de type brucite (Portlandite) avec une partie du feuillet en direction de [001] et la présentation de la maille élémentaire ( $P-3m1$ )<sup>150</sup>.**

### IV.3. Stabilisation/solidification par liants hydrauliques.

La solidification et la stabilisation sont des noms génériques appliqués à un grand nombre de techniques réalisées par des procédés à la fois chimiques et physiques afin de réduire les impacts potentiels sur l'environnement du dépôt de déchets.

Le principe est de mélanger les déchets avec plusieurs réactifs, solides et /ou liquides, qui ont pour but d'assurer les deux fonctions essentielles de ces procédés<sup>151</sup>, à savoir :

**a. La solidification :** qui réfère aux techniques d'encapsulation du déchet, en formant un matériau solide. La solidification peut être réalisée par des réactions chimiques entre le déchet et les agents de solidification ou par des procédés mécaniques. La migration des contaminants est souvent réduite par la diminution de la surface exposée à la lixiviation et/ou en imperméabilisant le déchet avec des matériaux de faible perméabilité.

**b. La stabilisation :** Elle se réfère aux techniques qui réduisent chimiquement le potentiel dangereux d'un déchet en convertissant les contaminants sous forme moins soluble, mobile ou toxique.

L'action simultanée de ces deux fonctions permet de limiter la dispersion de polluants dans le milieu naturel. Un des procédés le plus utilisés actuellement consiste à incorporer les déchets ultimes dans une matrice cimentière (liants hydrauliques) qui réalise en même temps la stabilisation et la solidification.

#### IV.3.1. Mécanismes de rétention d'éléments exogènes dans les ciments.

Ces mécanismes regroupent quatre catégories de réaction, et concernent majoritairement la rétention de métaux.

Ø **Le piégeage mécanique**<sup>152,153</sup> : des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface du grain ciment/hydrate en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchants.

Ø **La précipitation**<sup>154,155,156</sup> : le milieu fortement alcalin et riche en cations  $Ca^{2+}$  de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.

<sup>150</sup> Ph. Baranek, A. Lichanot, R. Orlando, R. Dovesi., Chemical Physics Letters 340 (2001) 362-369.

<sup>151</sup> Bouchlaghem A. 'Stabilisation et Solidification des déchets industriels spéciaux'. Technique, Science et Méthode, n° 4, (1997), p 9-13.

<sup>152</sup> Murat, M. et Sadok, E.H. Role of foreign cations in solution on the hydration kinetics of high alumina cement. In: Cement Aluminates, R. Mangabhai Ed., London: E.& F. N. Spon, 1999, p. 155-166.

<sup>153</sup> Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E. Environmental Science and Technology, 1992, Vol. 26, p. 1349

<sup>154</sup> Conner, J.R. 'Chemical fixation and solidification of hazardous wastes'. New York : Van Nostrand Reinhold, 1990. p. 692

- Ø **L'adsorption** : la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont généralement responsables de l'adsorption de composés exogènes, surtout à la surface du C-S-H. Ces composés présentent une surface spécifique élevée et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées<sup>157</sup>.
- Ø **L'intégration dans les hydrates** : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice ciment. L'incorporation s'effectue selon deux modes : l'addition correspondant à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive, et la substitution représentant la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas par échange des anions sulfates dans les phases AFm et AFt et par substitution du Fe et Si dans la phase C-S-H<sup>158,159,160,161,162</sup>. Incorporation cristalochimique dans les phases cristallines du ciment s'effectue par substitution de Al et Fe par Cr<sup>3+</sup> et M<sup>3+</sup> ; de Ca par Sr, Ba et Pb ; des groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> par F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par IO<sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

#### IV.3.2. La réglementation concernant la stabilisation /solidification des déchets

Les déchets ultimes à stabiliser/solidifier sont classés par la législation française en deux catégories (Tableau 5) :

Déchets de la catégorie A (30 mars 1995)	F Résidus de l'incinération (suies, cendres, déchets de l'épuration des fumées) ; F Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasse de seconde fusion, boues d'usinage) ; F Résidu de forage (suite à l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures) ; F Déchets minéraux de traitement chimique (oxydes et sels métalliques, sels minéraux et catalyseurs usés).
---	--

<sup>155</sup> Mashni, C. Technical resources document on solidification/stabilization an its application to waste materials. Cincinnati (OH). EPA, 1994. 263p. Rapport N° 68-C0-0003.

<sup>156</sup> Adaska, W.S., Tresouthick, S.W., West, P.B. Portland Cement association, 1991. p.17.

<sup>157</sup> Cocke, D. L. Journal of Hazardous Materials, 1990, Vol. 24, N° special, p. 231-254.

<sup>158</sup> Richardson, I.G. Groces, G.W. Cement and Concrete Research, 1993, Vol. 23, N°1, p.131-138.

<sup>159</sup> Diet, J.N . Thèse : Doctorat ès Science : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996. p. 170.

<sup>160</sup> Bensted, J. Prakash Varma, S. Cement Technology, 1971, N° mai/juin, p. 73-76.

<sup>161</sup> McCarthy, G.J., Hassett, D.J., Bender, J.A. Material Research Society Symposium Proceedings. Vol. 245. Material Research Society, USA, 1992, p; 12.

<sup>162</sup> Serclerat, I. Doctorat ès Science : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996. p. 235.

Déchets de la catégorie B (30 mars 1998)	F Résidus de traitement d'effluents et d'eaux industriels, de déchets ou de sols pollués (boues et résidus d'épuration d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuse d'ions) ; F Résidus de l'incinération (mâchefers) F Résidus de peinture ; F Résidus de la métallurgie (scories, crasse, sables de fonderie) ; F Résidus d'amiante ; F Résidus et autres matériaux usés ; F Résidus de recyclage d'accumulateur et de batteries.
---	---

**Tableau 5: Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier<sup>163</sup>.**

La capacité d'un système à immobiliser des métaux dépend des propriétés de cet élément (valence, forme de l'élément...). La forme sous laquelle les métaux se trouvent est un paramètre décisif qui intervient dans deux étapes du procédé. Avant le traitement, pour choisir le liant adapté, après le traitement pour illustrer la non réversibilité du phénomène. Les métaux peuvent se trouver sous la forme d'ions isolés, de complexes (organique ou inorganique, soluble ou insoluble, stable, association de métaux/d'eau/ d'autres composés...).

#### IV.3.3. Interactions chimiques avec les liants hydrauliques.

Les liants hydrauliques les plus utilisés pour la stabilisation/solidification des déchets sont des ciments Portland, des ciments de laitier et d'autres phases. L'hydratation de ciment en présence des déchets contenant des polluants est complexe. Pendant l'hydratation du ciment deux principaux phénomènes ont lieu. En premier, les espèces polluantes sont piégées dans le ciment, diminuant physiquement leur mobilité. En second, elles peuvent réagir avec une autre espèce cimentière pendant les réactions d'hydratation, changeant ainsi la spéciation chimique, les rendant moins solubles et moins mobiles.

#### **C-S-H.**

Lors de l'hydratation du ciment Portland de grandes quantités de silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont formées. Les C-S-H sont intéressants pour les procédés de stabilisation car ils peuvent encapsuler les métaux lourds et ils fournissent une grande surface pour les procédés de chimisorption. Mais de tels mécanismes ne constituent pas une fixation chimique et sont sujets à de fortes lixiviations. La localisation du piégeage du chrome +3 n'est pas claire : pour Park<sup>164</sup> le chrome est incorporé dans les hydrates et particulièrement les C-S-H, à l'inverse pour Kindness *et al.*<sup>165</sup> il n'y a pas d'interaction entre le chrome et les C-S-H. Bonen et Sarkar<sup>166</sup> ont montré que seuls quelques métaux lourds sont présents dans la pâte et qu'il n'y a aucune réaction chimique entre les métaux et le gel de C-S-H. Quelques ions

<sup>163</sup> Willes, C.C. 'A review of solidification/stabilisation of hazardous wastes'. New York: Van Nostrand Reinhold, (1990). p.692.

<sup>164</sup> Park C. K. Cement and Concrete Research, 2000, vol. 30, p.429-435.

<sup>165</sup> Kindness A., Macias A., Glasser F. P. Immobilization of Chromium in Cement Matrices. Waste Management, 1994, Vol.14, n°1, p. 3-11.

<sup>166</sup> Bonen. D., Sarkar S. L. The present State of the Art of immobilization of Hazardous Heavy Metals in Cement Based Materials. In: M.W. Grutzeck, et S. L. Sarkar Eds. Engineering Foundation Conference Proceedings, Advances in Cement and Concrete, 1994, New York, U.S.A. p. 481-498.

métalliques peuvent interagir avec les C-S-H par une simple substitution isomorphe de surface des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , ils peuvent être remplacés plus tard par d'autres ions.

### **Portlandite**

La formation de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est également utile au piégeage : les ions calcium agissant comme catalyseurs de la réactions. Ils se combinent avec les métaux lourds de façon à faciliter leur intégration dans les hydrates du ciment. Dans le cas de l'anion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou des anions chlorure  $\text{Cl}^-$ , il y a formation de chromate de calcium ou de chlorure de calcium qui réagissent avec la phase alumino-calcique des ciments. En présence de cations (Pb, Cd), il y a formation d'hydroxydes faiblement soluble.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ <sup>167</sup>. Le cadmium est incorporé dans la formation de la portlandite en substituant le calcium et en créant l'hydroxyde double  $\text{CdCa}(\text{OH})_4$ .

### **Ettringite**

La formation d'ettringite est un élément très important du piégeage par les ciments. La structure de ce produit d'hydratation permet de nombreuses substitutions anioniques sans perturber la stabilité de la phase. Ainsi le remplacement des ions  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$  a été rapporté de même que l'échange des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  par les anions  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ <sup>168,169,170,171,172,173</sup>.

### **Monosulfate.**

Les phases AFm généralement ont un degré de substitution cationique similaire à celui des phases ettringite. Par contre leur capacité d'échange est plus importante que celles de phases AFt (1.5 de plus). Cette possibilité des phases hydrocalumites à incorporer des anions toxiques leur procure une grande importance vis à vis de l'immobilisation de polluants dans l'environnement. Par contre les études réalisées en ce sens i.e immobilisation de polluants par les phases AFm sont très peu nombreuses et très récentes<sup>172,173</sup>.

Cette discussion sur les interactions ciments-déchets peut également être menée d'un point de vue de la nature du polluant. Les métaux lourds (Cd, Cr, Pb, Cu, Zn ect.) se trouvent généralement dans les déchets faisant l'objet de procédés de stabilisation/solidification.

### **Cas du plomb :**

<sup>167</sup> Glasser. F.P. Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes. In: Proceeding of the 9<sup>th</sup> international Congress on the chemistry of Cement, 1992, New Delhi, India. Vol. II, p. 114-118.

<sup>168</sup> Omotoso, O.E., Ivey, D.G. and Mikula, R. Containment Mechanism of Trivalent chromium in Tricalcium silicate. Journal of Hazardous Material, 60, P. 1-28. 1998.

<sup>169</sup> M. Zhang, E. J. Reardon, Environ. Sci. Techno. 37 (2003) 2947.

<sup>170</sup> I. Baur, C.A. Johnson, Cem. Conc. Res. 33 (2003) 1741.

<sup>171</sup> J.R. Fitch, C.R.Cheeman, J. Hazard. Mater. A101 (2003) 239.

<sup>172</sup> M. Drabik, R.C.T. L. Slade, Inter. Sci. 12 (2004) 375.

<sup>173</sup> L. Raki, J.J. Beaudoin, L. Mitchell, Cem. Conc. Res. 34 (2004) 1717.

Le plomb se trouve généralement dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux industrielles et les résidus solides d'incinération des déchets<sup>174</sup> et de la métallurgie. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. L'addition de plomb au ciment a été étudiée. Il provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment<sup>175,176</sup>. Grâce à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  et un mélange  $\text{PbO-Pb(OH)}_2$ . Il peut aussi se combiner avec l'ion hydroxyde pour former un ion complexe  $\text{Pb(OH)}_3^-$ , et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que  $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb(OH)}_2$ <sup>177</sup>. Il est possible que le  $\text{Pb(II)}$  forme des ions complexes contenant jusqu'à six atomes de Pb, par exemple  $[\text{Pb}_6\text{O(OH)}_6]^{4+}$  à haute valeur de pH<sup>178</sup>. Dans l'environnement cimentier, ce cation peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfate. Pour la stabilisation du plomb, le contrôle du pH est encore plus important que pour la plupart des autres métaux. Un très faible taux de plomb est lixivié lorsque le pH est maintenu entre 8 et 10, mais une réduction substantielle de la lixiviation peut être atteinte jusqu'à des pH de 12.

### Cas de zinc :

Le zinc (degré d'oxydation +2) est présent particulièrement dans les gâteaux de filtration de traitement des eaux issues des procédés de galvanisation ainsi que dans les résidus d'incinération des déchets<sup>174</sup> et de la métallurgie.  $\text{ZnO}$  arrête grandement l'hydratation du ciment et  $\text{Zn}^{2+}$  retarde la formation de la Portlandite pendant le premier jour d'hydratation<sup>179</sup>. Il a été trouvé aussi que Zn est déposé préférentiellement à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélangés  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>178,180</sup>. Les hydroxydes complexes  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  et  $\text{Zn(OH)}_3^-$  sont présents dans la solution très basique, leurs charges empêchent l'adsorption sur la surface électro-négative de C-S-H à pH élevé.

### Cas du chrome :

Le chrome appartient au groupe VIB, il possède trois états de valence +2, +3, et +6, mais les deux derniers sont les plus communs. Les formes +2 et +3 sont basiques alors que la forme +6 est acide et permet la formation de chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et de bichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Le chrome sous forme hexavalente très soluble et toxique est présent dans de nombreux déchets (solution non prétraitées, résidus d'incinération, solvants pour le traitement du bois, sols

<sup>174</sup> Sollars, C. J., Perry, R. Cement Based Stabilization of Wastes: Practical and Theoretical Consideration, Journal of Institute of Water and Environmental Management, 1989, vol. 3, p. 125-134.

<sup>175</sup> Macphee, D.E., Glasser, F.P. Immobilization Science of Cement Systems, MRS Bulletin, 1993, March, p. 66-71.

<sup>176</sup> Fowler, G.D., Asavapist, S.. A study of the chemical effect of metal hydroxides upon cement hydration reactions, In: proceeding of the International Congress on Wastes Solidification-Stabilization processes Nancy, France, Edited by J.M. Cases and F. Thomas, Grenoble: Société Alpine de Publications, 1995, p. 40-45.

<sup>177</sup> Cartledge, F.K. Butler, L.G. Immobilisation Mechanisms in Solidification/Stabilisation of Cd and Pb salts using Portland Cement fixing Agents, Environ. Sci. Technol., 1990, Vol. 24, n° 6, p. 867-873.

<sup>178</sup> Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A. 'The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems'. Chemistry and Microstructure of solidified waste forms, Edited by R.D. Spense. Boca Raton, the USA: Lewis Publishers, 1992, p. 187-242

<sup>179</sup> Kakali, G., Tsvilllis, S., Tsialtas, A. Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition element oxides, Cement and Concrete Research, 1998, vol. 28, n°3, p. 335-340.

<sup>180</sup> Mollah M. Y. A., Hess, T. R., Rsai, Y. N. et al. an FTIR and XPS investigation of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based system Portland type V with zinc, Cement and Concrete Research. 1993, vol. 23, n°4, p. 773-784.

pollués, les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux<sup>174</sup> et de la tannerie<sup>181</sup> ...).

Le moyen le plus classique pour traiter  $\text{Cr}^{6+}$  est la réduction sous forme trivalente et précipitation sous forme hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  très peu soluble permettant une fixation aisée

Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de la prise de ciment. Au cours de l'hydratation du ciment,  $\text{Cr}^{3+}$  est oxydé en  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>159,176</sup>, le chrome est incorporé dans la matrice C-S-H<sup>178</sup>,  $\text{CrO}_4^{2-}$  se substitue à  $\text{SiO}_4^{4-}$  dans la structure de C-S-H,  $\text{Cr}^{3+}$  se substitue à  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ , pour former des chaînes Ca-Cr<sup>182</sup> ainsi que  $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>179</sup>. Dans le milieu alcalin les espèces suivantes apparaissent<sup>178,183</sup> :  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Le chrome est amphotère et présente une solubilité faible pour des pH de 9, avec une lixiviation plus importante à des pH plus forts. Cependant, des mesures réalisées sur des stabilisations par ciment indiquent que la lixiviation du  $\text{Cr}^{3+}$  n'augmente pas de façon marquée au-delà d'un pH de 12.

### **Cas du cadmium :**

Le cadmium est présent au seul degré d'oxydation +2. Il se trouve souvent dans les résidus de l'industrie de dépôt des métaux<sup>174</sup> sous forme de boues de cyanure de cadmium, d'hydroxydes et sous forme de solide  $\text{CdO}$ <sup>181</sup>. Au cours de l'hydratation du ciment, la formation de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  est possible<sup>175,184</sup>, Cd peut se déposer également à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélangés  $\text{CaCd}(\text{OH})_4$ <sup>178</sup>.

### **Cas de l'arsenic :**

Les composés de l'arsenic sont très toxiques. Ses états d'oxydation sont +3, +5 et -3. Il se trouve souvent dans des résidus de fabrication de pesticides, provenant de la préservation du bois et de la métallurgie<sup>181</sup>. La spéciation de l'arsenic, dans les ciments est peu connue car sa chimie est complexe (variation de l'état d'oxydation, espèces anioniques et cationiques, et composés inorganiques et organiques). Il est possible que l'arsenic puisse former un complexe de calcium-arsénite ( $\text{Ca-AsO}_3^{3-}$ ) et augmenter la prise du ciment<sup>184</sup>. Pour  $\text{As}_2\text{O}_3$  mélangé avec du ciment, des sels précipités comme des arsénites ou arséniates de calcium et fer(II) ont été identifiés<sup>175</sup>. Il est également possible que l'arséniate se substitue partiellement au sulfate de l'ettringite<sup>185</sup>.

### **Autres métaux :**

<sup>181</sup> Conner, J.R. 'Chemical fixation and solidification of hazardous wastes'. New York : Van Nostrand Reinhold, 1990. p. 692.

<sup>182</sup> Ivey, D.G. et al. electron microscopy of heavy metal waste in cement matrices, Journal of Materials Science, 1990, vol. 25, p. 5055-5062.

<sup>183</sup> Pourbaix, M. Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars & cie, 1963, p. 644.

<sup>184</sup> Gress, D.L. and El-korchi, T. Micro structural characterisation of cement-solidified heavy metal wastes. Chemistry and Microstructure of solidified waste forms, edited by R.D. Spence, Boca Raton: The USA: Lewis Publishers, 1992, p. 169-185.

<sup>185</sup> Kumarathasan, P and McCarthy, G.J. 'Oxyanion substitution ettringite: Synthesis and Characterisation and their potential role in immobilisation of As, B, Cr, Se and V'. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990, Vol.178, p. 83-103.

D'autres métaux présentant un potentiel polluant pour l'environnement se trouvent moins fréquemment dans les structures solidifiées/stabilisées, comme par exemple :

- Le cuivre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se forment durant l'hydratation<sup>179</sup>.
- Le mercure, la forme cristalline de  $\text{HgO}$  est ainsi observée<sup>178</sup>.
- Le baryum se trouve sous forme de  $\text{BaSO}_4$ <sup>178, 175</sup>.
- L'uranium en milieu alcalin (ciment) se trouve sous forme de  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaUO}_4$ <sup>175</sup>.
- Le vanadium se trouve sous forme de  $\text{Ca}_2\text{VO}_7$  et  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>179</sup>.
- Le zirconium se trouve sous forme de  $\text{CaZrO}_3$ <sup>179</sup>.
- Le titane se trouve sous forme de  $\text{Ca}_3\text{Fe}_3\text{TiO}_8$ <sup>179</sup>.

### **Cas des anions :**

Certains anions peuvent également présenter un caractère polluant pour l'environnement :

les oxoanions comme  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , et  $\text{VO}_4^{3-}$  peuvent se substituer à l'ion sulfate présent dans la structure de AFt et AFm ou l'hydrocalumite<sup>185</sup>.

## Chapitre II :

**Etude Structurale et comportement thermique  
des phases  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{X}^{n-}{}_{1/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}]$  avec  $\text{X}^{n-}$  :  
 $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .**

## Chapitre II :

**Etude Structurale et comportement thermique  
des phases  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{X}^{n-}{}_{1/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}]$  avec  $\text{X}^{n-}$  :  
 $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .**

---

**TABLE DES MATIERES**

I.	Introduction .....	47
II.	Synthèses.....	48
III.	Caractérisation Structurale .....	51
III.1.	Analyse Chimique .....	51
III.2.	Microscopie électronique à balayage. ....	52
III.3.	Diffraction des rayons X .....	53
III.3.1.	Etude structurale de la phase $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]\text{cop}$ .....	54
III.3.2.	Comparaison de l'intercalation des oxoanions dans les phases hydrotalcite et hydrocalumite.....	59
III.4.	Infra-Rouge.....	61
IV.	Etude du Comportement thermique.....	64
V.	Conclusion.....	70

# Etude Structurale et comportement thermique des phases $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{X}^{n-} \cdot y \text{H}_2\text{O}]$ avec $\text{X}^{n-}$ : $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ .

## I. Introduction

Utilisés dans le processus de stabilisation des déchets les composés ettringite et hydrocalumite ont suscité beaucoup d'attention ces dernières années<sup>1,2,3,4,5,6</sup>. Ces minéraux sont des réservoirs potentiels pour le confinement des métaux lourds. Ainsi, ils ont été identifiés comme étant des précipités secondaires lors de l'opération de stabilisation des métaux toxiques tel que le chrome<sup>7,8,9,10,11,12,13</sup>.

La structure cristalline de l'ettringite permet de nombreuses substitutions anioniques et plusieurs études ont été réalisées sur la capacité de fixation des métaux lourds<sup>14,15,16,17</sup> par les phases AFt. Il a été ainsi montré que les cations trivalents tels que  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  peuvent se substituer à l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , et que les cations divalents :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , et  $\text{Ni}^{2+}$  peuvent remplacer l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Même les anions sulfate peuvent être remplacés par des anions carbonate, nitrate et chromate. Par contre, peu d'études ont été menées par rapport à la fixation des métaux lourds par les phases AFm.

Dans ce chapitre nous avons examiné l'intercalation des oxoanions  $\text{X}^{n-} = \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  et  $\text{SiO}_3^{2-}$  dans la phase hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{X}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ .

<sup>1</sup> H.F.W. Taylor Cement Chemistry, Academic Press, London, 1990.

<sup>2</sup> C. D. Palmer, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 4185. (c) M. Drabik, R.C.T. Slade, Inter. Sci. 12 (2004) 375

<sup>3</sup> M. Drabik, R.C.T. Slade, Inter. Sci. 12 (2004) 375. (c) L. Raki, J.J. Beaudoin, L. Mitchell, Cem. Conc. Res. 34 (2004) 1717.

<sup>4</sup> F.P. Glasser, J. Hazard. Mater. 52 (1997) 151. (e) C. Palmer, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 4185.

<sup>5</sup> R. Perkins, C.D. Palmer, Cem. Conc. Res. 31 (2001) 983. (g) M. Zhang, E.J. Reardon, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 2947.

<sup>6</sup> I. Baur, C. A Johnson, Cem. Conc. Res. 33 (2003) 1741. (i) J.R. Fitch, C.R. Cheeseman, J. Hazard. Mater. A101 (2003) 239.

<sup>7</sup> R. Segni, L. Vieille, F. Leroux, C. Taviot-Guého, accepté dans J. Phys. Chem. Solids.

<sup>8</sup> Omotoso, O.E., Ivey, D.G. and Mikula, R. Containment Mechanism of Trivalent Chromium in Tricalcium silicate. Journal of Hazardous Material, 60, P. 1-28. 1998.

<sup>9</sup> M. Zhang, E. J. Reardon, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 2947.

<sup>10</sup> I. Baur, C.A. Johnson, Cem. Conc. Res. 33 (2003) 1741.

<sup>11</sup> J.R. Fitch, C.R. Cheeman, J. Hazard. Mater. A101 (2003) 239.

<sup>12</sup> M. Drabik, R.C.T. L. Slade, Inter. Sci. 12 (2004) 375.

<sup>13</sup> L. Raki, J.J. Beaudoin, L. Mitchell, Cem. Conc. Res. 34 (2004) 1717.

<sup>14</sup> Pollmann H. Capability of Cementations Materials in the Immobilization Process of Hazardous Waste Materials. In: Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy. March 1993, Dallas, U.S.A., pp. 108-126.

<sup>15</sup> Mc Carthy G., Hasset D., Bender J. Synthesis, Crystal Chemistry and Stability of Ettringite, a Material with Potential Applications in Hazardous Waste Immobilization. Material Research Society, 1992, vol. 245, pp. 129-140.

<sup>16</sup> Bonen D., Sarkar S. L. The present State of the Art of Immobilization of Hazardous Heavy Metals in Cement Based Materials. In: M.W. Grutzeck, et S.L. Sarkar Eds. Engineering Foundation Conference Proceedings, Advances in Cement and Concrete, 1994, New York, U.S.A. pp.481-498.

<sup>17</sup> Bensted J. A Discussion of the Paper 'The effects of several Heavy Metals Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite' by Tashiro et Akama. Cement and Concrete Research, 1980, vol.10, n°1, pp. 119-120.

Les résultats obtenus apportent des données supplémentaires sur le comportement du chrome, du vanadium dans les ciments de même que sur l'incorporation des anions silicate par d'autres systèmes que les phases C-S-H.

## II. Synthèses

Les conditions de synthèse appliquées dites de chimie douce se rapprochent aux conditions de pH et de température rencontrées dans les ciments avec un pH très basique  $11,5 \pm 0,1$  (le pH dans le ciment est entre 13 et 13,5) et une température entre l'ambiante et  $65^\circ\text{C}$ .

Deux méthodes de synthèse ont été appliquées :

- synthèse par échange pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$ ,  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$  à partir des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$  dites phases précurseurs
- et synthèse par coprécipitation pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ .

En pratique, pour la synthèse par coprécipitation nous rajoutons à vitesse contrôlée 20 mL d'une solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.66 M) et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.33 M) à 250 mL d'eau dans le cas des composés précurseurs, ou 250 mL d'une solution de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0.30 M) dans le cas du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ . Le pH est maintenu constant à  $11,5 \pm 0,1$  par l'addition simultanée de soude NaOH (2M). La synthèse a été effectuée à température ambiante, sous agitation et sous atmosphère inerte (azote) pour éviter une contamination par les anions carbonate. Après l'addition complète des sels métalliques, la suspension est maintenue pendant 24h sous agitation à  $65^\circ\text{C}$  correspondant à l'étape de mûrissement. Le produit récupéré est centrifugé, lavé deux fois avec de l'eau décarbonatée, puis séché sous vide dynamique à température ambiante.

Pour l'échange, les conditions sont les suivantes: 0.10g du précurseur  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  ou  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$  mis en suspension dans 50 mL d'une solution aqueuse contenant 0.217g de  $\text{NaVO}_3$  ( $121.93\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ou 1.38g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $194.20\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ou 3.80g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $284.19\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24h sous azote à température ambiante pour les composés  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$ . Dans le cas de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$  l'échange est réalisé à reflux à  $80^\circ\text{C}$ . Pour l'ensemble des phases le pH est fixé à  $11,5 \pm 0,1$ .

La chimie en solution des anions chromate, vanadate et silicate est bien connue. La distribution des anions dépend généralement de la concentration et du pH du milieu. Les réactions d'échange avec les oxo-anions du vanadium sont particulièrement délicates à réaliser compte tenu des nombreuses espèces qui peuvent exister et un contrôle rigoureux du pH est indispensable. Sur la figure 1, est représenté le diagramme de distribution des espèces vanadate en fonction du pH et de la concentration. Il est important de noter que les lignes de démarcations entre les différents zones peuvent être influencées par plusieurs facteurs, tels que des variations de la force ionique, la nature du contre-ion et des fluctuations de la température. Aussi, de façon à éviter toute ambiguïté sur la nature de l'espèce en solution, nous avons choisi de nous placer à des concentrations et des valeurs de pH telles que l'on se trouve relativement éloigné de ces frontières. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  sont les espèces majeure à  $\text{pH} > 9$  et l'acidification entraîne la formation de  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  dans un intervalle de pH compris entre 6-8, et la formation de  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  pour un pH compris entre 4-6.

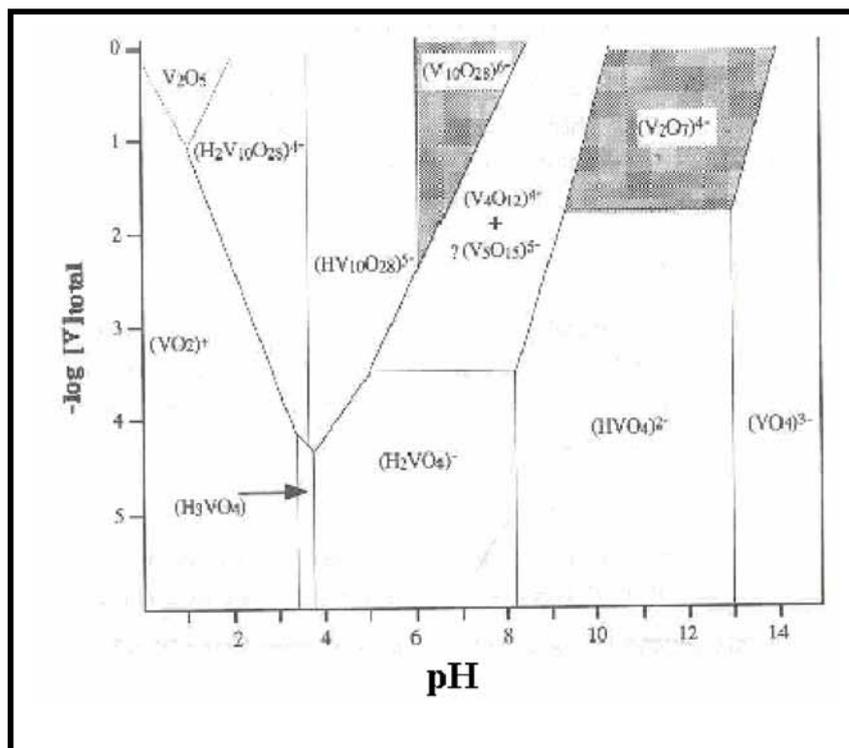
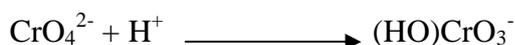


Figure 1. Domaines d'existence des espèces vanadiques en solution aqueuse à 25°C<sup>18</sup>.

Les anions chromate sont stables uniquement à des pH élevés supérieurs à 8 (figure 2). Lorsque le pH décroît, il y a protonation et dimérisation selon les réactions suivantes<sup>19,20</sup> :



A des pH compris entre 2 et 6, nous avons donc l'existence de l'espèce  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . La polymérisation de l'ion dichromate se limite apparemment à la formation de tri- et de tétrachromates ( $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  et  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ) qui cristallisent en sels de métaux alcalins à partir de solutions très acides. Ces anions, de même que l'ion dichromate, sont formés par des tétraèdres  $\text{CrO}_4$  reliés par un sommet, donnant des angles Cr-O-Cr très proches de 120°.

<sup>18</sup> M. Pourbaix and Coll., Atlas d'Equilibre Electrochimique, Gauthier-Villars & Cie (Paris) 1963.

<sup>19</sup> Huheey J.E., Inorganic Chemistry, Third edition, Harper Collins Publishers (1983)

<sup>20</sup> Greenwood N. N. and Earnshaw A. Chemistry of the elements, Pergamon Press (1984).

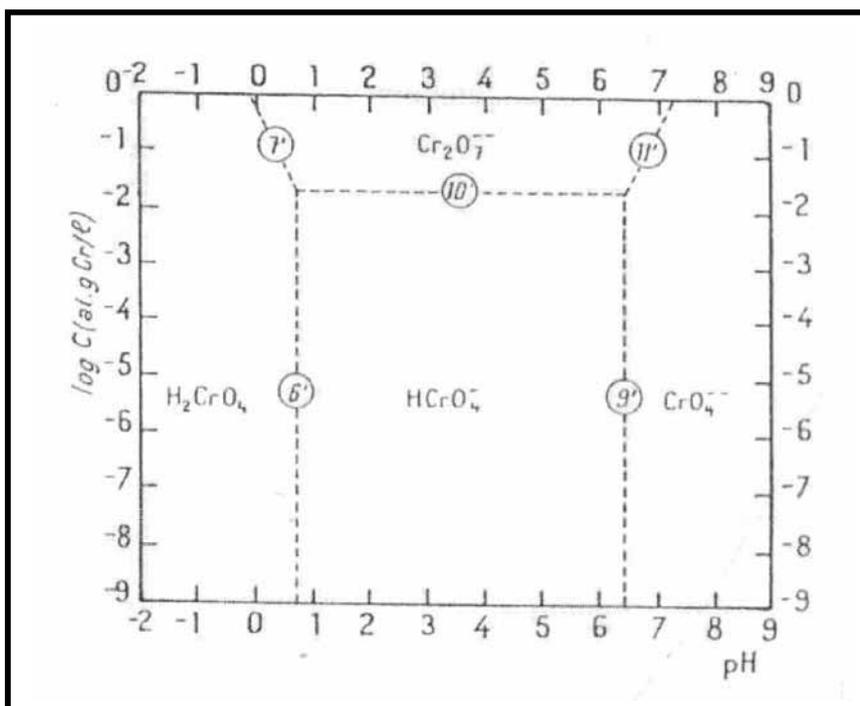


Figure 2. Domaines d'existence des espèces chromate en solution aqueuse à 25°C<sup>18</sup>.

D'après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau (figure 4) la solution préparée à partir de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  contient les entités  $\text{HSiO}_3^-$  et  $\text{SiO}_3^{2-}$  qui sont en équilibre selon l'équation suivante :  $\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$ . Les anions  $\text{SiO}_3^{2-}$  dits metasilicates sont en réalité constitués de chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  représentées sur la figure 3.

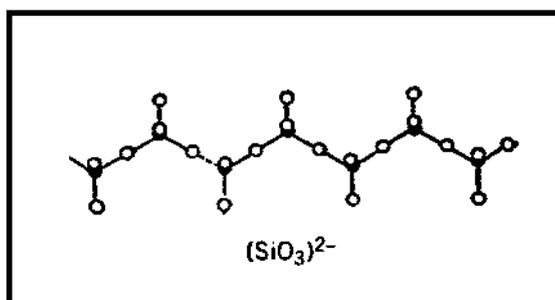


Figure 3. La structure des entités  $\text{SiO}_3^{2-}$

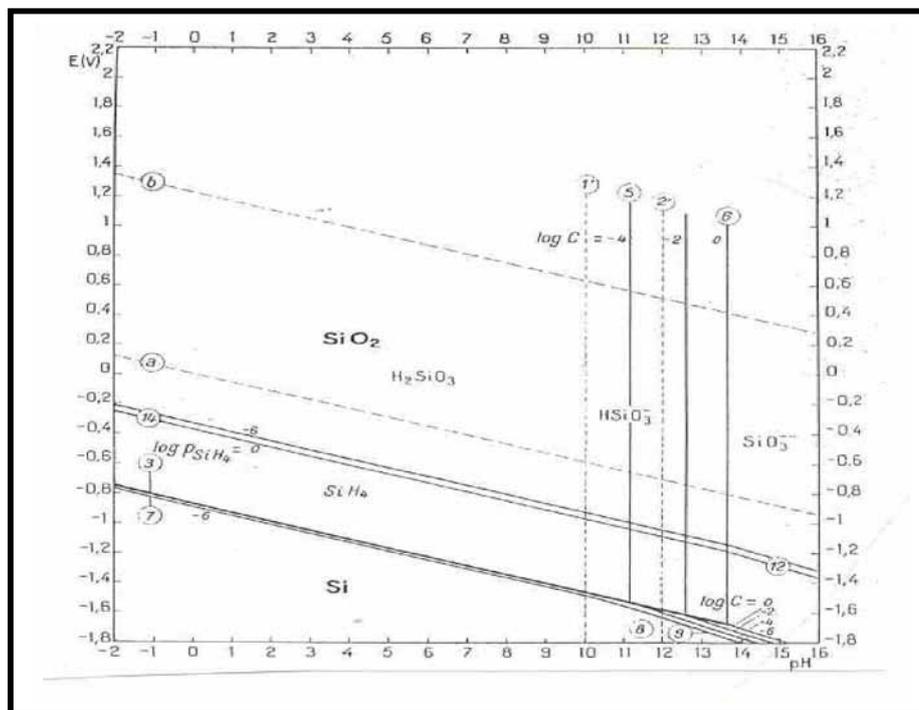


Figure 4. Diagramme d'équilibre tension-pH du système silicium-eau, à 25°C<sup>18</sup>.

### III. Caractérisation Structurale

#### III.1. Analyse Chimique

Les analyses chimiques ont été réalisées au Service Centrale d'Analyses du CNRS à Vernaison en utilisant la technique ICP/AES (Inductive Conduction Plasma/Atomic Emission Spectroscopy). Les compositions chimiques des différentes phases sont données dans le tableau 1.

Echantillon	Ca/Al	Al/X <sup>n-</sup>	n .H <sub>2</sub> O
Ca <sub>2</sub> Al-V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> exch	2.08	0.24	2.94
Ca <sub>2</sub> Al-CrO <sub>4</sub> exch	2.31	0.54	3.53
Ca <sub>2</sub> Al-CrO <sub>4</sub> cop	1.97	0.66	2.97
Ca <sub>2</sub> Al-SiO <sub>3</sub> exch	1.95	0.27	2.26

Tableau 1. Résultats des analyses chimiques des phases [Ca<sub>2</sub>-Al-oxoanions].

Pour l'ensemble des phases préparées, nous constatons que les valeurs des rapports Ca/Al et Al/ X<sup>n-</sup> (tableau 1) sont très proches des valeurs attendues déterminées à partir des conditions de synthèse et en accord avec la formulation générale de ces phases et la présence des oxoanions suivants : CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> et SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Les teneurs en eau sont très semblables dans toutes les phases synthétisées. Il faut rappeler que nous avons essayé d'incorporer ces trois oxoanions en utilisant les deux méthodes de synthèse, par coprécipitation et par réaction d'échange. Finalement, seule la

phase chromate a été obtenue par les deux méthodes de synthèse, tandis que les phases vanadate et silicate sont obtenues uniquement par réaction d'échange à partir de  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  pour les anions vanadate et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$  pour les anions silicate. Un chauffage modéré ( $80^\circ\text{C}$ ) est d'autre part nécessaire pour l'intercalation des anions silicate.

### III.2. Microscopie électronique à balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-oxoanions}]$  sont présentés sur la figure 5. Dans tous les cas, nous observons des plaquettes hexagonales en accord avec la structure cristallographique ; la taille des cristallites et l'état de cristallinité varient en fonction du mode de synthèse et de la nature de l'anion. En moyenne, on observe des plaquettes de l'ordre de quelques micro mètre de diamètre et une centaine de nanomètre d'épaisseur.

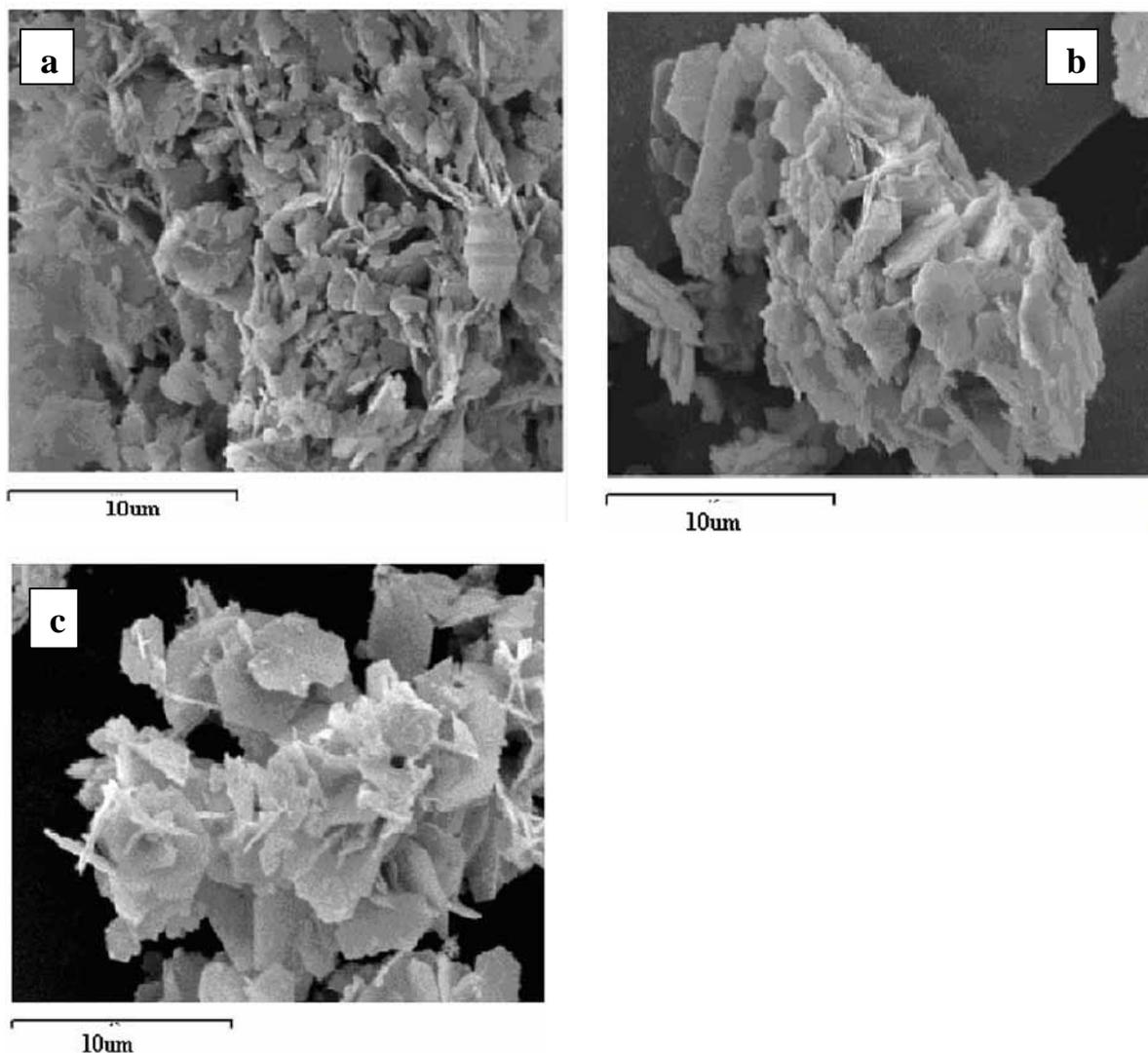


Figure 5. Clichés MEB des phases, (a)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ , (b)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$  et (c)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$ .

### III.3. Diffraction des rayons X

Les diagrammes des phases précurseurs  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$  (figure 6) indiquent des produits bien cristallisés avec une structure hexagonale, de symétrie  $R\text{-}\bar{3}$  pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$ <sup>21</sup> avec les paramètres de maille suivants :  $a = 5.73 \text{ \AA}$  et  $c = 23.34 \text{ \AA}$  et  $P\text{-}3c1$  pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-NO}_3]$ <sup>22</sup> avec les paramètres de maille suivants  $a = 5.73 \text{ \AA}$  et  $c = 17.164 \text{ \AA}$ . Les raies d'indice (00l) intenses à bas  $\theta$  renseignent sur la distance interlamellaire et permettent de calculer le paramètre  $c$  ( $c = 3 \cdot d_{003}$ ) ; la raie d'indice (110) située à  $31^\circ$  en  $2\theta$  renseigne sur la distance intermétallique  $\text{M}^{3+}\text{-M}^{3+}$  au sein des feuillets hydroxydes et permet de calculer de manière approximative le paramètre de maille  $a$  ( $a = 2 d_{110}$ ).

On constate que le processus d'échange entraîne une diminution de la cristallinité par rapport aux phases précurseurs avec un élargissement notable des raies de diffraction et une diminution du rapport signal/bruit.

Pour l'ensemble des phases les distances interlamellaires ( $d_{003}$ ), intermétallique ( $d_{110}$ ) sont données dans le tableau 2.

Pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ , l'information structurale est très limitée et le calcul des paramètres de maille a été réalisé à partir des raies (003) et (110) uniquement. L'augmentation de la distance interlamellaire  $d_{003}$  pour  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$   $7.78 \text{ \AA}$ ,  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]$   $7.90 \text{ \AA}$ ,  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$   $10.08 \text{ \AA}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]$   $10.93 \text{ \AA}$  marquée par le déplacement de la première raie vers les bas  $\theta$  confirme l'intercalation des anions  $\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_4$  et  $\text{SiO}_3$ .

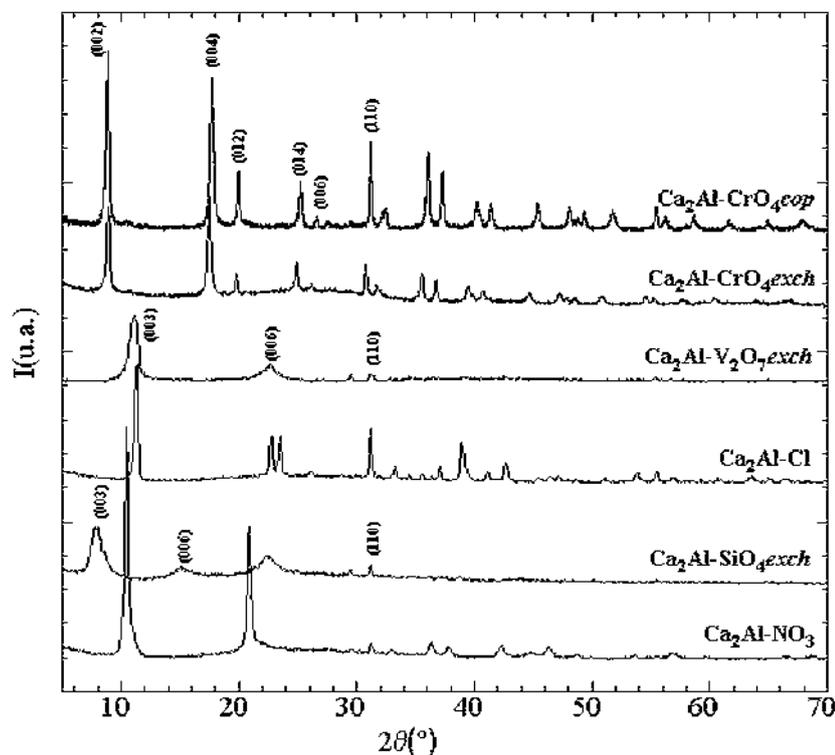
Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$  obtenue à la fois par échange et par coprécipitation les deux diagrammes X correspondant sont très semblables. La qualité des données de diffraction X de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$  nous a permis de préciser le groupe d'espace  $P\text{-}\bar{3}$  et d'affiner les paramètres de maille par affinement de profil des raies :  $a = 5.7507(3) \text{ \AA}$  et  $c = 20.164 \text{ \AA}$  (figure 7). Ce groupe d'espace est la conséquence d'un ordre particulier des entités chromate dans le domaine interlamellaire qui sera discuté par la suite. M. François et *al.* proposent le même groupe d'espace<sup>23</sup> mais avec des paramètres de maille différents ( $a = 5.750(1) \text{ \AA}$  et  $c = 19.420(1) \text{ \AA}$ ) pour le même composé mais obtenu par synthèse hydrothermale.

Il convient de noter que ces oxoanions ont pour la plupart déjà été intercalés dans les phases de type hydrotalcite. Aussi, il est intéressant d'examiner les différences qui peuvent exister entre les phases hydrocalumite et les phases hydrotalcite intercalées par ces entités anioniques.

<sup>21</sup> I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.P. Besse, J. Solid State Chem. 167 (2002) 137.

<sup>22</sup> G. Renaudin, M. François, Acta. Cryst. C55 (1999) 835.

<sup>23</sup> J.Ph. Rapin., Thèse d'Université Henri Poincaré, Nancy I. 2001.

Figure 6. Diagrammes X des phases [Ca<sub>2</sub>-Al-oxoanions].

Composé	Distance intermétallique (Å)	Distance interlamellaire (Å)	Variation de la distance interlamellaire (Å)
[Ca <sub>2</sub> -Al-Cl]	<b>2.865</b>	<b>7.780</b>	
[Ca <sub>2</sub> -Al-V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	2.880	7.900	+ <b>0.120</b>
[Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> ]	2.875	10.08	+ <b>2.300</b>
[Ca <sub>2</sub> -Al-NO <sub>3</sub> ]	<b>2.865</b>	<b>8.582</b>	
[Ca <sub>2</sub> -Al-SiO <sub>3</sub> ]	2.871	10.930	+ <b>2.348</b>

Tableau 2. Paramètres de maille des phases [Ca<sub>2</sub>-Al-oxoanions]

### III.3.1. Etude structurale de la phase [Ca<sub>2</sub>-Al-CrO<sub>4</sub>]cop

Un affinement structural par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase [Ca<sub>2</sub>-Al-CrO<sub>4</sub>]cop a été tenté.

Cependant, l'affinement a été obtenu avec des facteurs d'accord élevés (figure 8). Les informations structurales sont donc approximatives, néanmoins elles nous permettent de proposer un modèle structural.

Pour faciliter l'affinement les distances et angles des groupements CrO<sub>4</sub> ont dans un premier temps été fixés à 1.68 Å et 109° respectivement. D'autre part l'anion CrO<sub>4</sub> est repéré par une seule position, le centre du groupement, qui dans le cas présent correspond aux

coordonnées de l'atome de Cr (Rigid Body Group Method) et seules ces coordonnées sont affinées.

Les positions des atomes des groupements chromate et des atomes d'oxygène des molécules d'eau ont été déterminées à partir de la Fourier différence.

Les facteurs de déplacement atomique ont été fixés à des valeurs couramment rapportées dans la littérature pour ce type de composé.

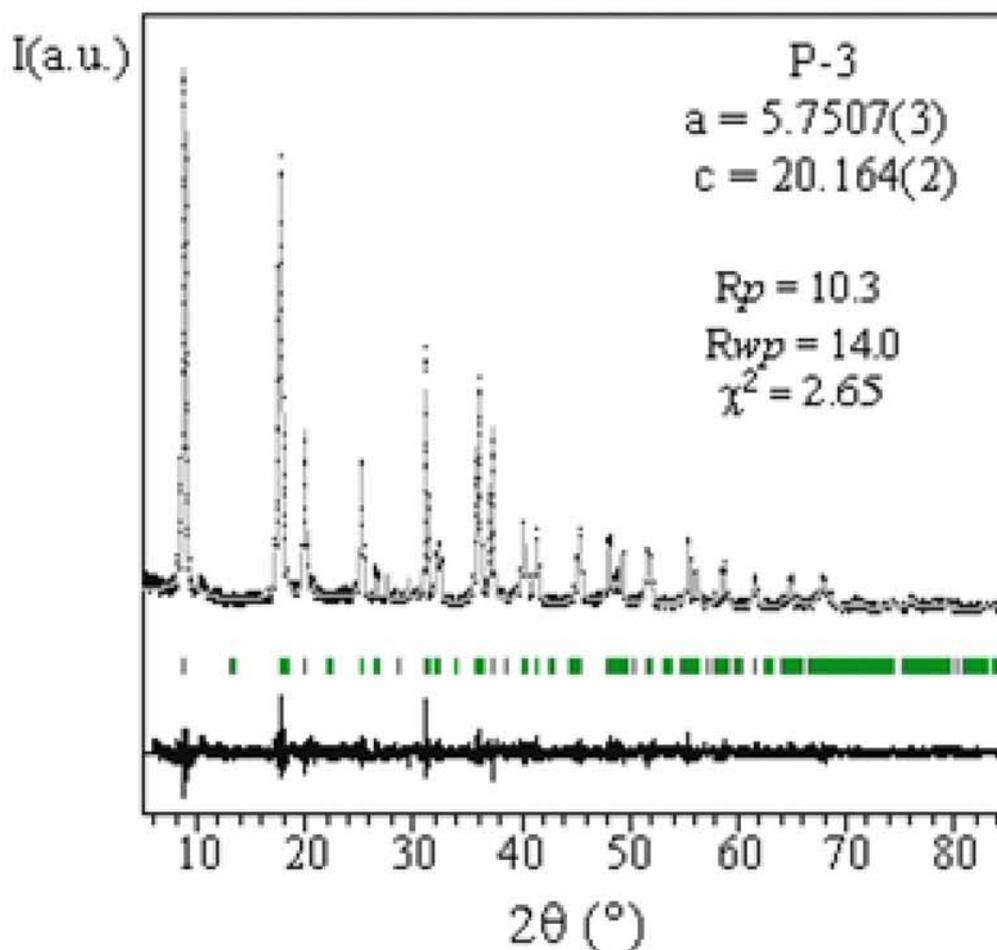
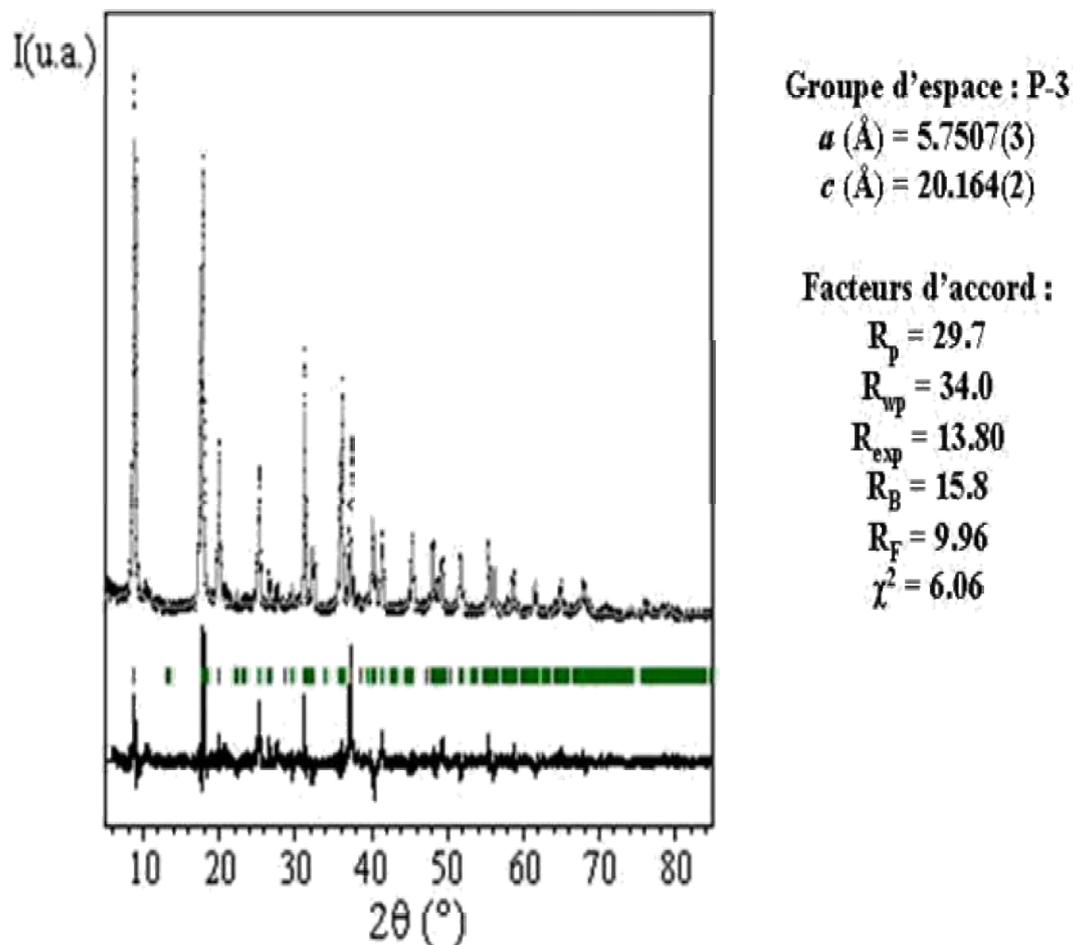


Figure 7. Affinement des paramètres de maille (Full pattern Matching) de la phase  $[\text{Ca}_2(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  dans le groupe d'espace  $P-3$  : données expérimentales (croix), calculées (ligne), réflexions de Bragg (trait) et le profil différence.

Figure 8. Affinement structurale par la méthode de Rietveld de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ .

Atome	site	occupation	x	y	z	Biso(Å) <sup>2</sup>
Ca <sub>A</sub>	2d	1	2/3	1/3	0.5363(5)	2
Ca <sub>B</sub>	2d	1	2/3	1/3	0.0419(5)	2
Al <sub>A</sub>	1b	1	0	0	1/2	2
Al <sub>B</sub>	1a	1	0	0	0	2
O(OH <sub>A</sub> )	6g	1	0.749(1)	0.732(2)	0.447(1)	2
O(OH <sub>B</sub> )	6g	1	0.051(1)	0.760(2)	0.054(1)	2
O(H <sub>2</sub> O <sub>L1</sub> )	2c	1	0	0	0.269(2)	6
O(H <sub>2</sub> O <sub>L2</sub> )	6g	1/3	0.72(4)	0.437(9)	0.273(3)	6
O(H <sub>2</sub> O <sub>A</sub> )	2d	1/2	1/3	2/3	0.318(1)	6
O(H <sub>2</sub> O <sub>B</sub> )	2d	1	2/3	1/3	0.181(2)	10
Cr	2d	1/2	1/2	2/3	0.2341(1)	6
O <sub>1</sub> (Cr)	2d	1/2	1/2	2/3	0.318	6
O <sub>2</sub> (Cr)	6g	1/2	1/2	0.894	0.227	6

Tableau 3. Positions atomiques pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$

Cr-O <sub>1</sub>	1.6872(2) Å
Cr-O <sub>2</sub>	1.6872(1) (x3) Å
Al <sub>A</sub> -O(OH <sub>A</sub> )	1.84(1) (x6) Å
Al <sub>B</sub> -O(OH <sub>B</sub> )	1.90(1) (x6) Å
Ca <sub>A</sub> -O(OH <sub>A</sub> )	2.77(2) (x3) Å
	2.25(1) (x3) Å
Ca <sub>A</sub> -O(Cr)	2.94(1) Å
Ca <sub>A</sub> -O(H <sub>2</sub> O <sub>A</sub> )	2.80(3) Å
Ca <sub>B</sub> -O <sub>B</sub> (OH) <sub>B</sub>	2.36(1) (x3) Å
Ca <sub>B</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>B</sub>	2.75(2) (x3) Å
H <sub>2</sub> O <sub>L1</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>L2</sub>	2.80(3) (x3) Å

**Tableau 4. Principales distances déterminées à partir de l'affinement structural pour la phase [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>0.5CrO<sub>4</sub>. 3.5H<sub>2</sub>O]**

### III.3.1.a. Description structurale.

La maille peut être décrite par l'empilement le long de l'axe  $\vec{c}$  de deux types de feuillets notés A et B, décalés de  $a/2$  l'un par rapport à l'autre, au lieu de  $a/3$  dans le mode de réseau R ; la conséquence est un doublement du nombre de positions atomiques affectées de l'indice A pour le feuillet A et de l'indice B pour le feuillet B.

Les atomes de Ca possèdent une coordinance 6+1. Dans le cas du feuillet A, cette septième coordinance est réalisée soit par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau soit par un atome d'oxygène du groupement chromate. En raison d'un désordre statistique et dynamique important, il n'a pas été possible de distinguer la position des molécules d'eau de celle des groupements chromate (pour le feuillet A). La distance Ca<sub>A</sub>-O<sub>1</sub>(Cr)/O(H<sub>2</sub>O<sub>A</sub>) obtenue 2.94(1) Å indique que l'atome de Ca est presque lié aux anions chromate ce qui laisse penser à un phénomène de greffage (figure 9).

En conclusion la structure est décrite comme l'empilement de deux types de feuillets, un chargé négativement [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.CrO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> et l'autre chargé positivement [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, plus quatre molécules d'eau libres dans l'espace interlamellaire.

Cette structure rappelle celle observée par Renaudin et *al.* dans le cas de la phase monocarboaluminate<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> G. Renaudin, M. François, O. Evrard, Cem. Concr. Res. 29(1999) 63.

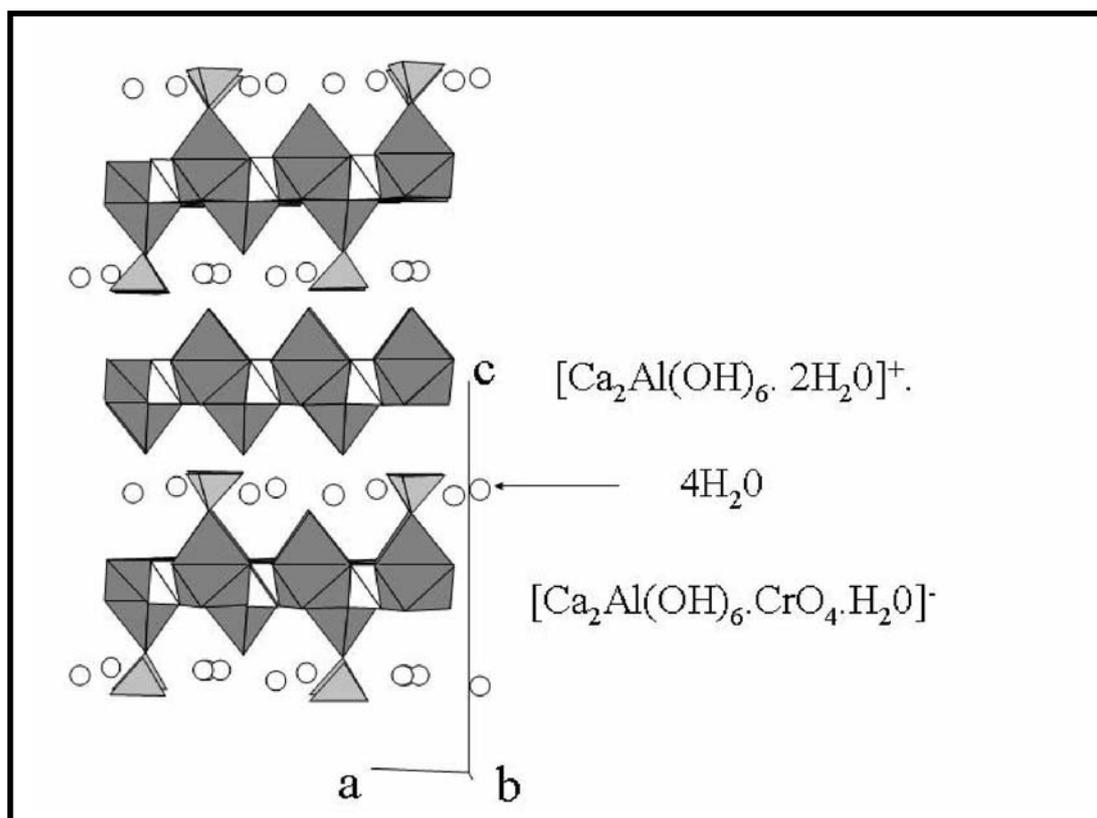


Figure 9. Modèle structural de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ . Le modèle est présenté d'une façon ordonnée, avec la position de la septième coordination des atomes de Ca occupées statistiquement une fois par la molécule d'eau et une autre par l'atome d'oxygène.

Ce greffage s'il existe doit mettre fin aux propriétés d'échange du matériaux. Pour le vérifier nous avons tenté l'échange des anions chromate par les anions chlorure en plaçant 0.05g de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  dans 50mL d'une solution de KCl 0.062M en excès de 10 fois par rapport à la capacité d'échange. Le diffractogramme X du produit récupéré au bout de 24 h d'échange est présenté sur la figure 10. Nous observons la présence des deux phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ . Un échange (partiel) des anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  par les anions  $\text{Cl}^-$  a donc lieu mais il est difficile d'extraire une information quantitative de cette analyse par diffraction des rayons X, le signal étant fonction de l'état de cristallinité des phases. La phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  mieux organisée que la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  présente des pics fins et intenses. La présence de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{CrO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  au bout de 24h d'échange peut également être interprétée par l'existence d'interaction forte entre les anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  et le feuillet hydroxyde, rendant donc l'échange avec les anions  $\text{Cl}^-$  pas très favorable.

Rappelons que le remplacement irréversible de la molécule d'eau liée au Ca par un anion interlamellaire sous l'effet d'un traitement thermique modéré a déjà été rapporté dans la littérature pour des anions oxygénés comme les anions nitrate et carbonate<sup>24,25</sup> mais également dans le cas des anions chlorure<sup>26</sup>.

<sup>25</sup> G. Renaudin, J.P. Rapin, B. Humbert, M. François, Cem. Concr. Res. 30(2000)307

<sup>26</sup> L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J.P. Besse, C. Taviot-Guého, Chem. Mater. 15 (2003) 4361

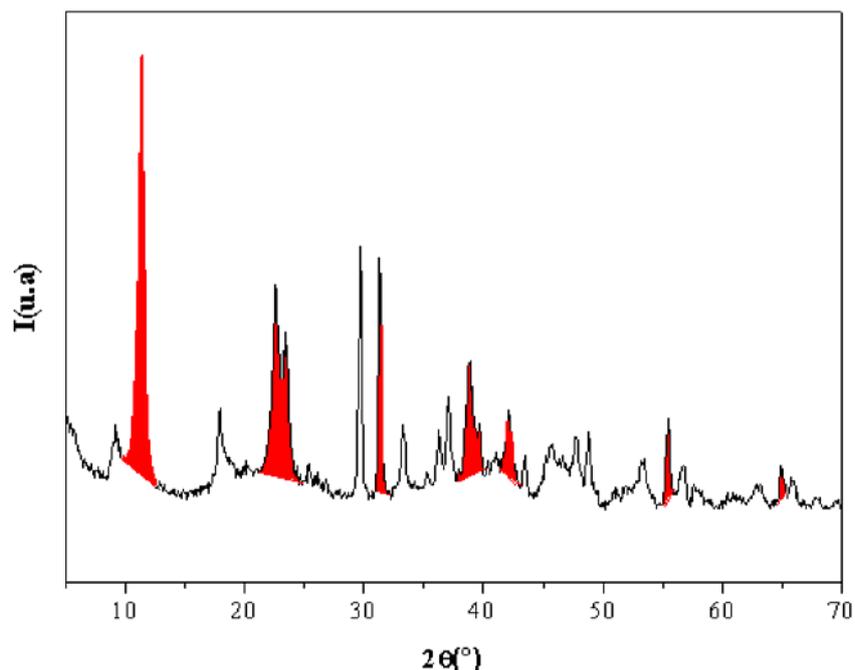


Figure 10. Diagramme X du produit d'échange obtenu après 24h d'agitation de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$  dans une solution de NaCl : la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Cl}]$  (en ombrée), et la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$  (non colorée)

### III.3.2. Comparaison de l'intercalation des oxoanions dans les phases hydrotalcite et hydrocalumite.

La courte distance interlamellaire observée pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$   $d_{003} = 7.90 \text{ \AA}$  n'est pas compatible avec l'intercalation d'espèces  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  libres i.e. en interaction par liaison hydrogène avec le feuillet hydroxylé. La valeur ici est légèrement supérieure à celle rapportée par Depège et *al.* pour la phase  $[\text{Cu}_2\text{-Cr-V}_2\text{O}_7]^{27,28,29}$  à pH 10.0 soit  $7.62 \text{ \AA}$ . Comme ces auteurs, nous pouvons supposer que cette faible distance interlamellaire est due à un phénomène de greffage des espèces  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  aux feuillets hydroxylés, semblable à celui rapporté pour les anions sulfate et chromate dans les phases hydrotalcite et observé lors du séchage ou sous l'effet d'un traitement thermique modéré ( $100\text{-}150^\circ\text{C}$ )<sup>30,31,32,33</sup>.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la phase chromate a été obtenue à la fois par coprécipitation et par réaction d'échange. Dans les deux cas, la distance interlamellaire pour les deux phases est égale à  $10.02 \text{ \AA}$ . Cette valeur est supérieure à celles rapportées dans le système hydrotalcite, pour  $[\text{Ni-Al-CrO}_4]$ ,  $[\text{Zn-Al-CrO}_4]$ ,  $[\text{Mg-Al-CrO}_4]$  et  $[\text{Cu}_2\text{-Cr-CrO}_4]$  (figure 11)<sup>30,34</sup> comprises entre  $8.08$  et  $9.03 \text{ \AA}$ . L'aptitude des phases hydrotalcite intercalées par les anions chromate à incorporer un nombre variable de molécule d'eau a été démontrée et

<sup>27</sup> C. Depège, L. Bigey, C. Forano, A. de Roy, J.P. Besse, J. Solid State Chem. 126 (1996) 314.

<sup>28</sup> M. Ménétrier, K.S. Han, L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas, Inorg. Chem., 36 (1997) 2441.

<sup>29</sup> C. Barriga, W. Jones, P. Mallet, V. Rives, M.A. Ulibarri, Inorg. Chem. 37 (1998) 1812.

<sup>30</sup> C. Depège, C. Forano, A. de Roy, J.P. Besse, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244 (1994) 161.

<sup>31</sup> F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. de Roy, J.P. Besse, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1999) 3831.

<sup>32</sup> M. Khaldi, A. de Roy, M. Chaouch, JP Besse, J. Solide State Chem. 130 (1997) 66.

<sup>33</sup> C. Forano, A. de Roy, C. Depège, M. Khaldi, F. Z. El Metoui, and J.P. Besse, Am. Chem. Soc. 40, 317 (1995)

<sup>34</sup> François Malherbe, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1997)

une grande variation de la distance interlamellaire est ainsi constatée en relation avec les conditions de séchage et de stockage de ces phases.

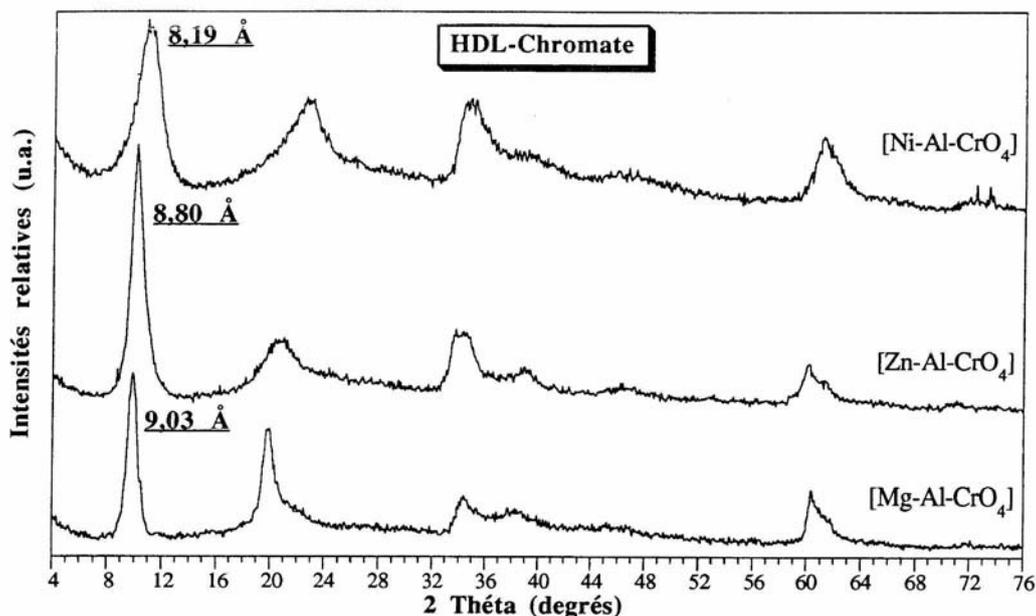


Figure 11. Diagrammes X des phases  $[M\text{-Al-CrO}_4]$  avec  $M = \text{Mg, Zn et Ni}^{34}$ .

Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ , la distance interlamellaire  $d$  observée est de 10.93 Å ; cette valeur est inférieure aux valeurs rapportées dans le système hydrotalcite : 12.45 Å pour la phase  $[\text{Zn}_R\text{-Al-SiO}_4]$  et entre 12.0 et 12.2 Å pour la phase  $[\text{Mg}_3\text{-Al-SiO}_4]$  et 11.9 Å pour la phase  $[\text{Zn}_2\text{-Cr-SiO}_4]$ <sup>35,36,37,38</sup>. Pour ces matériaux, une polymérisation des unités  $\text{SiO}_4$  est produite dans l'espace interlamellaire en couches de tétraèdre inversées, démontrées par RMN de  $^{29}\text{Si}$ <sup>37</sup>. Une grande contraction lamellaire est aussi observée pour ces phases hydrotalcite sous l'effet de la température. Ainsi, la phase  $[\text{Zn-Cr-SiO}_4]$  dont la distance interlamellaire est de 11.90 Å à 25°C se contracte à 7.65 Å à 140°C (figure 12). Cette diminution importante de la distance interlamellaire dans le composé  $[\text{Zn-Cr-SiO}_4]$ , ne peut s'interpréter exclusivement par une perte d'eau interlamellaire, d'autant plus que la valeur de la distance interfeuillelet aux alentours de 140°C est inférieure à celle du composé  $[\text{Zn}_2\text{-Cr-Cl}]$ , alors que les anions silicates sont plus volumineux que les anions chlorure. Un greffage entre les feuillet silanols et les hydroxyles métalliques selon la réaction,  $\text{M-OH} + \text{Si-OH} \rightarrow \text{M-O-Si}$ , a été démontré. Ceci peut expliquer cette contraction.

Dans le cas présent de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ , l'échange a été effectué à 80°C, une température pour laquelle un greffage est envisageable si l'on se réfère au comportement thermique de la phase  $[\text{Zn}_2\text{-Cr-SiO}_4]$  (figure 12).

<sup>35</sup> A. Schuzt, P. Biloen, J. Solid. State Chem. 68 (1987) 360.

<sup>36</sup> S.K. Yun, V.R.L. Constantino, T. Pinnavia, Clays Clay Miner. 43 (1995) 503

<sup>37</sup> C. Depège, F.Z. El Metoui, C. Forano, A. De Roy, J. Dupuis, J.P. Besse, Chem. Mater. 8 (1996) 952.

<sup>38</sup> M. Del Marco, S. Gutiérrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, J. Solid State Chem. 151 (2000) 272.

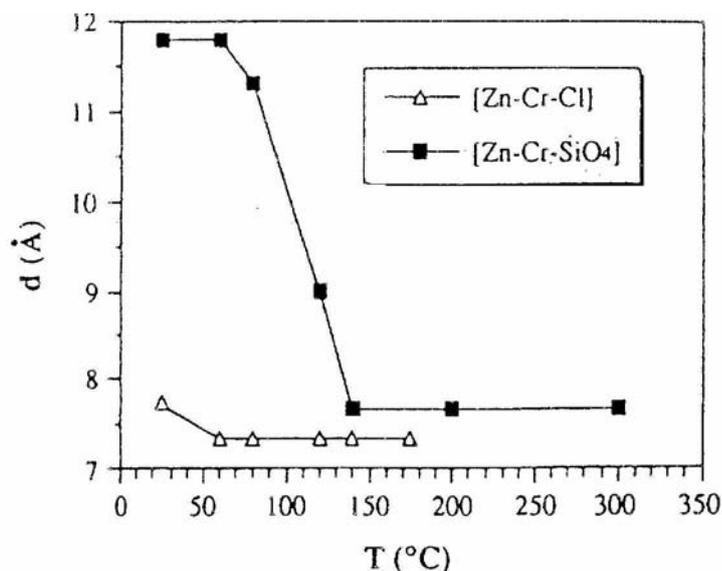


Figure 12. Comparaison de l'évolution de la distance interlamellaire de  $[\text{Zn}_2\text{-Cr-SiO}_4]$  avec celle de  $[\text{Zn}_2\text{-Cr-Cl}]$  en fonction de la température<sup>39</sup>.

### III.4. Infra-Rouge

L'identification des principales bandes infrarouge, pour l'ensemble des phases est rapportée dans le tableau 5. Pour toutes les phases étudiées la bande située vers  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  et celle très large vers  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  sont dues respectivement aux vibrations de déformation angulaire  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  et de valence des molécules d'eau  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  interlamellaire. La bande de vibration des groupements OH des feuillets apparaît entre  $3500$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région des basses fréquences, on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyde. Ainsi la bande située vers  $420 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux bandes de vibration Ca-O ; les bandes entre  $530$  et  $590$  sont attribuées aux vibrations Al-O<sup>40</sup>.

On observe également dans tous les spectres une bande large située vers  $1420 \text{ cm}^{-1}$ - $1440 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration  $\nu_3$  d'ions carbonate dits libres. La fréquence de cette vibration est en effet similaire à celle observée dans le composé référence  $\text{CaCO}_3$   $\nu_3$  ( $1429$  —  $1492 \text{ cm}^{-1}$ ). Lorsque les anions carbonate sont intercalés on observe un déplacement de la vibration  $\nu_3$  vers les basses fréquences ( $[\text{Zn}_2\text{-Al-CO}_3]$ ,  $\nu_3 = 1362 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>41</sup>.

<sup>39</sup> A. De Roy, Thèse d'Etat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1990).

<sup>40</sup> Tarte P., Spectrochim. Acta, 23A, 2127 (1967).

<sup>41</sup> Khalid El Maliki, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1991).

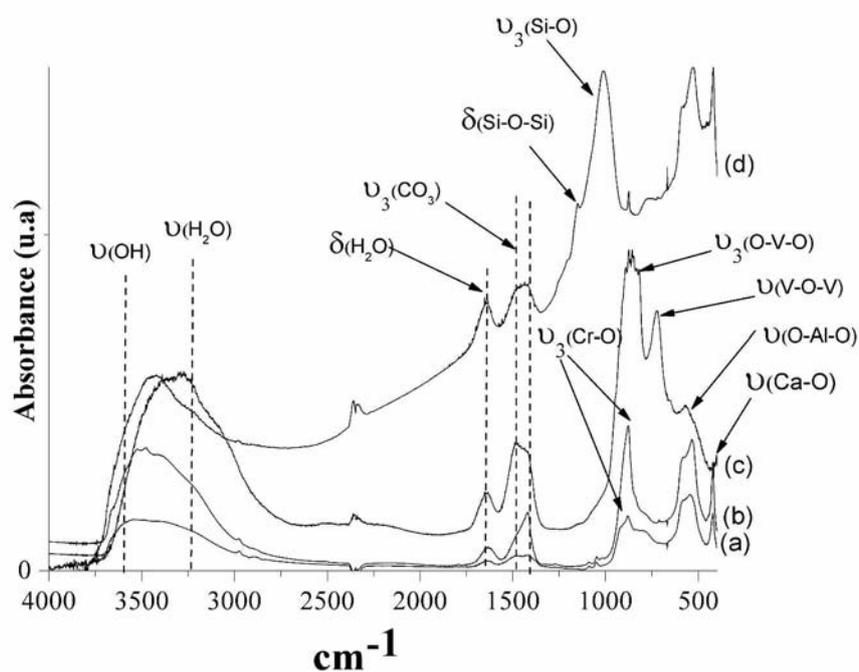


Figure 13. Spectres infrarouge (FTIR) de (a)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$ , (b)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ , (c)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et (d)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ .

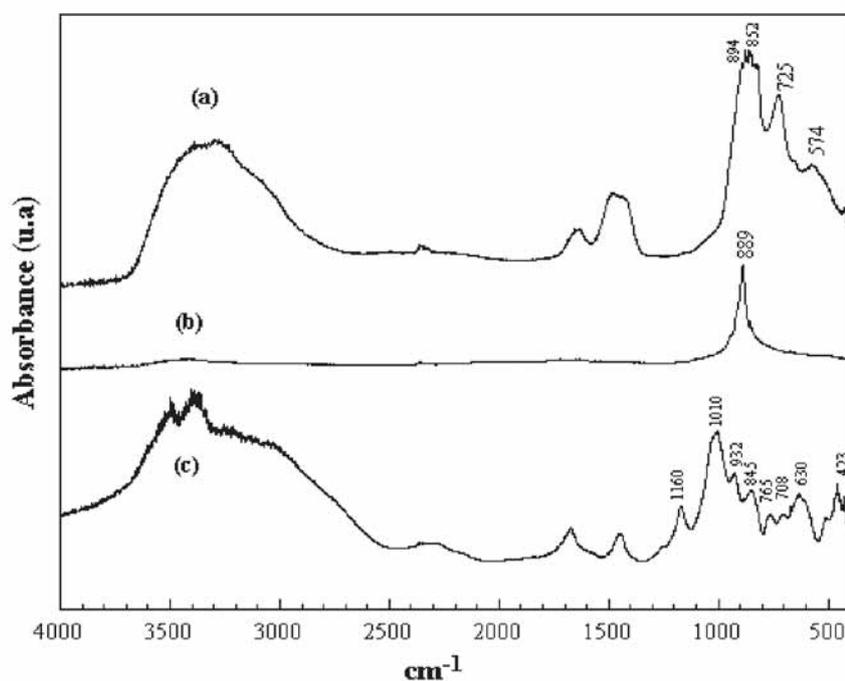


Figure 14. Spectres infrarouge des sels: (a)  $\text{NaVO}_3$ , (b)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et (c)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  (Figure 13(c)). Dans la région des basses fréquences, nous observons que la bande caractéristique de la vibration d'élongation  $\nu(\text{O-V-O})$  de groupements  $\text{VO}_4$  située à  $894 \text{ cm}^{-1}$  dans le sel  $\text{NaVO}_3$  (Figure 14(a)) est décalée vers les

hautes énergies  $850\text{ cm}^{-1}$ , le déplacement de cette bande vers les basses fréquences lorsque ces anions sont intercalés indique un affaiblissement de la liaison V-O de par l'existence éventuelle d'une liaison forte entre les anions et les feuillets. Ce déplacement renforce donc l'idée d'un phénomène de greffage ainsi que la disparition des deux bandes caractéristiques du feuillet hydroxylé  $\nu(\text{Ca-O})$  à  $420\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{O-Al-O})$  à  $530\text{ cm}^{-1}$ .

Composé	Bandes de vibration	fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
[Ca <sub>2</sub> -Al-V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <i>exch</i>	$\nu_3(\text{O-V-O})_{\text{asy}}$	850
	$\nu(\text{O-V-O})_{\text{sy}}$	614
V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>42</sup>	$\nu(\text{O-V-O})_{\text{sy}}$	710
[Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> ] <i>cop</i>	$\nu_3(\text{Cr-O})_{\text{sy}}$	890
	$\nu(\text{Cr-O})_{\text{asy}}$	-
[Ca <sub>2</sub> -Al-CrO <sub>4</sub> ] <i>exch</i>	$\nu_3(\text{Cr-O})_{\text{sy}}$	846
	$\nu(\text{Cr-O})_{\text{asy}}$	914
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$\nu_3(\text{Cr-O})_{\text{sy}}$	889
	$\nu(\text{Cr-O})_{\text{asy}}$	852
[Ca <sub>2</sub> -Al-SiO <sub>3</sub> ] <i>exch</i>	$\nu(\text{Si-O})_{\text{asy}}$	1010
	$\nu(\text{Si-O})_{\text{sy}}$	797
	$\delta(\text{Si-Al-Si})$	1150

Tableau 5. Fréquences de vibration des composés échangés ainsi que des sels.

Sur le spectre infrarouge des phases [Ca<sub>2</sub>-Al-CrO<sub>4</sub>] (Figure 12 (a) et (b)), la bande située à  $890\text{ cm}^{-1}$  (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) est caractéristique de la vibration  $\nu_3$  des anions chromates. Le déplacement de cette bande vers les basses fréquences  $878\text{ cm}^{-1}$  de nouveau est en faveur d'un phénomène de greffage. Pour la phase obtenue par échange, on note la présence d'un pic supplémentaire ou épaulement vers  $914\text{ cm}^{-1}$  que l'on attribue à un éclatement de la vibration  $\nu_3$  donc à un abaissement de symétrie en relation avec la faible cristallinité ou le plus grand désordre de cette phase révélée par l'analyse par diffraction des rayons X

Les spectres infrarouge de la phase [Ca<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>3</sub>]*exch* sont présentés sur la figure 13 (d). La présence de chaînes métasilicates est indiquée par la vibration caractéristique  $\delta(\text{Si-O-Si})$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ ; un état de condensation supérieur des entités silicates dans le domaine interlamellaire i.e. la formation de couche ne peut être vérifiée à partir de l'analyse infrarouge. La bande à  $1010\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au vibration d'élongation asymétrique  $\nu(\text{Si-O})_{\text{asym}}$ <sup>35</sup> et celle à  $819\text{ cm}^{-1}$  à la vibration d'élongation symétrique  $\nu(\text{Si-O})_{\text{sym}}$  pour l'entité SiO<sub>4</sub><sup>42</sup>. Notons que les bandes attribuées aux couches hydroxydes sont encore visibles bien que très faibles en intensité. Par contre le massif à hauts nombres d'onde correspondant aux  $\nu(\text{OH})$  est fortement atténué ce que l'on pourrait expliquer par une faible concentration en OH et en molécule d'eau donc en faveur d'un greffage des entités silicate aux feuillets hydroxydes.

<sup>42</sup> Nakamoto K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and sons, New York (1986).

## IV. Etude du Comportement thermique.

L'étude de la stabilité thermique de composés de type hydrocalumite permet, d'une part de définir un domaine de température d'utilisation de ces matériaux et d'autre part de caractériser les oxydes mixtes résultant de la décomposition thermique.

Malgré les nombreuses études publiées, la littérature reste souvent incomplète voire contradictoire sur certains aspects du comportement thermique des phases HDL en particulier la réversibilité du phénomène de déshydratation et le greffage ou non des anions. Une des raisons est l'observation *ex situ* des transformations. De plus en plus, l'accent est mis sur la caractérisation *in situ* en temps réel des phénomènes. Ainsi, récemment, Vielle et *al.* ont montré grâce à des mesures (HT-XRD) par diffraction des rayons X réalisées *in situ* la réversibilité du processus de déshydratation pour le sel de Friedel ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans un intervalle de température allant de 80-100°C<sup>26</sup>. Un modèle structural pour cet état transitoire déshydraté a pu être proposé par affinement Rietveld du diagramme X enregistré à 116°C. La contraction lamellaire consécutive au départ des molécules d'eau amène les anions chlorures à une distance de 2.9 Å des atomes de Ca, formant ainsi la septième coordinance de ces atomes. Situés à l'aplomb des atomes de Ca, à mi-chemin entre deux feuilletts consécutifs, les anions chlorure seraient également pontants.

Le comportement thermique des phases [Ca<sub>2</sub>-Al-oxoanions] a été examiné par diffraction des rayons X en température *in situ* entre 25 et 350°C sous air. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X-PERT PRO PHILIPS équipé d'une chambre (Anton PAAR HTK-16) permettant des mesures à hautes températures *in situ* sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été menées dans intervalle de température compris entre 25 et 350 °C avec une rampe de 5°C/min sous air (dans un domaine angulaire de 2-70 en (2θ) pas de 0.03° (2θ), temps de comptage de 20s). Pour chaque température, deux acquisitions ont été réalisées, l'une en température *in situ* et l'autre après refroidissement à température ambiante.

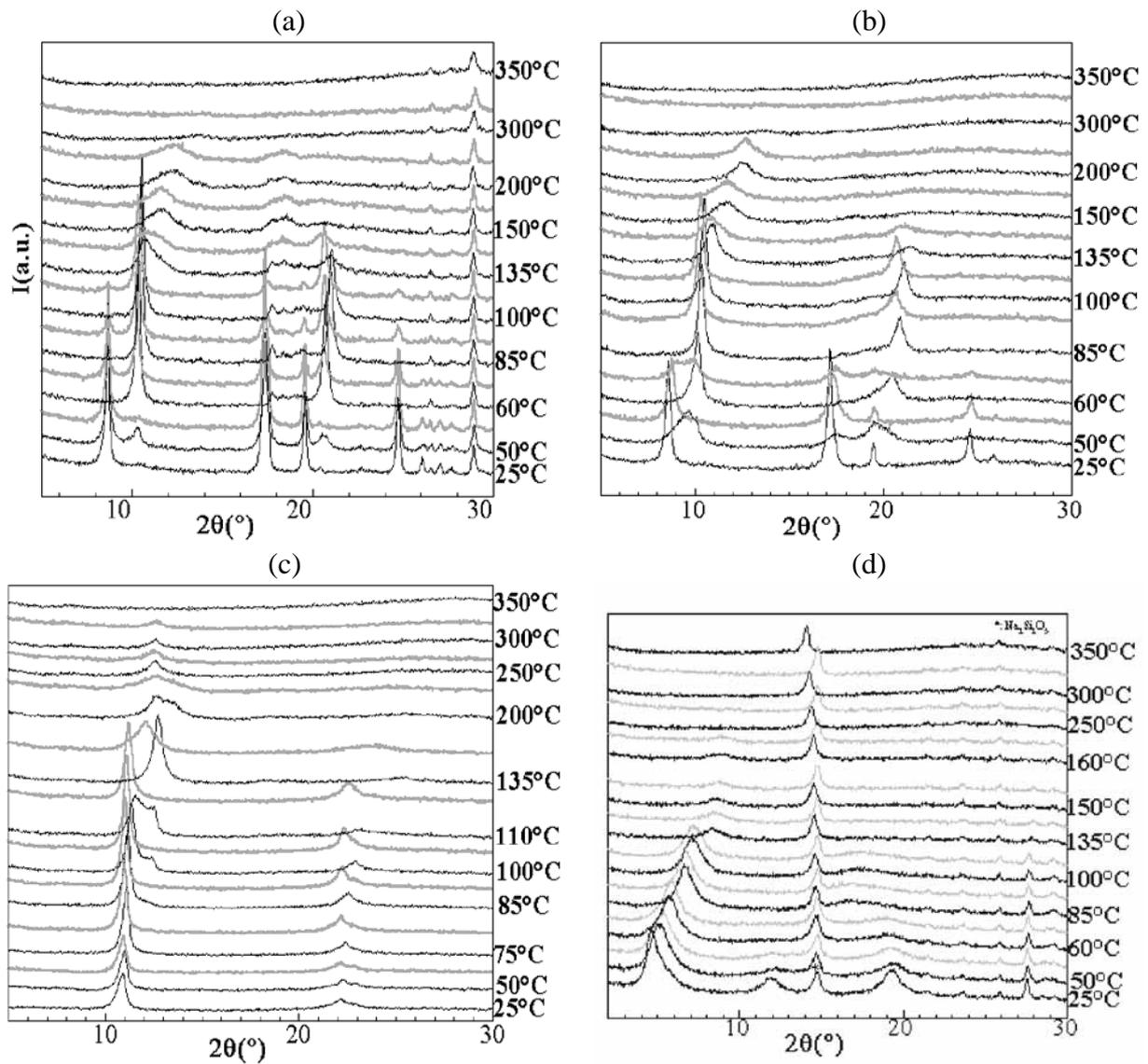


Figure 15. Diagrammes X enregistrés en température (noir) *in situ* et après refroidissement à température ambiante (gris) des phases, (a)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ , (b)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$ , (c)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et (d)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ .

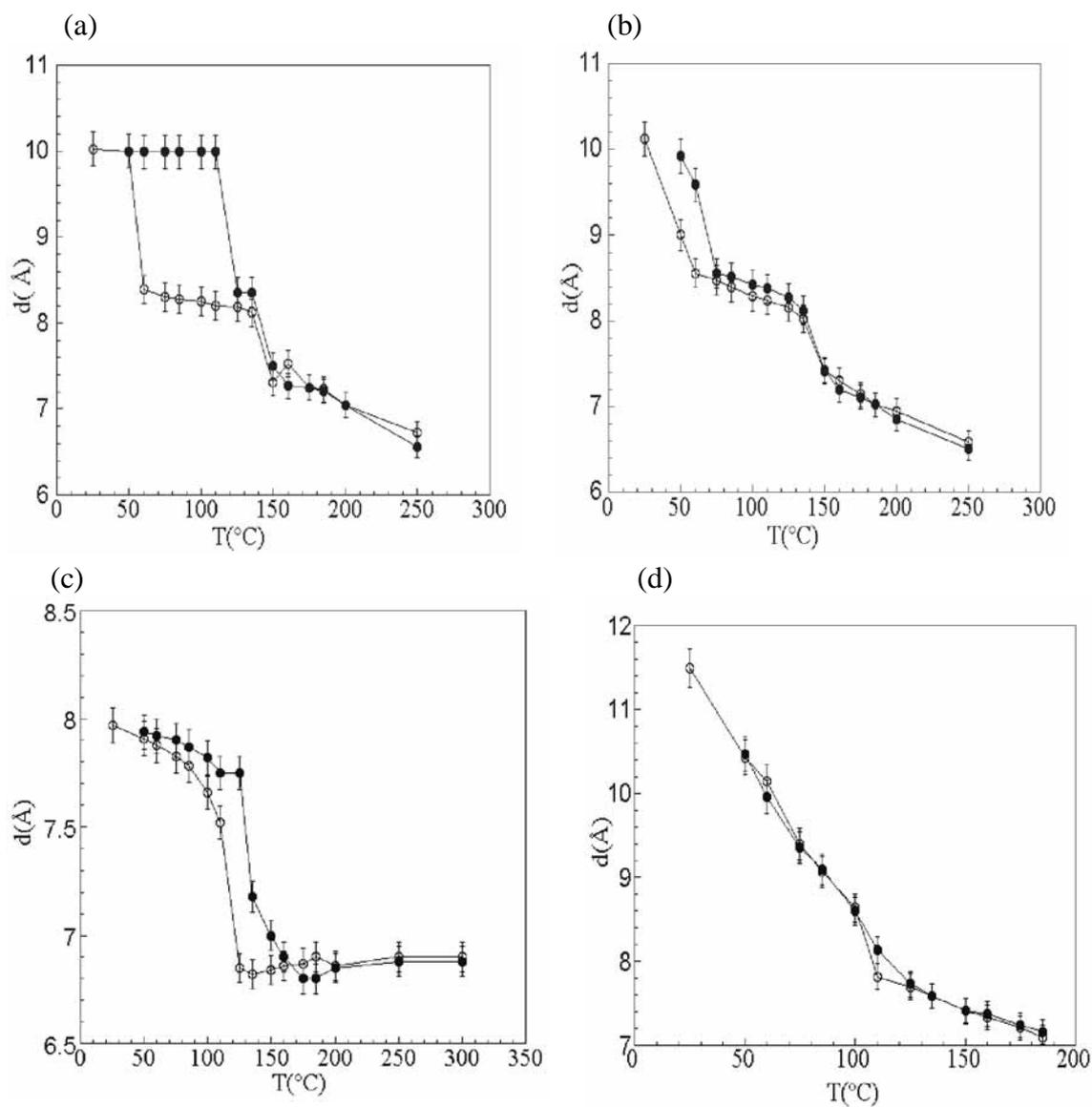


Figure 16. Variation de la distance interlamellaire  $d$  des phases (a)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ , (b)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$ , (c)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et (d)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$  en fonction de la température. Mesures *in situ* (cercles vides) et après refroidissement à température ambiante (cercles pleins).

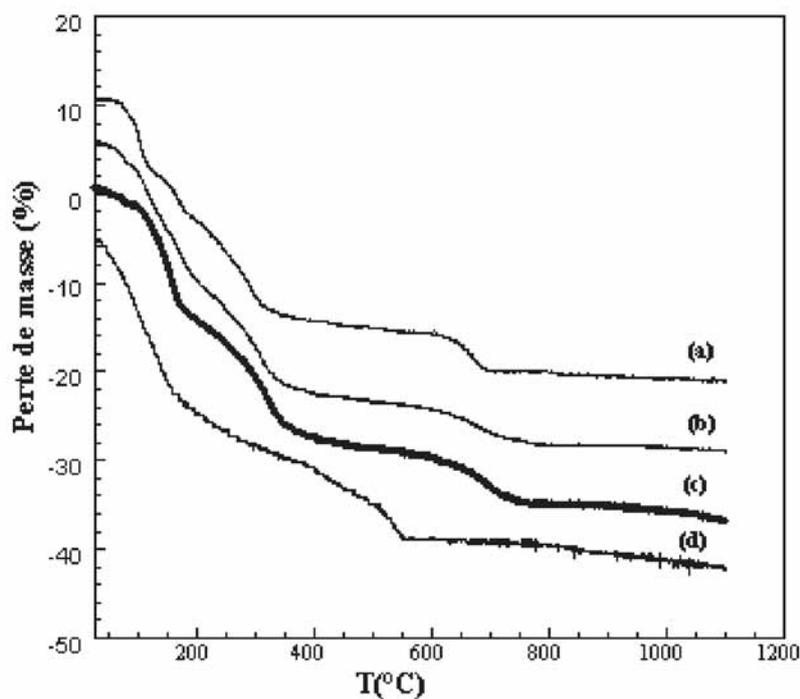


Figure 17. Analyse thermogravimétrique des phases: (a)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$ , (b)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$ , (c)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et (d)  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ .

Perte de masse (%)	$[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$	$[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$	$[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]$	$[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]$
Température (°C)	25-286	25-314	25-324	25-140
Déshydratation	12.7 (ex)	13.7 (ex)	13.2 (ex)	19.6(ex)
	19.2 (a.c)	12.3 (a.c)	18.6 (a.c)	15.1 (a.c)
Température (°C)	286-670	314-676	324-693	140-540
Déshydroxylation	10.2 (ex)	12.9 (ex)	12.9 (ex)	17.8 (ex)
	14.7 (a.c)	15.4 (a.c)	17.0 (a.c)	22.5 (a.c)
Température (°C)	670-1100	676-1110	693-1110	540-1110
Départ ou recombinaison des anions	8.0	7.3	10.7	4.8

a.c : analyse chimique

ex : ATG

Tableau 6. Pertes de masse expérimentales et calculées d'après les analyses chimiques des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-Oxoanions}]$

Classiquement, on distingue trois domaines de température de décomposition pour le système HDL :  $25 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ ,  $250 \leq T \leq 400^\circ\text{C}$  et  $400 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$ . Ces intervalles sont généralement attribués aux trois processus thermiques suivants : déshydratation (le départ de l'eau physisorbée et interlamellaire), déshydroxylation qui consiste en la décomposition des feuillets hydroxylés avec élimination d'eau, le matériau perd alors sa structure lamellaire et devient amorphe et finalement, le départ ou la recombinaison de l'anion intercalé suivi de la formation d'oxydes mixtes de métaux à haute température.

L'écart entre ces valeurs s'explique par un chevauchement partiel des différentes étapes de décomposition lié au désordre structural présent dans ces phases. La dernière étape de décomposition pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  se situe vers  $750^\circ\text{C}$  alors que pour  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$  la dernière perte de masse s'observe vers  $550^\circ\text{C}$ . La déshydratation pour ce composé intervient également beaucoup plus tôt, pratiquement dès l'application du chauffage

Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  figure 15c, 16c et 17c, pratiquement aucun changement de la distance interlamellaire n'est visible jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  ce qui pourrait confirmer le processus de greffage des entités vanadate aux feuillets hydroxylés, qui pourrait avoir lieu durant l'étape de préparation de matériau. En accord avec la diffraction des rayons X, on observe sur le thermogramme de l'ATG une perte de masse uniquement à partir de  $100^\circ\text{C}$  (figure 17 (c)). Au-dessus de  $100^\circ\text{C}$ , la distance interlamellaire commence à décroître, de  $7.90$  à  $100^\circ\text{C}$  à  $6.85 \text{ \AA}$  à  $200^\circ\text{C}$  ( $\Delta d/d = -13\%$ ). Sur la figure 16c, on note que l'échantillon retrouve partiellement la distance initiale après refroidissement à température ambiante. Cette réversibilité peut être attribuée à l'élimination réversible des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire ; l'humidité de l'air dans l'environnement proche de l'échantillon est suffisante pour induire une réhydratation. Au-dessus de  $130^\circ\text{C}$ , la réversibilité est perdue et l'échantillon devient amorphe vers  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ .

Les mesures réalisées sur la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$ , (figure 15a, 15b, 16a, 16b, 17a, 17b), indiquent premièrement l'effet de la cristallinité et de l'ordre structural sur la qualité et l'interprétation de ces mesures. En effet, tandis que la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$  montre une contraction nette et réversible de la distance interlamellaire dans l'intervalle de température  $50\text{-}120^\circ\text{C}$  due à l'élimination de l'eau interlamellaire ce processus apparaît moins collectif dans le cas de l'échantillon  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$  moins bien cristallisé et le phénomène de réversibilité disparaît dans ce cas dès  $70^\circ\text{C}$ . Néanmoins, les mesures *in situ* indiquent une contraction identique de la distance interlamellaire entre  $25$  et  $120^\circ\text{C}$  de  $10.08 \text{ \AA}$  à  $8.1 \text{ \AA}$  pour ces deux phases ( $\Delta d/d = -20\%$ ) (figure 16 (a) et (b)). Au-dessus de  $60^\circ\text{C}$ , les deux états hydratés et déshydratés sont observés après retour à température ambiante. Bien que le taux de réhydratation dépende du niveau d'humidité et de la cinétique du phénomène fortement liés aux conditions expérimentales, ce dernier résultat semble indiquer de nouveau une interaction forte entre les anions chromate et les feuillets hydroxylés, en accord avec le modèle structural proposé dans la section précédente. La courte distance interlamellaire observée de  $8.1 \text{ \AA}$  est probablement la distance inférieure limite au-dessus de laquelle un processus de greffage irréversible des anions chromate aux feuillets hydroxyde se produit. En effet, au-delà de  $120^\circ\text{C}$ , la réversibilité pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$  disparaît totalement et la distance interlamellaire de nouveau décroît rapidement, de  $8.1 \text{ \AA}$  à  $120^\circ\text{C}$  jusqu'à  $6.8 \text{ \AA}$  à  $250^\circ\text{C}$  ( $\Delta d/d = -16\%$ ). Ce comportement traduit très certainement la formation de liaison entre l'anion et le feuillet, associée au début de la déshydroxylation des feuillets.

Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ , (figure 15d, 16d et 17d) le comportement thermique est totalement différent. En effet, nous observons une forte contraction lamellaire de  $10.9 \text{ \AA}$  à

l'ambiante à 7.1 Å à 135°C ( $\Delta d/d = -35\%$ ), sans retrouver la distance initiale après refroidissant à température ambiante. Au-dessus de 135°C, les raies de diffraction X sont fortement atténuées en intensité et disparaissent complètement dès 165°C. Cette contraction irréversible de l'espace interlamellaire indique un processus de condensation des entités silicates aux feuillet hydroxyles comme cela a été démontré dans le cas des phases HDL<sup>35</sup>. Conformément à cette interprétation, les courbes ATG indiquent que la déshydroxylation et la recombinaison des anions sont totales à 550°C, alors que pour les autres oxoanions la décomposition nécessite un chauffage à plus haute température : 750°C pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et 700°C pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al-CrO}_4]$  (figure 17).

Finalement, l'augmentation de la température au-dessus de 950°C pour l'ensemble des phases nous a permis d'observer la formation de la mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  et de CaO dans tous les cas. Des pics supplémentaires sont détectés en relation avec la nature de l'oxoanion intercalé, mais étant donné la faible intensité de ces pics leur identification est parfois approximative (figure 18). Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al-CrO}_4]$ , on observe les oxydes mixtes  $\text{CaCr}^{\text{IV}}\text{O}_3$  et/ou  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  ou  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_{15}$ , l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$  pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$ , et finalement l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ . Il convient de noter pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{Al-CrO}_4]$  un abaissement du degré d'oxydation du Cr suivant la valeur de l'oxyde formé.

Si l'on compare la stabilité thermique de ces phases par rapport aux homologues dans le système hydrotalcite, elle est plus élevée d'environ 200°C<sup>31</sup> par rapport à la dernière étape de décomposition sauf pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ .

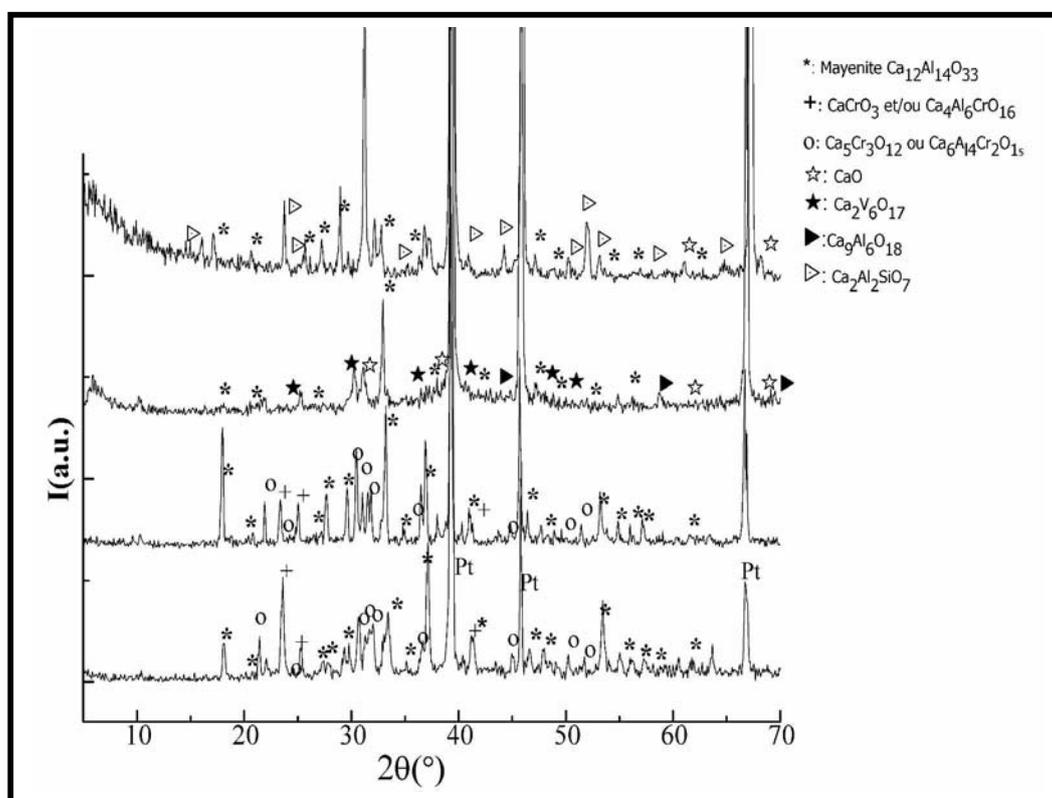


Figure 18. Diagramme X des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-oxoanions}]$  chauffées à 950°C, les différents oxydes formés sont repérés.

## V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons examiné l'incorporation des oxoanions Cr, V et Si dans le système AFm. Pour expliquer le comportement de ces espèces dans l'espace interfoliaire, nous avons supposé l'existence d'un phénomène de greffage partiel sur les feuillets hydroxylés pour toutes les phases étudiées. Ce phénomène de greffage débute très certainement dès la synthèse, pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et dès l'application du chauffage pour le système  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ .

Les études en diffraction des rayons X à haute température (HT-XRD) *in situ*, montrent un comportement thermique différent d'une phase à l'autre en relation avec la nature de l'oxoanion intercalé. A basse température (100-120°C), un processus de déshydratation partiellement réversible est observé dans le cas des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$ , vers 130-150°C un phénomène totalement absent pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$ . Pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7]_{\text{exch}}$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]$ , une forte contraction est observée due au phénomène de greffage. Au-dessus de 300-350°C ces phases deviennent amorphes.

La contraction lamellaire de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-SiO}_3]_{\text{exch}}$  s'observe dès l'application du chauffage et l'amorphisation intervient dès 165°C.

## **Chapitre III :**

# **Etude de l'ordre local par spectroscopies d'absorption X et Mössbauer**

---

**TABLE DES MATIERES**

I.	Etude XANES .....	73
I.1.	La phase $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$ .....	73
I.2.	La phase $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$ .....	75
I.3.	La phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .....	78
II.	Etude EXAFS. ....	82
II.1.	Matériaux référence. ....	83
II.2.	Composé $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$ . ....	90
II.3.	La phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ , comparaison avec la phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ . ....	95
III.	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	101
IV.	Conclusion.....	104

Dans ce chapitre une étude par la spectroscopie XAS de phases de type hydrocalumite échangées avec des oxoanions est présentée. Ainsi, les résultats obtenus pour les phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$ ,  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  aux différents seuils K d'absorption (V, Cr et Fe) sont discutés. L'enregistrement des spectres XAS dans des conditions *in situ* a permis de suivre l'évolution structurale des matériaux en température, à la fois dans le feuillet et également, quand ceci était possible pour l'espèce interlamellaire. Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  une étude Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été entreprise à des températures proches de celles appliquées sur le matériau lors de l'étude XAS.

Malgré l'importance des phases hydrocalumite surtout dans le domaine des ciments, peu d'études ont été consacrées à la caractérisation par XAS. On peut citer les travaux de Richard et *al.*<sup>1</sup> concernant l'étude de l'environnement local par XAS au seuil K du Ca et Al des phases cimentaires comme  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) et  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CAH}_{10}$ ) où de nombreux doutes résidaient quant à leurs structures. L'étude EXAFS au seuil K de Ca a confirmé que ( $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) est une phase AFm. Ils ont pu localiser les espèces interlamellaires et même proposer un modèle structural de la phase ( $\text{CAH}_{10}$ ), basé sur deux anneaux d'octaèdre  $\text{Al}(\text{OH})_6$  partageant les bords avec des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Une autre étude est consacrée à la phase  $\text{CaAl}_2\text{O}_7\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  à haute température. Dans cette étude une diminution de la distance Ca-O dès  $120^\circ\text{C}$  et restant inchangée jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  est observée<sup>2</sup>.

D'autres études consacrées aux phases hydrocalumite ont été réalisées par Hartl et *al.*<sup>3,4</sup> pour confirmer la coordination 6+1 du Ca dans le feuillet, en utilisant la spectroscopie XAS au seuil K de Ca.

Des investigations menées par XAS reportent la réduction de  $\text{Cr}^{6+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  durant le processus d'hydratation du ciment<sup>5</sup> et certaines ont également été conduites pour la quantification du chrome et l'étude de l'immobilisation de certains métaux lourds dans les déchets cimentaires<sup>6,7,8,9</sup>.

---

<sup>1</sup> Richard, N. ; Lequeux, N. ; Boch, P. An EXAFS study of cementitious phases. Annales de Physique (Paris) 1995, colloq.3.

<sup>2</sup> Richard, N. ; Lequeux, N. ; Boch, P., Heat treatment of calcium aluminates cements. Changes in structure and mechanical properties. Engineering Materials (1997), 132-136 (Pt.32, Euro Ceramics V), 1858-1861].

<sup>3</sup> M. Hartl, J. Bauer and P. Behrens, XAFS Investigations on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite type  $[\text{Ca}_4\text{M}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}] [2\text{A}^{\cdot} \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ , M: Al, Ga. HASYLAB- Jahresbericht 1997, HASYLAB/ DESY, Hamburg 2000.

<sup>4</sup> M. Hartl, J. Bauer and P. Behrens. XAFS spectroscopic investigation of Layered of Double Hydroxides of the Hydrocalumite type. HASYLAB- Jahresbericht 2000, HASYLAB/ DESY, Hamburg 2001]

<sup>5</sup> Tsuyamoto, Isao ; Uchikawa, Hiroshige. Chemical state analysis of trace heavy metals in cement using X-ray absorption fine structure. Semonto Konkurito, (2003), 677 4246.

<sup>6</sup> S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, M. L. Rivers, and Smith. Synchrotron X-ray Microprobe Determination of Chromate Content Using X-ray Absorption Near-Edge Structure, Anal. Chem. 1993, 65, 1800-1804.

<sup>7</sup> Terry L. Rinehart, Darrell G. Schulze, R. Mark Bricka, Sasa Bajt, Ernest R. Blatchley III., Chromium leaching vs. oxydation state for a contaminated solidified/stabilized soil. Journal of Hazardous Materials 52 (1997) 213-221.

<sup>8</sup> Jérôme Rose, Isabelle Moulin, Armand Masion, Paul M ; Bertsch, Mark R. Wiesner, Jean-Yves Bottero, Francis Mosnier, and Claude Haehnel. X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates : 1 case of lead. Langmuir 2000, 16, 9900-9906.

<sup>9</sup> Jérôme Rose, Isabelle Moulin, Armand Masion, Paul M ; Bertsch, Mark R. Wiesner, Jean-Yves Bottero, Francis Mosnier, and Claude Haehnel. X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates : 2 zinc. Langmuir 2001, 17, 3658-3665.

## I. Etude XANES

### I.1. La phase $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$

Le spectre au seuil d'absorption K du vanadium de la phase hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$  enregistré à température ambiante présente de grande similitude à celui de la phase  $\text{NaVO}_3$ , choisie comme composé de référence ( $\text{NaVO}_3$  cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbnm$ ) (figure 1).

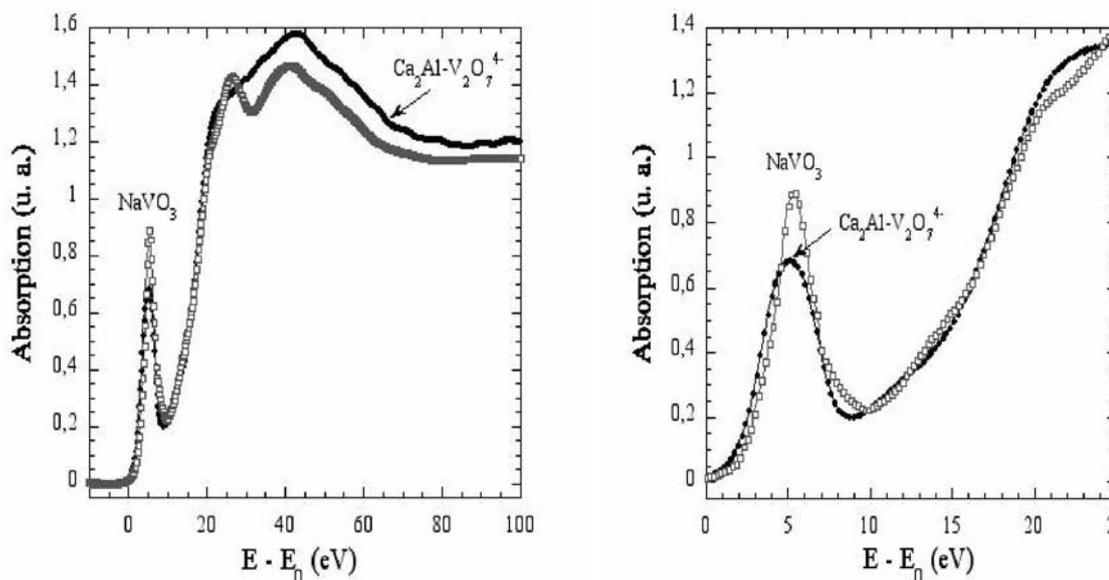


Figure 1. Spectre XANES au seuil K du vanadium de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$  comparé à celui du composé référence  $\text{NaVO}_3$ , avec le zoom de la partie préseuil et la montée d'absorption présenté sur le graphe à droite.

La présence d'ions vanadium  $\text{V}^{5+}$  en coordination tétraédrique se traduit par une forte intensité relative du pic de préseuil par rapport au seuil, ou autrement dit un rapport d'intensité des transitions  $1s \rightarrow 3d$  sur  $1s \rightarrow 4p$  important. En effet, après avoir effectué les produits directs avec comme représentation irréductible la symétrie des premiers états inoccupés, la première transition autorisée pour un cation en symétrie tétraédrique est la transition vers l'orbitale moléculaire (OM) de symétrie  $T_2$  provenant des orbitales  $4p$  hybridées  $3d$  du métal.

La présence de  $\text{V}^{5+}$  en site  $T_d$  est en accord avec les données cristallographiques de  $\text{NaVO}_3$ .

Pour des atomes absorbants situés sur un site de haute symétrie comme la symétrie octaédrique (cela sera le cas des cations  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), le préseuil est interdit, en effet, la première transition vers l'OM de symétrie  $T_{1u}$  provenant des orbitales atomiques  $4p$  du métal est la transition du seuil ( $1s \rightarrow 4p$ ).

La position des singularités (préseuil, montée au seuil et le maximum d'absorption) en énergie renseigne sur le degré d'oxydation de l'atome absorbant. Il a été démontré que, pour des ligands comparables, la position de ces singularités en énergie varie linéairement par

rapport au degré d'oxydation<sup>10</sup>, et qu'elle pouvait être identifiée à un véritable décalage chimique (Loi de Kunzl)<sup>11,12</sup>.

La position générale des différentes singularités ainsi que l'allure générale du spectre d'absorption permet dans notre cas, de conclure à la présence de vanadium au degré d'oxydation +5 en environnement tétraédrique dans le composé  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$ . Il convient de noter qu'au-delà du maximum d'absorption, le spectre du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$  présente un continuum de transition plutôt que les absorptions définies observées pour  $\text{NaVO}_3$ . Ceci peut s'expliquer par un désordre structural au-delà de la première sphère de coordination de l'atome absorbeur.

Ce continuum est très marqué sur le spectre de la phase enregistré à 250°C. Le déplacement apparent de la montée au seuil vers les basses énergies pour la phase enregistrée en température provient en fait de la normalisation en intensité et d'une pente beaucoup moins prononcée que celle observée pour le composé à température ambiante. La position en énergie du préseuil et du maximum d'absorption reste inchangée, ainsi que celle du point d'inflexion localisée par le second maximum relatif de la dérivée première en énergie (figure 2).

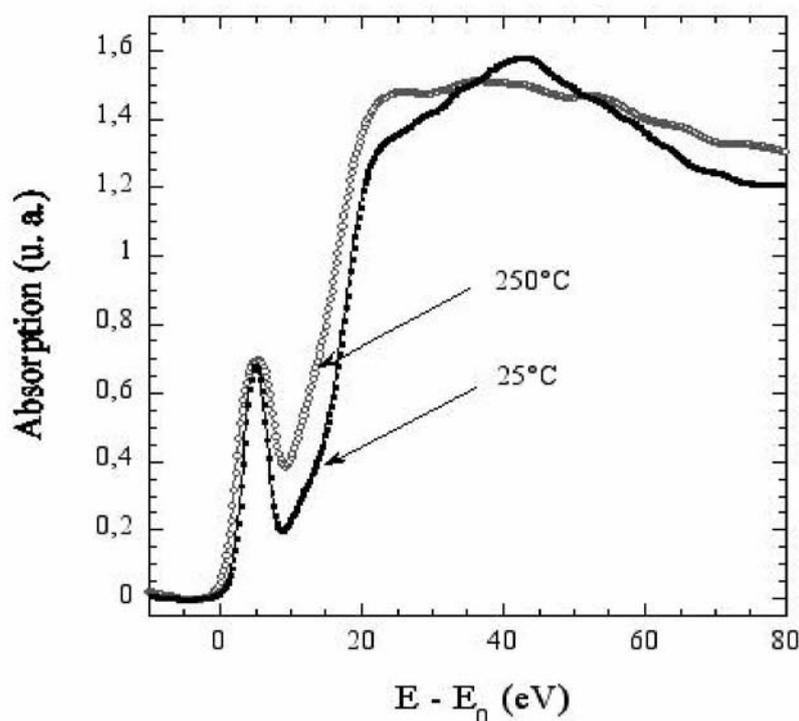


Figure 2. Spectre XANES au seuil K du vanadium de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_7^{4-}]$  à température ambiante et à 250°C.

<sup>10</sup> J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer and D.H. Maylotte. Phys. Rev.B, 30, 5596 (1984).

<sup>11</sup> V. Kunzl, Collect. Tav. Chim. Techeolovaquie 4, 213 (1932).

<sup>12</sup> C. Mande and V. B. Sapre, in Advances in X-ray Spectroscopy, edited by C. Bonnelle and C. Mande (Pergamon, New York, 1983), Chap. 17, pp. 287-301.

Un continuum marqué ainsi qu'une large largeur importante du préseuil sont généralement caractéristiques d'un état très désordonné et d'une forte distribution des distances métal-ligand dans le polyèdre de coordination, respectivement<sup>10,13</sup>.

Ces observations montrent donc que le vanadium conserve son degré d'oxydation initial et son environnement tétraédrique mais que ce dernier est fortement distordu avec l'augmentation de la température<sup>10,14</sup>.

## 1.2. La phase $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$

Dans le cas des deux premiers matériaux de référence,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , cristallisant dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$  et un système triclinique avec le groupe d'espace  $P-1$ , respectivement, le chrome est au degré d'oxydation  $\text{Cr}^{+6}$  et en environnement tétraédrique. Comme précédemment, ceci se traduit par une forte intensité relative du préseuil.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quant à lui, cristallise dans un système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R-3c$  et les cations  $\text{Cr}^{3+}$  sont en environnement octaédrique. Par comparaison aux deux matériaux référence précédents, ceci se traduit par un net décalage du seuil à de plus basses énergies ( $\Delta E > 5 \text{ eV}$ ) et l'absence de préseuil.

Le spectre enregistré à température ambiante de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  est très comparable en terme de position en énergie des différentes singularités et de l'intensité relative des transitions  $1s \rightarrow 3d : 1s \rightarrow 4p$  aux spectres obtenus pour  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ceci permet d'affirmer que le chrome dans l'espace interlamellaire est au degré d'oxydation +6 et en environnement tétraédrique (Figure 3).

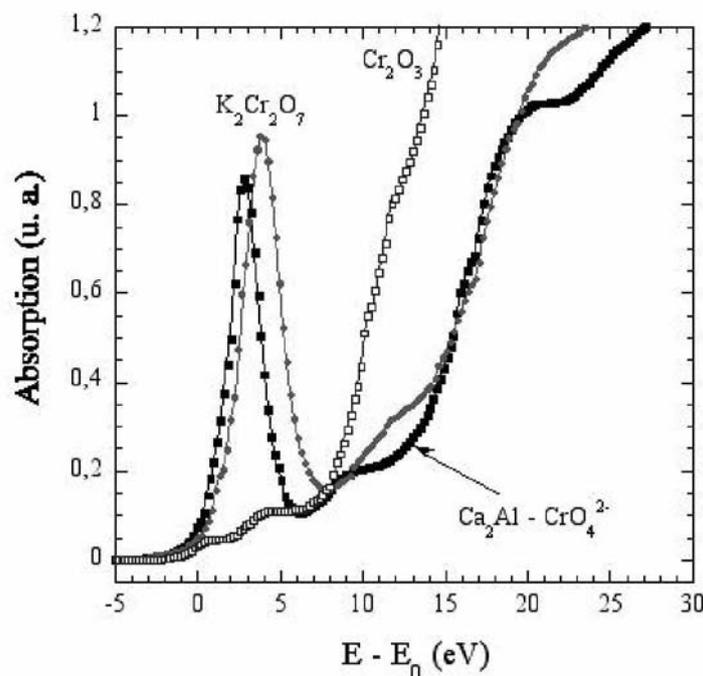


Figure 3. Spectre XANES au seuil K du chrome de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  comparé aux matériaux référence  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

<sup>13</sup> G.A. Waychunas. American Mineralogist, 72, pp. 89-101, 1987.

<sup>14</sup> A. Bianconi, E. Fritsch, G. Calas, and J. Petiau. Phys. Rev. B. 32, N° 6, 4292, 1985.

Le déplacement en énergie de la montée au seuil pour les différents matériaux référence en fonction du degré d'oxydation permet de vérifier la relation linéaire de Kunzl (figure 4).

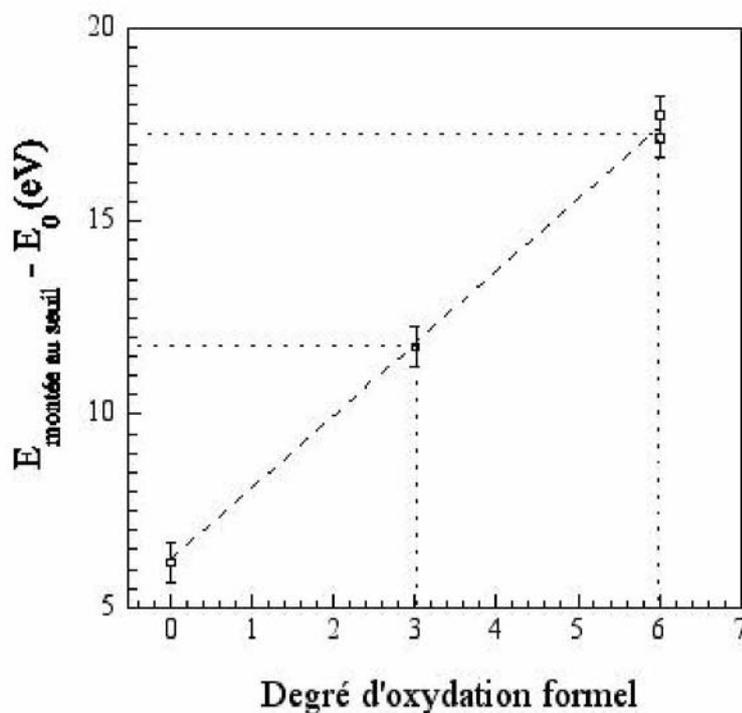


Figure 4. Energie de montée de seuil des différents matériaux de référence en fonction du degré d'oxydation du Cr. La linéarité est matérialisée par une droite.

L'étude par diffraction des rayons X a montré que le mode de préparation des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  avait une influence non négligeable sur la cristallinité. Afin de savoir si le mode d'incorporation des oxoanions par coprécipitation ou bien par réaction d'échange avait une influence sur leur agencement structural, les spectres des matériaux préparés par ces deux modes de préparation sont comparés (figure 5). Ces spectres sont superposables, ceci souligne que la géométrie locale des polyèdres dans l'interfeuille est similaire dans les deux cas.

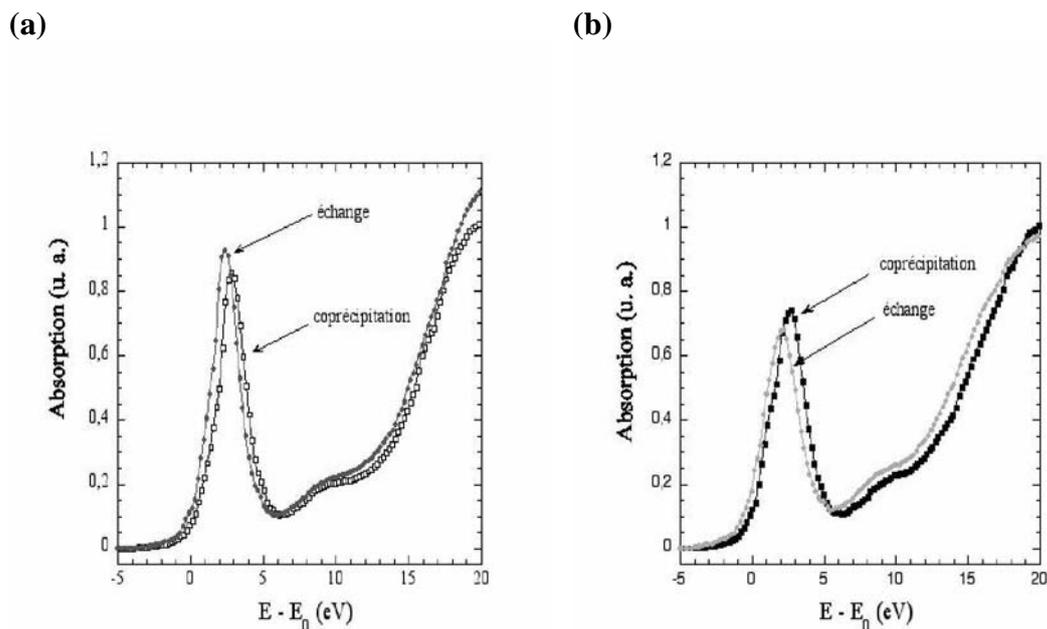


Figure 5. Spectre XANES de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  obtenue par coprécipitation et par échange ; (a) à température ambiante (b) à  $600^\circ\text{C}$  .

L'évolution des spectres XANES a été suivie en fonction de la température en condition *in situ* (figure 6). Préalablement, la diffraction X a montré que la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  devient amorphe à  $300^\circ\text{C}$  et que son caractère lamellaire est fortement altéré dès  $150^\circ\text{C}$ .

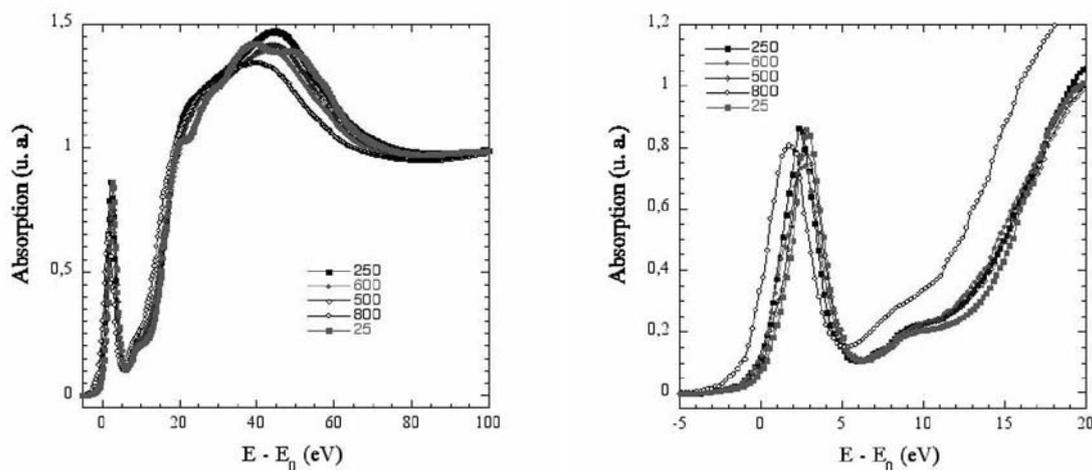


Figure 6. L'évolution des spectres XANES de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  en fonction de la température, avec le zoom de la partie préseuil et de la montée d'absorption montré sur la courbe de droite.

Sur la figure 6, on remarque que les spectres sont superposables quelque soit la température comprise entre l'ambiante et  $600^\circ\text{C}$ . La sphère de coordination du Cr reste donc inchangée jusqu'à cette température, ceci montre également que les différents événements

thermiques conduisant à l'amorphisation de la structure n'ont pas d'influence majeure sur l'ordre local des entités chromate interlamellaires.

A 800°C, température de cristallisation de la phase mayenite, le spectre se décale fortement vers les plus faibles énergies, la montée au seuil se situant en énergie à mi-chemin entre celle présente pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Le préseuil conserve une intensité relative constante, seule sa position en énergie est déplacée. L'amplitude de son déplacement est plus faible que celle observée pour les autres singularités.

Plusieurs questions se posent : le déplacement du spectres XANES traduit-il un changement de degré d'oxydation qui pourrait s'expliquer dans le cas présent par un mélange  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{6+}$  ou bien doit-il s'interpréter sur la base d'un profond changement structural tel que la connectivité des polyèdres tout en conservant le degré d'oxydation initial ? L'affinement de la structure fine répondra à ces questions (section 2).

### 1.3. La phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$

La présence des cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans les feuillets de type hydrocalumite permet au moyen de la spectroscopie XAS de sonder simultanément l'inter- et l'intrafeuille. Tout d'abord au seuil K du Cr, comme précédemment le spectre XANES enregistré à température ambiante est similaire à celui obtenu pour  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (figure 7).

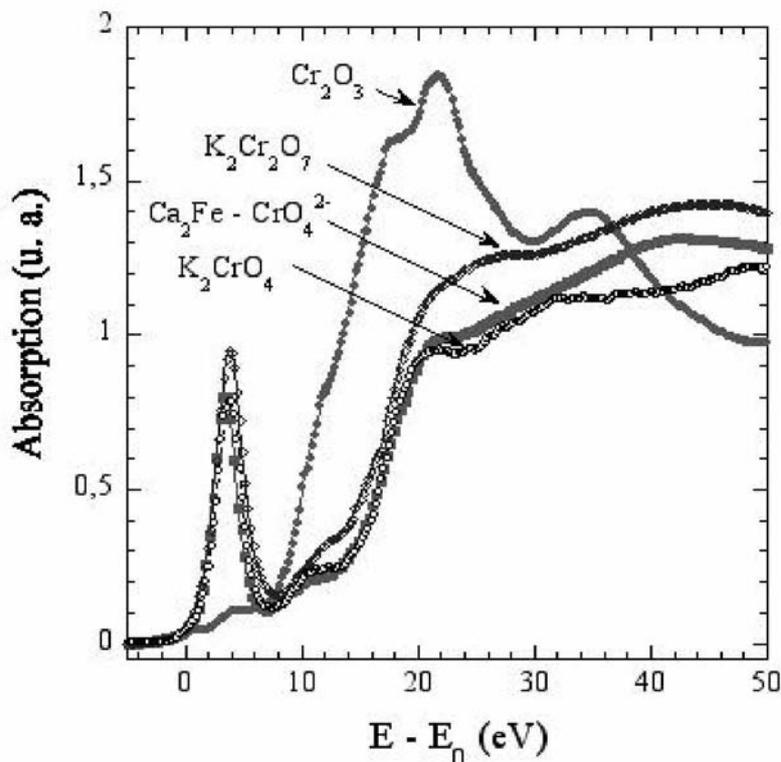


Figure 7. Spectre XANES au seuil K du chrome de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  comparé à ceux des matériaux référence  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Le cation  $\text{Cr}^{6+}$  adopte une sphère de coordination similaire à celle présente entre les feuillets de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$ , ce résultat pouvait être attendu. Cette similitude est également observée en température (figure 8)

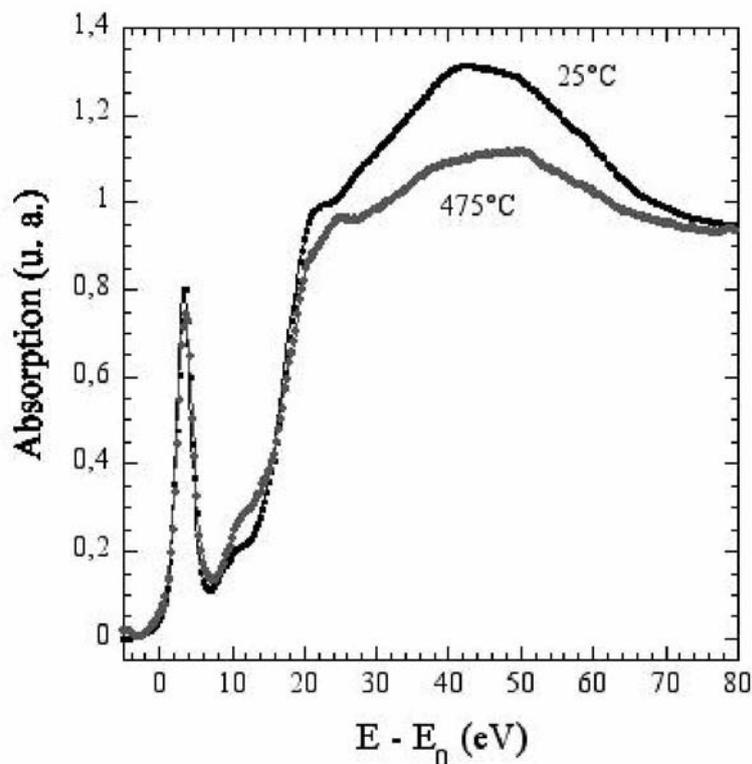


Figure 8. Spectre XANES au seuil K du chrome de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  à 25 et 475°C.

Au seuil K du Fe, le spectre des matériaux référence,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeCl}_3$ , est enregistré à température ambiante (figure 9). Dans ces deux produits référence, le Fe est au degré d'oxydation +3 en environnement octaédrique. Le décalage en énergie observé lors de la montée au seuil entre  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s'explique par la différence en terme de rétrodonation électronique entre les deux types de ligands, O et Cl<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> C.R. Natoli. In EXAFS and NESIII, Edited by K.O. Hodgson, B. Hedman, and J.E. Penna Hahn (Springer-Verlag) Berlin, 1984.

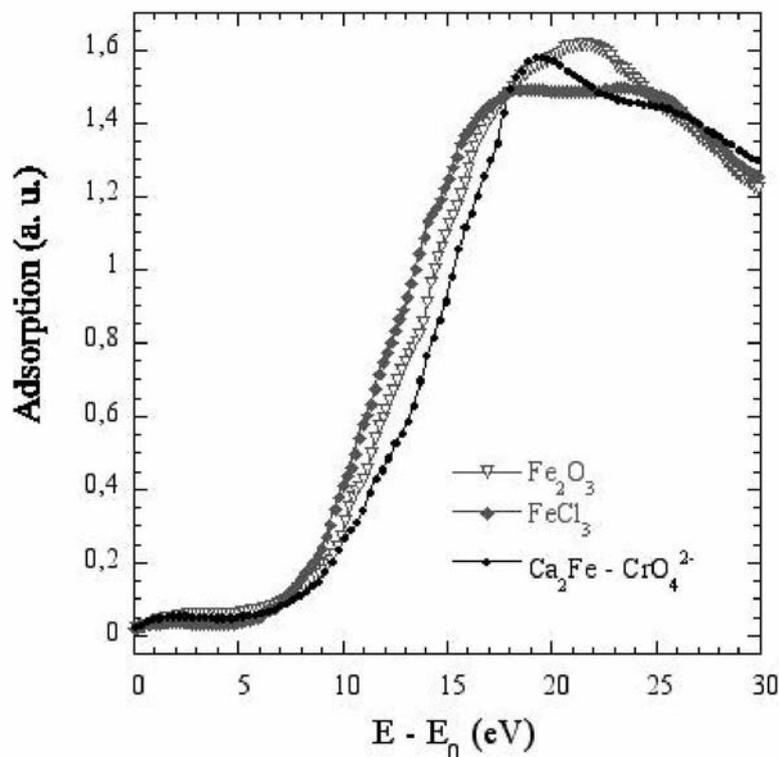


Figure 9. Spectre XANES au seuil K du Fe pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  comparée aux matériaux  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeCl}_3$ .

La montée au seuil pour le composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  nettement plus décalée vers les fortes énergies et l'absence de préseuil (figure 9) soulignent donc un environnement octaédrique du Fe dans ce composé et doit vraisemblablement refléter une interaction forte entre l'atome absorbeur et ses premiers ligands. Ceci devrait se traduire par une distance Fe-O dans le composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  plus faible dans ce cas par rapport à celle Fe-O dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (section 2.3).

L'évolution des spectres XANES de  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  en fonction de la température est observée sur la figure 10. On remarque de profonds changements dans l'allure des spectres. Tout d'abord, le maximum d'absorption correspondant à la raie blanche  $1s \rightarrow 4p$  bien défini pour le composé à température ambiante est très largement diminué au profit de l'intensité du préseuil. Cette tendance s'affirme avec la montée en température de 175 à 475°C. Cette variation d'intensité s'accompagne d'un déplacement du seuil vers de plus basses énergies, visible à la fois sur la partie élargie des spectres et sur la courbe de dérivée première (figure 11).

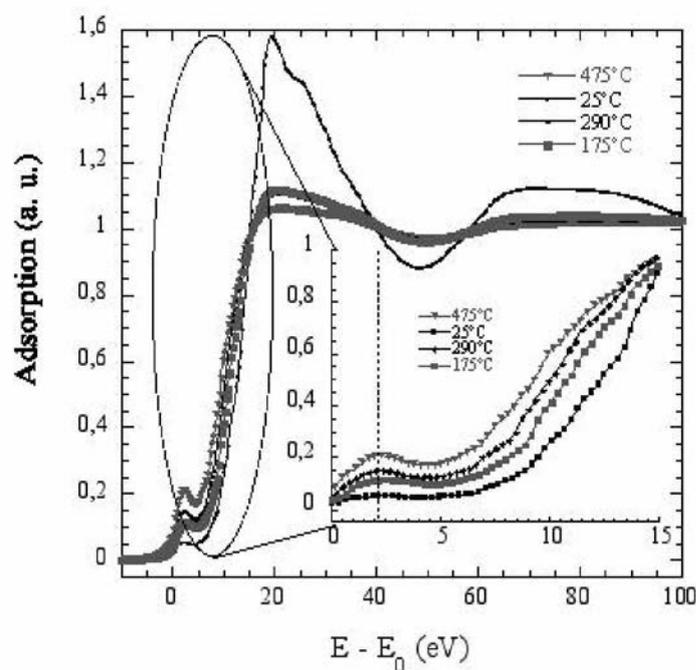


Figure 10. Evolution en température des seuils d'absorption au seuil K du Fe pour le composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ . La partie, préseuil et montée d'absorption, est élargie dans l'encadré.

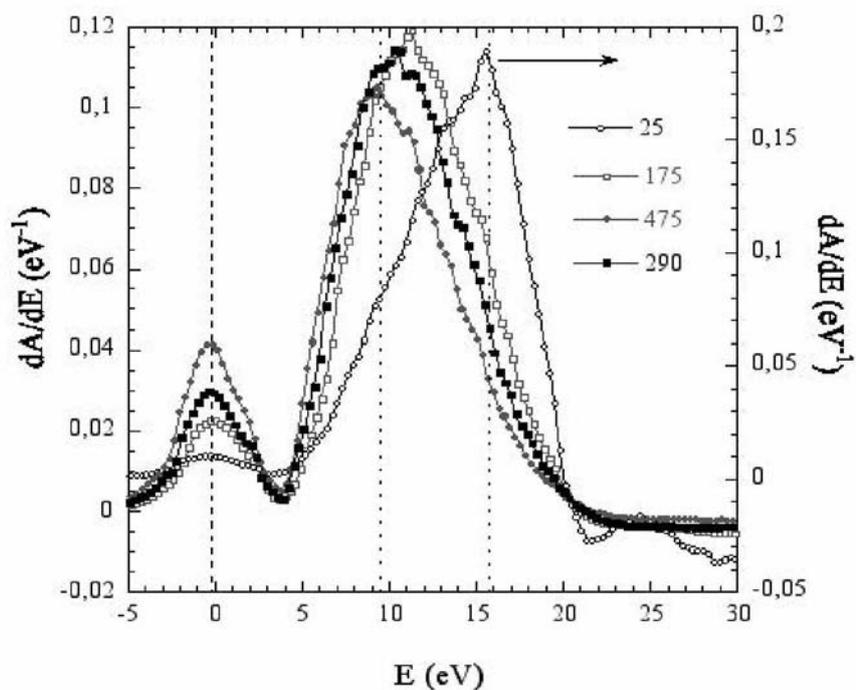


Figure 11. La dérivé première en énergie du spectre d'absorption au seuil K du Fe de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

Ces observations tendent à montrer que le cation  $\text{Fe}^{3+}$  initialement en environnement octaédrique est présent dans un site de plus basse symétrie lors du traitement thermique.

L'application de la loi de Kunzl (figure 12) semble indiquer une forte réduction des cations  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à un degré d'oxydation formel inférieur à +1 pour une température de  $475^\circ\text{C}$ . Ces observations sont à considérer avec la plus grande précaution, et doivent plutôt s'interpréter par de profonds changements structuraux (environnement Oh  $\rightarrow$  Td, changement de ligands hydroxylés  $\rightarrow$  oxygénés) induits lors du traitement thermique. L'analyse complémentaire de la structure fine est nécessaire pour une meilleure compréhension de ces changements structuraux.

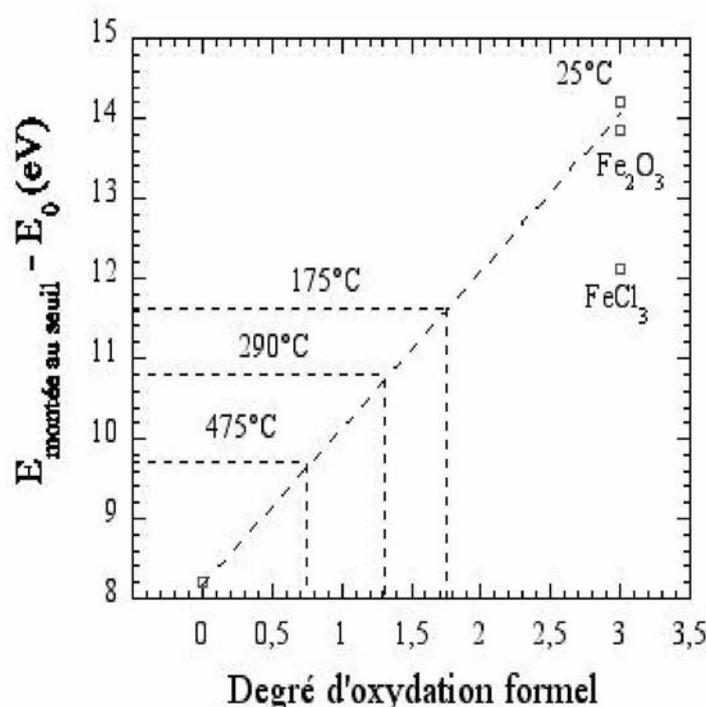


Figure 12. Energie de montée de seuil pour les produits référence. La linéarité est matérialisée par la droite en pointillé. Les énergies relatives du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^2]$  en température sont reportées.

## II. Etude EXAFS.

La spectroscopie EXAFS (acronyme en anglais pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) est basée sur l'étude des oscillations de la structure fine présentes après le seuil d'absorption. Le protocole utilisé pour l'analyse des spectres expérimentaux est présenté en annexe 3.

En appliquant les modèles appropriés et en se basant préalablement sur l'étude de composés référence, certains paramètres structuraux, nombre de voisins et distance, sont ensuite accessibles après affinement.

Comme nous l'avons constaté, l'étude au seuil d'absorption a permis de répondre à de nombreuses questions mais en a également soulevé d'autres. Nous tenterons d'apporter les réponses par l'étude EXAFS.

## II.1. Matériaux référence.

L'affinement de la structure locale de matériaux référence à partir des données cristallographiques est nécessaire, ceci explique notre choix de présenter le résultat de ces affinements dans ce paragraphe et non en annexe.

Le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cristallise dans un système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R-3c$ .

Le module de la transformée de Fourier du composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est reporté sur la figure 13. Le premier pic est caractéristique de l'environnement des atomes d'oxygène, le second est associé aux premières distances Cr-Cr. Ce module correspond à une pseudo-fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur, les distances n'étant pas corrigées du déphasage atomique.

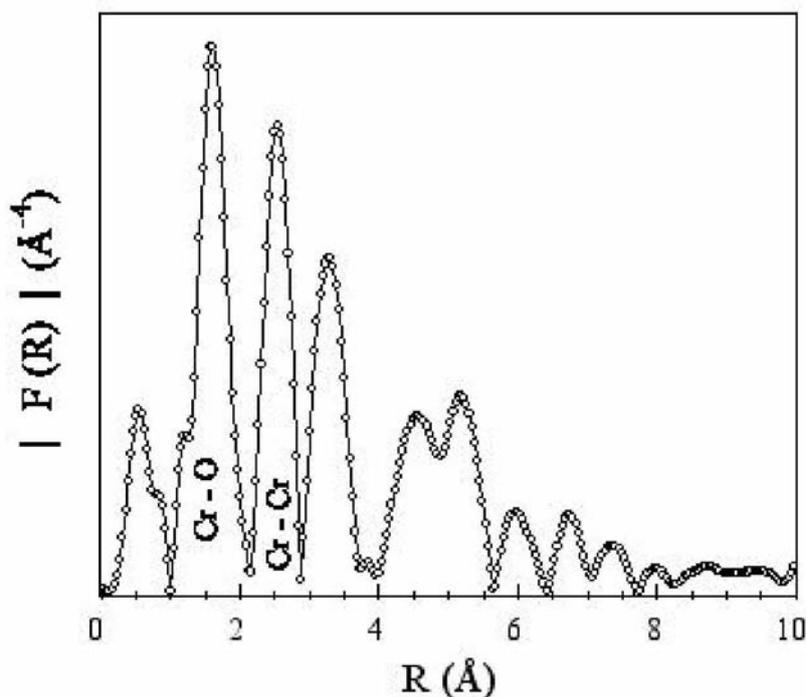


Figure 13. Module de la transformée de Fourier pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les distances ne sont pas corrigées du déphasage atomique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les cations  $\text{Cr}^{3+}$  sont en site octaédrique. L'affinement de l'oscillation EXAFS relative seule de la contribution Cr-O et obtenue après une "transformée de Fourier inverse" conduit à un très bon accord (figure 14).

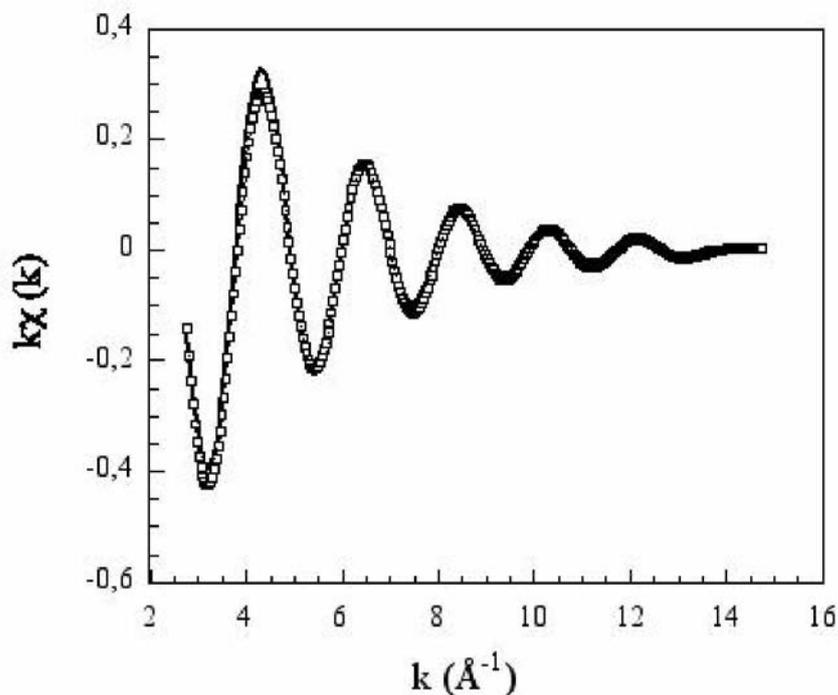


Figure 14. Simulation de la contribution Cr-O pour le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec (□) expérimentale et (—) théorique.

Les paramètres "physiques", tels que le facteur d'échelle  $S_0^2 = 0,9$  et le libre parcours moyen  $\Gamma_{\text{Cr/O}} = 0,72$ , sont extraits de cet affinement. Le facteur de Debye-Waller résultant de l'agitation thermique et du désordre structural est de :  $\sigma^2 = (7,43 \cdot 10^{-2})^2 \text{ \AA}^2$ .

A des distances plus longues, apparaissent les premières contributions métal-métal. Ces dernières sont affinées sur la base des données cristallographiques et, encore une fois, un excellent accord est observé entre le spectre expérimental et théorique (figure 15). Le libre parcours moyen  $\Gamma_{\text{Cr/Cr}}$  égale à 0,3. L'ensemble des résultats de l'affinement est reporté dans le tableau 1.

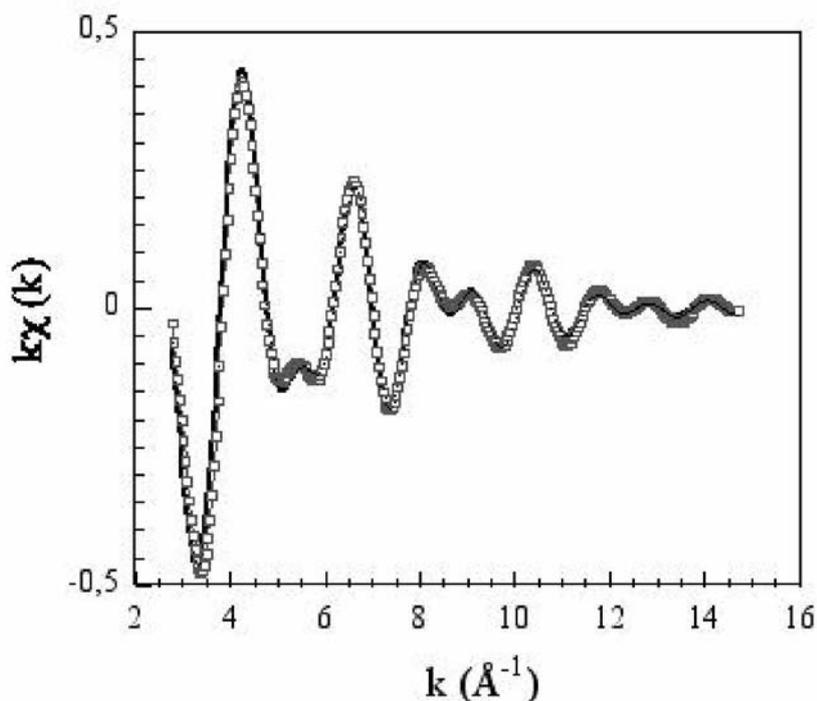


Figure 15. Simulation du premier (Cr-O) et second (Cr-Cr) pic du module de la transformée de Fourier pour le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ; avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Corrélation	N	R(Å)	$\sigma(10^{-2} \text{ \AA})$	$\rho$ (%)
	Cr-O	6	1,99	7,44	2
	Cr-Cr	3	2,89	6,99	
	Cr-Cr	1	2,65	9	

Tableau 1. Résultats des affinements au seuil K du Cr du composé de référence  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

De façon similaire, l'affinement de l'ordre local autour des atomes de Fe dans le composé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est réalisé.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristallise dans un système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ .

Le module de la transformée de Fourier du composé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est reporté sur la figure 16. Le premier pic est caractéristique de l'environnement des atomes d'oxygène, le second est associé aux premières distances Fe-Fe. Ce module correspond à une pseudo-fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbant, les distances n'étant pas corrigées du déphasage atomique.

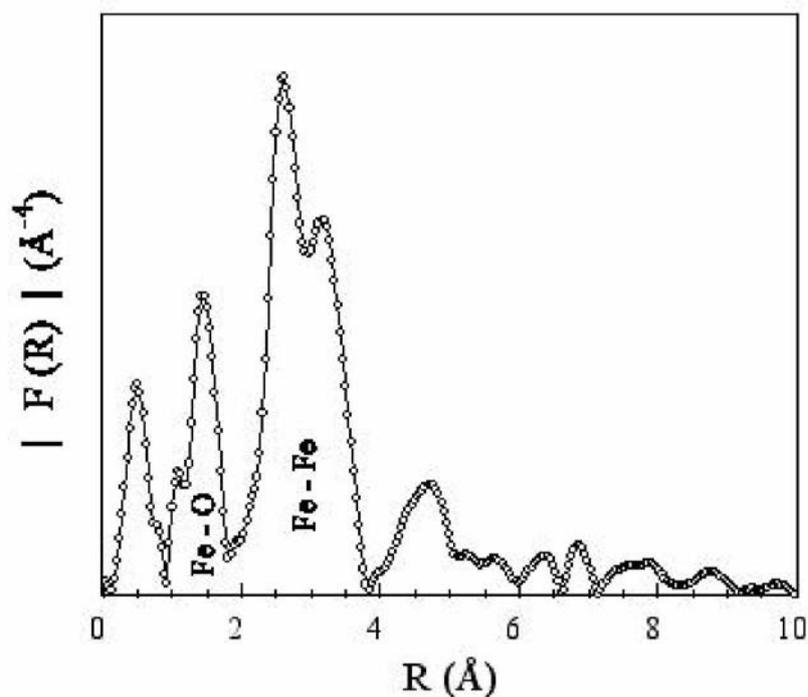


Figure 16. Module de la transformée de Fourier pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les distances ne sont pas corrigées du déphasage atomique.

La première sphère de coordination d'atomes d'oxygène autour de Fe est affinée à partir des données cristallographiques et en conservant les deux distances Fe-O de 1,94 et 2,11  $\text{\AA}$ .

L'accord entre spectre expérimental et théorique est excellent, une moyenne pondérée  $\langle \text{Fe-O} \rangle$  sur ces deux distances Fe-O conduit également à un bon accord (figure 17). L'ensemble des résultats de l'affinement est reporté dans le tableau 2.

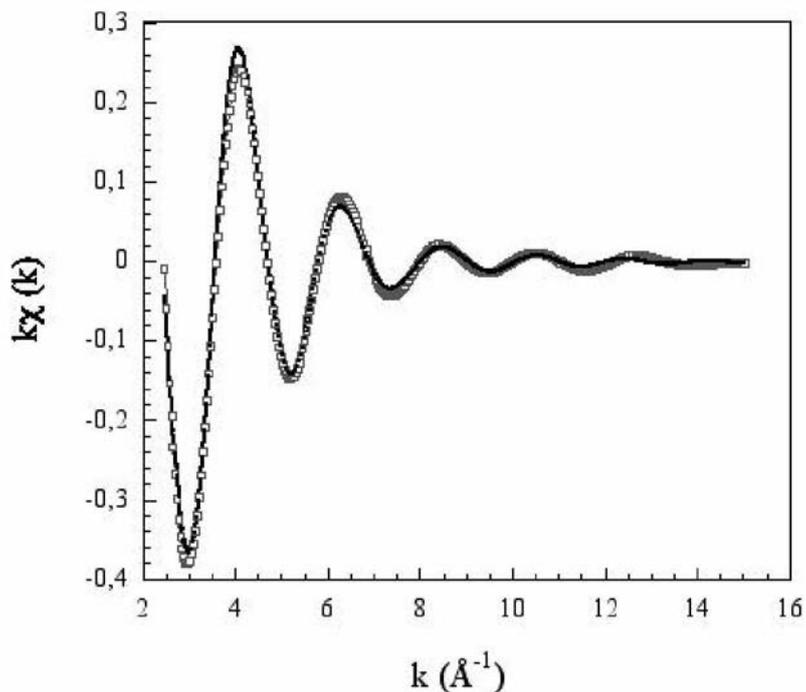


Figure 17. Simulation de la première contribution Fe-O dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ; avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Corrélation	N	R(Å)	$\sigma (10^{-2} \text{ \AA})$	$\rho(\%)$
	Fe-O	3	1,94	8,48	0,9
	Fe-O	3	2,11	11,29	

Tableau 2. Résultats des simulations Fe-O au seuil K du Fe pour le composé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ceci montre que la spectroscopie EXAFS permet d'apporter des informations précises sur les distances.

L'accord entre le spectre expérimental et théorique pour les distances plus longues Fe-Fe est toutefois moins bon (figure 18), même si cet accord visible sur la partie imaginaire (figure 19), reste toutefois très acceptable. Le léger désaccord, essentiellement sur l'intensité du spectre et pour les grandes valeurs de  $k$  ( $k > 11 \text{ \AA}^{-1}$ ), pourrait être expliqué par un état de cristallinité moyen du composé de référence.

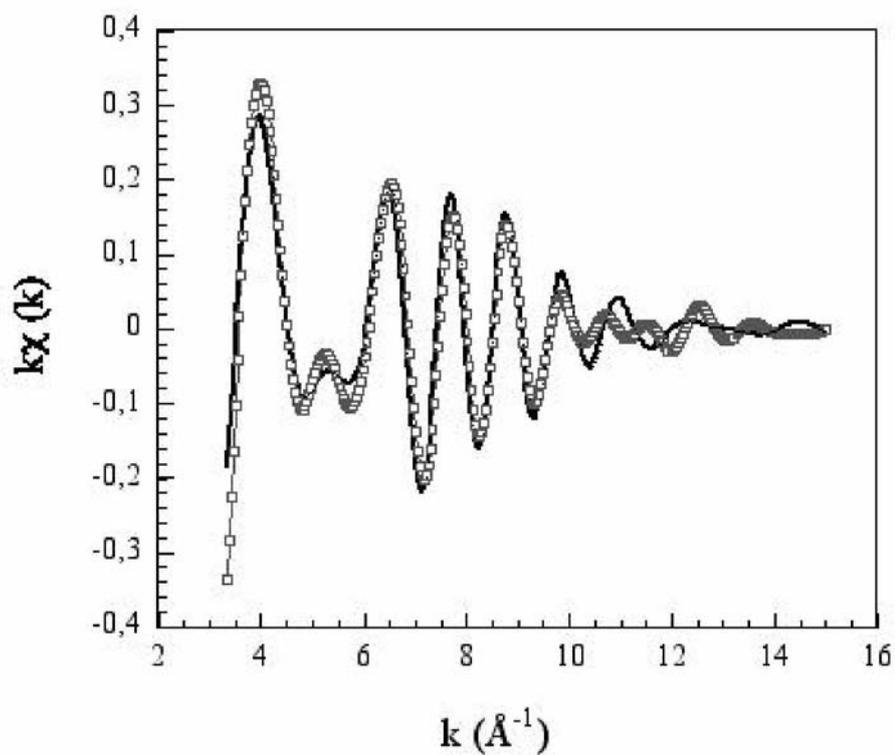


Figure 18. Simulation du premier (Fe-O) et second (Fe-Fe) pic du module de la transformée de Fourier de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; avec (□) expérimentale et (—) théorique.

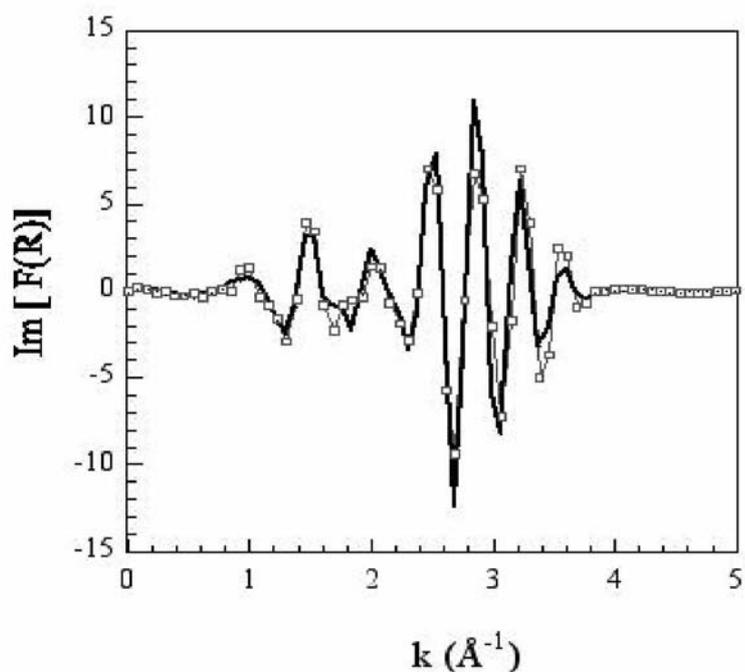


Figure 19. Partie imaginaire ((□) expérimentale et (—) théorique) de la distribution radiale autour du fer Fe-O et Fe-Fe dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Enfin, un dernier composé référence,  $\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}$  est étudié. La structure de ce dernier a été résolue par affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre à partir de la méthode Rietveld. L'affinement de l'ordre local permet non seulement d'obtenir des informations sur le couple absorbeur-rétrodiffuseur Fe-Ca mais aussi de valider celles obtenues lors de l'affinement de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}$  cristallise dans le groupe d'espace  $R\text{-}\bar{3}1^6$  avec les paramètres de maille suivant  $a(\text{\AA}) = 5,730(1)$  et  $c(\text{\AA}) = 23,3364(1)$ . Le module de la transformée de Fourier est présenté sur la figure 20.

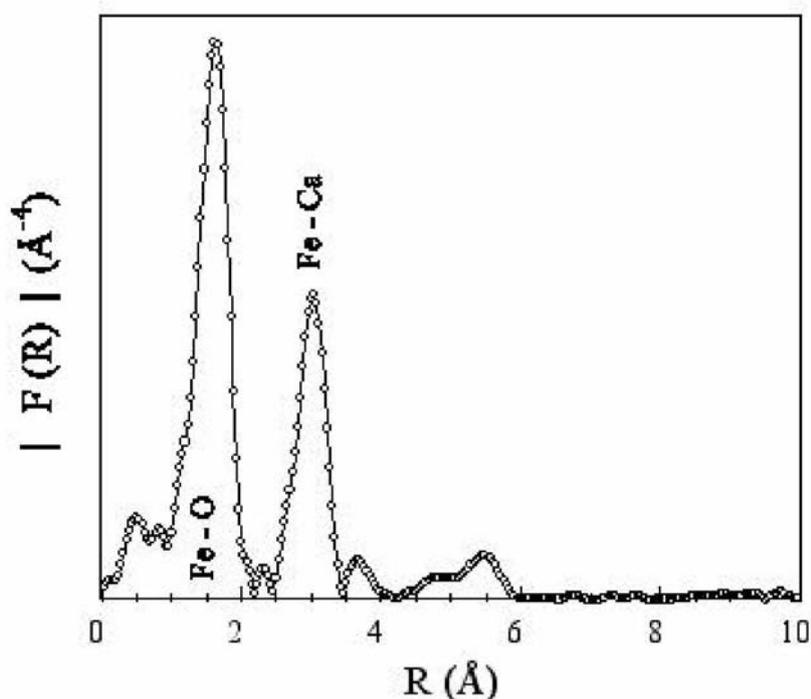


Figure 20. Module de la transformée de Fourier (TF) du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ .

L'affinement de l'ordre local des deux premières sphères de coordination composées de six atomes d'oxygène et de six atomes de calcium conduit à un très bon accord (figure 21 et tableau 3). Le libre parcours moyen extrait  $\Gamma_{\text{Fe/Ca}}$  est de 0,49.

$\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}$	Corrélation	N	R(Å)	$\sigma (10^{-2} \text{\AA})$	$\rho(\%)$
	Fe-O	6	2,02	8,57	2
	Fe-Ca	6	3,43	11,87	

Tableau 3. Résultats des simulations au seuil K du Fe du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ .

<sup>16</sup> Rousselot, I ; Taviot-Guého, C ; Leroux, F ; Leon, P; Palvadeau, P; Besse, J.P.; J. of Solid State Chem., 2002, 107, p. 137.

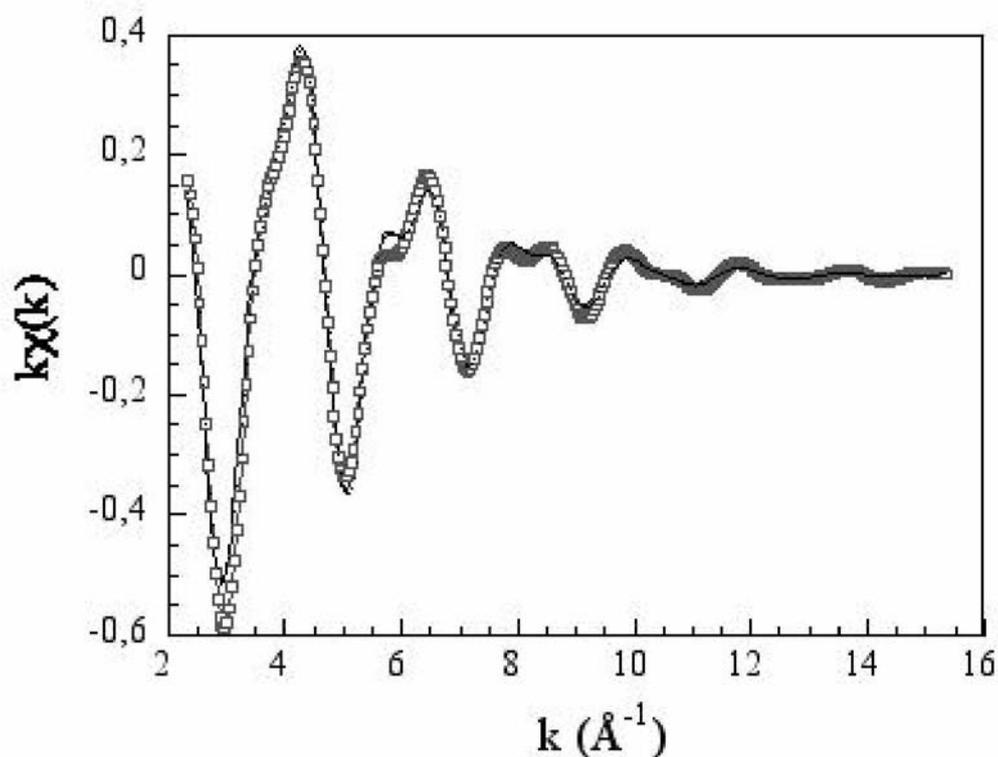


Figure 21. Simulation du premier (Fe-O) et second (Fe-Fe) pic du module de la transformée de Fourier de la phase  $[Ca_2-Fe-Cl]$  ; avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

En toute rigueur, les spectres des composés référence auraient du être affinés de la même manière pour chaque température utilisée lors de l'étude *in situ*. Pour un souci de temps d'expérience et en émettant l'hypothèse que seul le facteur de Debye-Waller pouvait être majoritairement affecté en température, les autres paramètres sont considérés constants sur la gamme de température utilisée.

## II.2. Composé $[Ca_2-Al-CrO_4^{2-}]$ .

Le module de la transformée de Fourier au seuil K du Cr pour le composé  $[Ca_2-Al-CrO_4^{2-}]$  préparé par coprécipitation est présenté sur la figure 22.

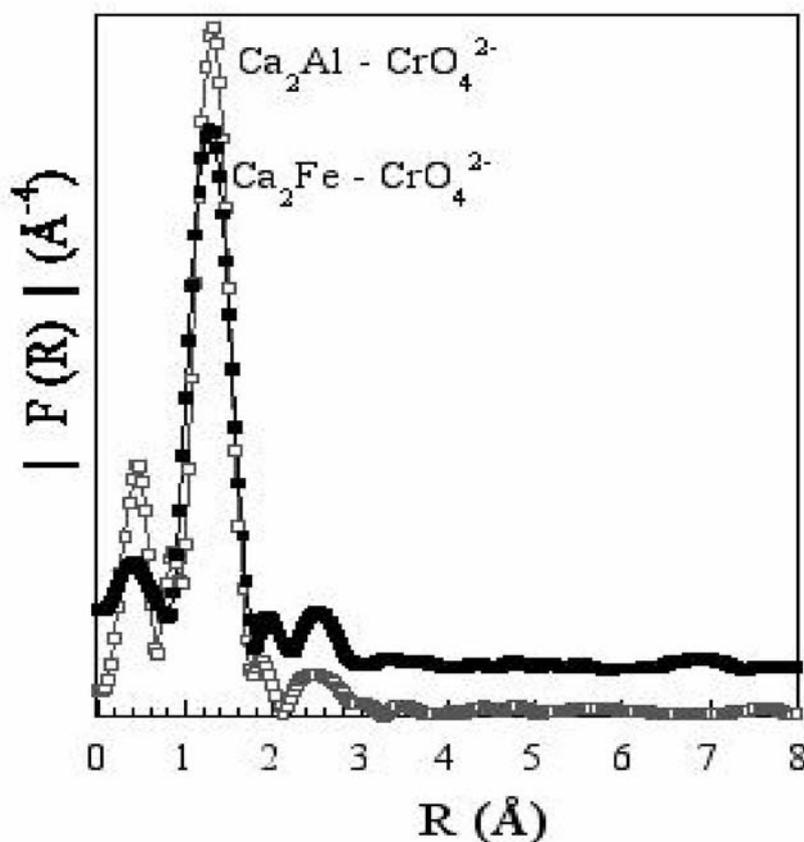


Figure 22. Comparaison du module de la transformée de Fourier au seuil K du Cr des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

La contribution observée sur le module de la transformée de Fourier (TF) est attribuée à la présence d'atomes d'oxygène autour du Cr, ceux-ci sont en effet aisément identifiables par leur signature (battement et décroissance de l'amplitude) sur le signal  $k\chi(k)$ .

Une première constatation est réalisée : l'environnement local observé par la spectroscopie EXAFS ne concerne que le premier polyèdre de coordination. Les contributions très faibles observées à plus longue distance ne pourront pas être affinées. Ceci montre, sans doute du fait de l'agitation thermique mais aussi d'un certain désordre structural présent dans l'interfeuillet, qu'aucune information relative à la distance entre les entités interlamellaires et le feuillet ou bien encore au phénomène possible de greffage ne pourra être fournie.

L'affinement de la contribution des atomes d'oxygène (figure 23) conduit à la présence de Cr en site tétraédrique présentant une distance Cr-O de 1,69 Å. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse XANES.

De plus, la distance Cr-O est très proche de celle calculée pour des cations Cr hexavalents à partir des relations semi empiriques de Brown<sup>17,18</sup> mettant en relation la coordinence et un terme de force de liaison.

<sup>17</sup> Brown, I.D. (1981). Structure and Bonding in Crystals, Vol.2 edited by M. O'Keeffe, & A. Navrotsky, pp.1-30. New York : Academic Press.

<sup>18</sup> O'Keeffe, M, (1989), Struct. Bonding. (Berlin), 71, 162-190.

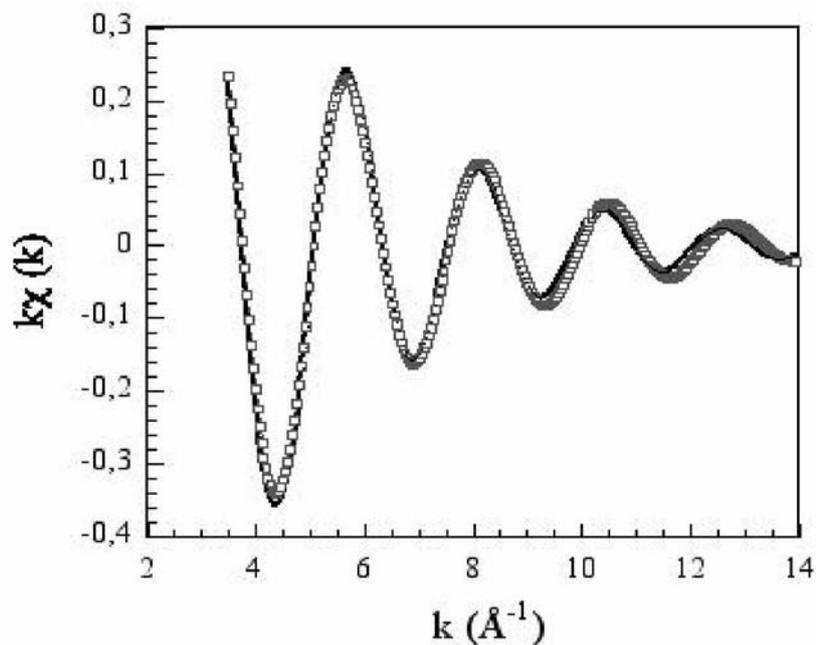


Figure 23. Simulation du premier pic Cr-O du module de la transformée de Fourier du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  obtenu par coprécipitation ; avec ( $\square$ ) expérimentale et ( $-$ ) théorique.

L'affinement de la contribution Cr-O pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  préparée par réaction d'échange conduit aux mêmes résultats.

L'évolution en température des modules de transformée de Fourier est reportée sur la figure 24. On remarque une nette diminution d'intensité de la contribution Cr-O et de celle du rapport signal sur bruit.

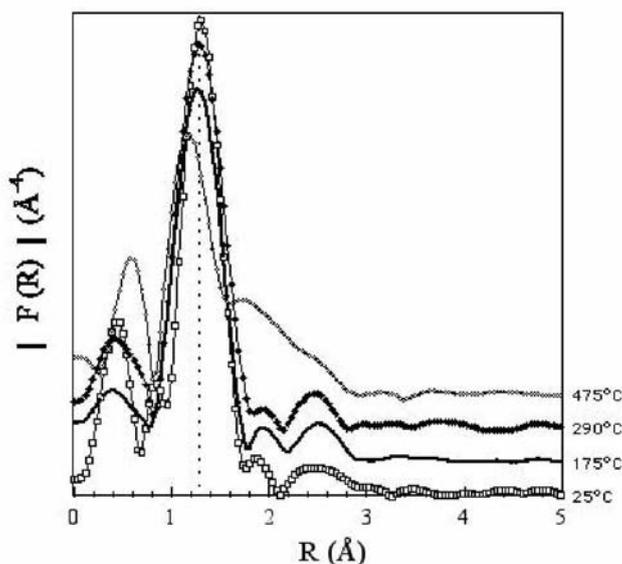


Figure 24. Evolution en température des modules de transformée de Fourier de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  obtenue par coprécipitation. Les distances ne sont pas corrigées du déphasage atomique.

L'affinement des spectres enregistrés en condition *in situ* est réalisé pour cinq différentes températures (figure 25). On remarque dans chaque cas l'excellent accord entre spectre expérimental et théorique. La distance Cr-O reste constante jusqu'à une température de 600°C, cette distance se rallonge ensuite à 1,73 Å à 800°C.

Cette variation est toutefois faible et reste insuffisante pour expliquer le déplacement observé sur le spectre XANES à cette température.

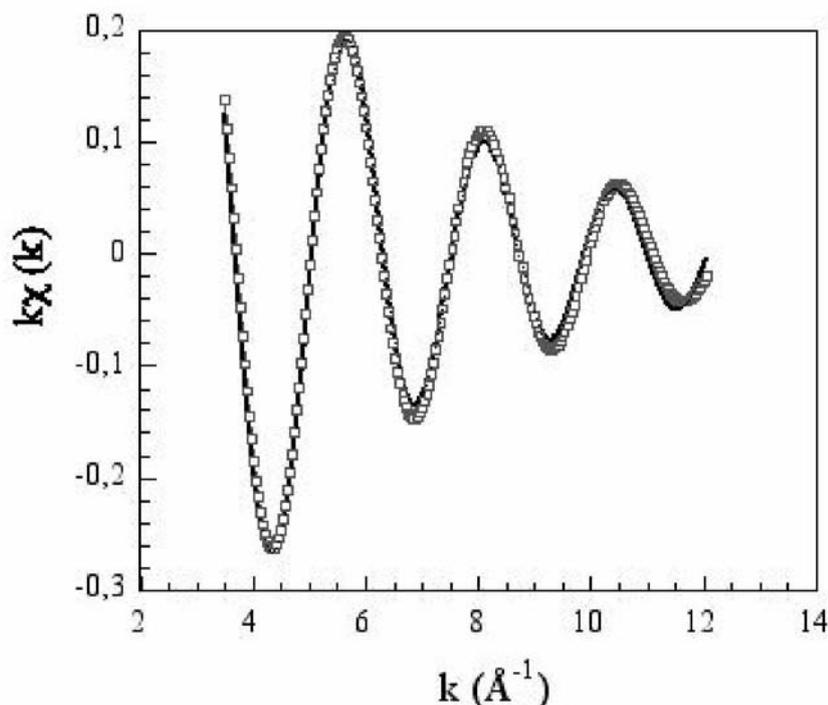


Figure 25. Simulation du premier pic (Cr-O) du module de la transformée de Fourier du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  obtenu par coprécipitation et traité à 290°C ; avec (□) expérimentale et (—) théorique.

Avec l'augmentation de température, on remarque une diminution "apparente" du nombre de voisins et une augmentation du facteur de Debye-Waller, en accord avec une diminution du signal  $k\chi(k)$  puisque ce facteur est atténuateur en  $e^{-2\sigma^2 k^2}$  dans l'équation EXAFS (Annexe 3), et que  $\sigma$  et  $N$  sont fortement corrélés lors de l'affinement.

La variation de  $\sigma^2$  en température, est quasiment linéaire (figure 26), en admettant un tel comportement à basse température, une valeur de  $\sigma$  de  $3,66 \cdot 10^{-2}$  Å serait alors attendue à la température de l'azote liquide.

L'ensemble des résultats d'affinement des spectres enregistrés en fonction de la température est reporté dans tableau 4.

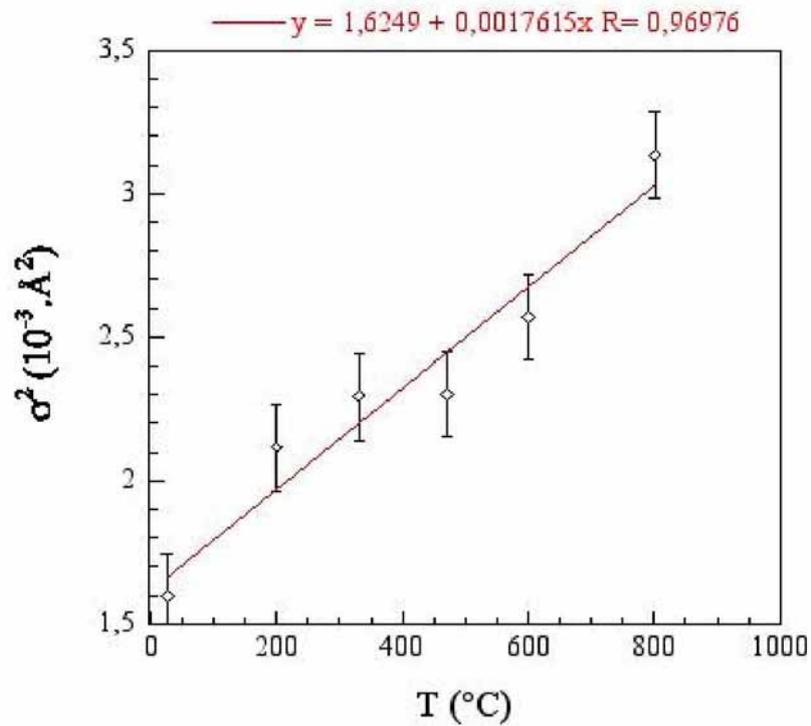


Figure 26. Variation de  $\sigma^2$  en fonction de la température.

$[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{cop}}$	Corrélation	N	R(Å)	$\sigma (10^{-2} \text{ Å})$	$\rho(\%)$
25°C	Cr-O	3,8	1,69	4,26	1,55
200°C	Cr-O	3,6	1,69	4,61	1,49
470°C	Cr-O	3,3	1,70	4,81	1,17
600°C	Cr-O	3,0	1,70	5,07	3,29
800°C	Cr-O	3,1	1,73	5,61	2,32
$[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4]_{\text{exch}}$					
25°C	Cr-O	3,3	1,69	3,09	2
650°C	Cr-O	2,3	1,70	3,32	2,64

Tableau 4. Résultats des simulations au seuil K du Cr de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^2]$  coprécipitée et échangée.

### II.3. La phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ , comparaison avec la phase $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ .

L'étude EXAFS au seuil K du Cr de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  conduit à des résultats similaires à ceux obtenus pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$ , à savoir :

- i) à température ambiante les cations  $\text{Cr}^{6+}$  sont en site tétraédrique,
- ii) le site tétraédrique n'est pas modifié en fonction de la température,
- iii) la diminution du signal  $k\chi(k)$  en température se traduit par une augmentation du facteur de Debye-Waller.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 5.

$\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4$	Corrélation	N	R(Å)	$\sigma (10^{-2} \text{ \AA})$	$\rho(\%)$
25°C	Cr-O	3,5	1,68	4,03	0,8
175°C	Cr-O	2,7	1,68	1,54	0,9
290°C	Cr-O	2,6	1,68	3,4	0,9
475°C	Cr-O	2,9	1,68	5	5,76

Tableau 5. Résultats des simulations au seuil K du Cr de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

Au seuil K du Fe, le module de la transformée de Fourier présente une allure atypique d'une phase de type hydrocalumite (figure 27). La première contribution est attribuée à la sphère de coordination Fe-O et la seconde correspond aux premiers contacts métal-métal. Cependant cette dernière est composée de deux lobes, suggérant donc la présence de deux distances distinctes Fe-cation, contrairement au lobe unique généralement observé comme dans le cas de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  sur la figure 27.

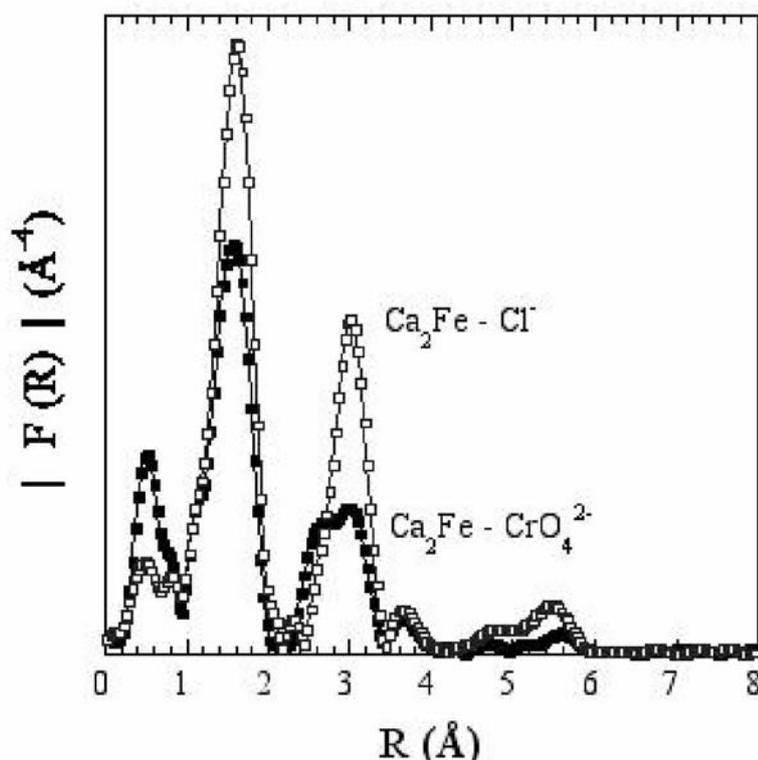


Figure 27. Comparaison des modules de la transformée de Fourier au seuil K du Fe des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

L'affinement de la première sphère de coordination conduit à la présence de 6 atomes d'oxygène à une distance Fe-O de 2 Å. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus de l'analyse XANES.

L'affinement des couches Fe-cation s'est avéré plus compliqué. Nous avons tout d'abord émis l'hypothèse que les cations étaient  $\text{Ca}^{2+}$ , ou autrement dit que seuls les cations divalents entouraient  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette hypothèse est généralement admise puisque des centres trivalents accolés provoqueraient un excès de charge structurellement insupportable à la fois dans le feuillet et dans l'espace interlamellaire.

L'affinement est alors réalisée en incorporant deux couches distinctes, le résultat conduit à une distance courte Fe-Ca de 3,16 Å et une longue à 3,48 Å. Il est à noter que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  se distribuent de façon presque équitable sur les deux distances. La présence de ces deux distances Fe-Ca est indiscutable comme le montre la partie imaginaire reportée sur la figure 28.

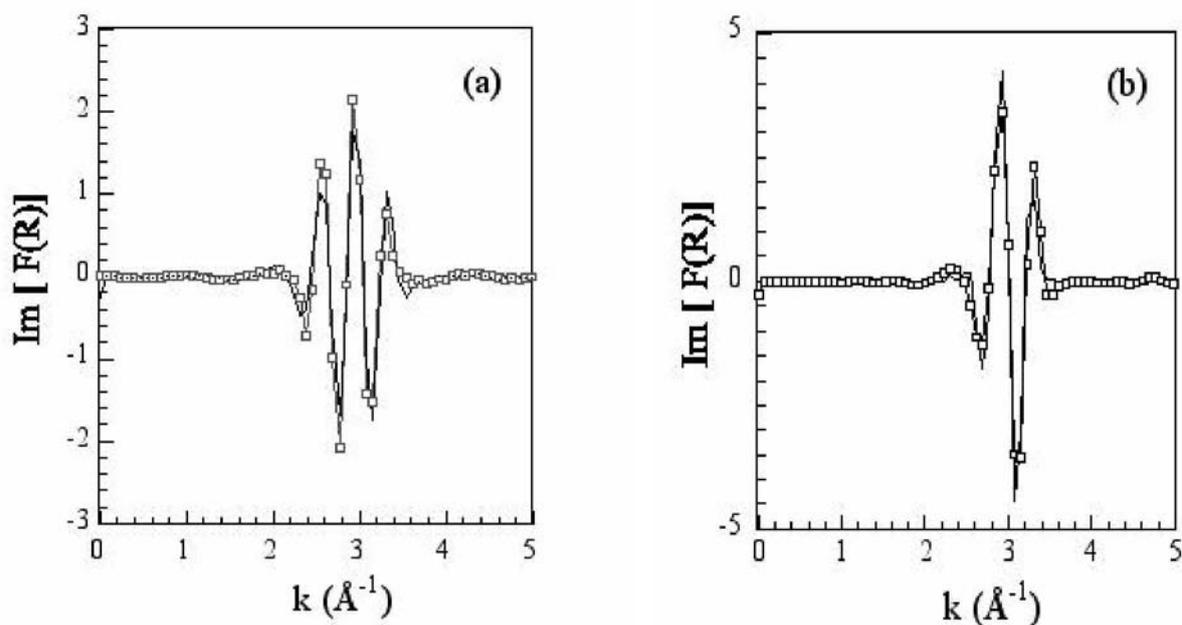


Figure 28. Partie imaginaire correspondant à la contribution Fe-Ca ; (a) dans la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  et (b) dans la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ ; avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

La seconde couche Fe-Ca et l'ensemble des deux premières couches Fe-O et Fe-Ca ont été affinés, la figure (29) montre le bon accord obtenu entre le spectre expérimental et théorique.

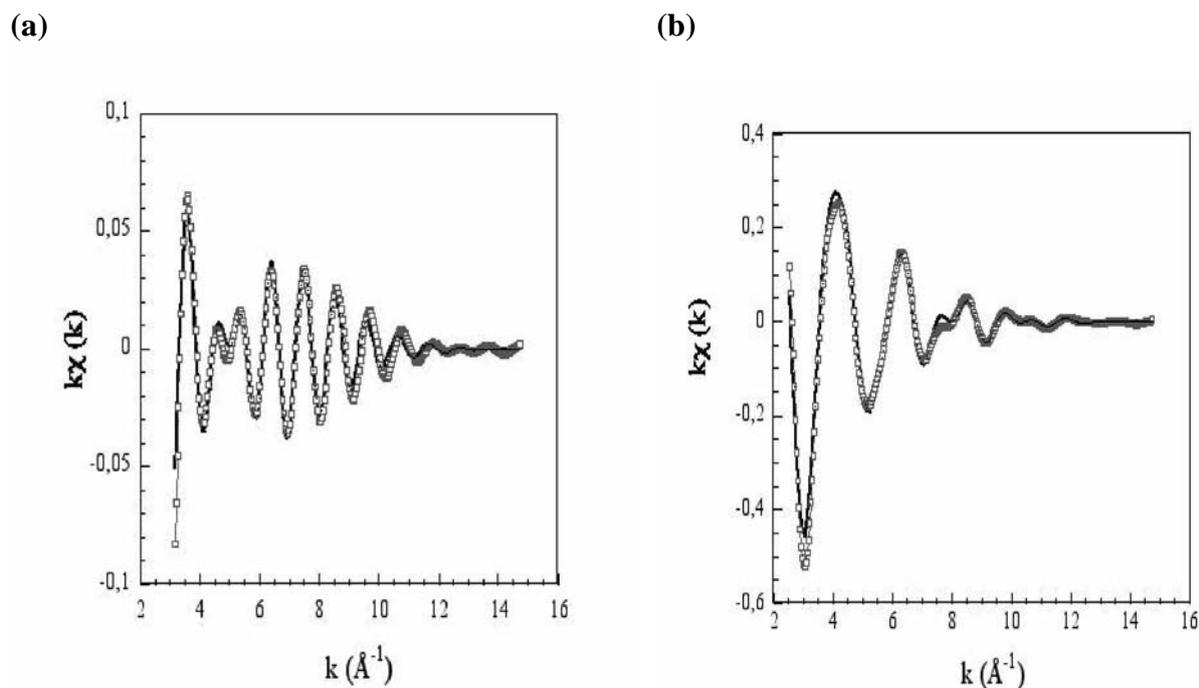


Figure 29. Simulation de la couche (a) Fe-Ca seule composée de deux contributions et (b) des deux premières couches Fe-O, Fe-Ca dans la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  ; avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

La présence de deux distances Fe-Ca en  $P_2$ , première corrélation métal-métal, pose des questions d'ordre fondamental. Dans la littérature, cette situation rare est observée pour le composé de type hydrotalcite de composition cationique  $\text{Cu}_2\text{Cr}$ <sup>19,20</sup> et est expliquée par l'effet Jahn-Teller du cation  $\text{Cu}^{2+}$ , distordant fortement l'octaèdre  $\text{Cu}(\text{OH})_6$ . Ainsi, la contribution métallique  $P_2$  apparaît sur le module de la transformée de Fourier au seuil K du Cr sous la forme de deux lobes, comme pour le composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

Nous pouvons admettre que cette situation soit équivalente pour ce dernier du fait du polyèdre de coordination particulier des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le cation  $\text{Ca}^{2+}$  complète sa sphère de coordination avec un atome d'oxygène d'une molécule d'eau interlamellaire, créant ainsi une coordinence 6+1.

Ceci peut s'avérer être suffisant pour induire deux distances distinctes Fe-Ca, une courte correspond aux cations localisés dans le plan du feuillet et une plus longue pour les cations s'écartant de ce feuillet.

Dans cette hypothèse, et par comparaison aux résultats obtenus pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  la double contribution Fe-Ca de  $P_2$  serait alors induite par la coprécipitation en présence des ions chromate, l'espèce invitée influençant dans ce cas le plissement de la charpente inorganique.

Il convient de remarquer le facteur de Debye-Waller relativement élevé obtenu pour la contribution Fe-O, preuve d'un désordre structural important au sein du feuillet.

On ne peut écarter complètement l'hypothèse d'un composé amorphe obtenu lors de la coprécipitation de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ , mais cette hypothèse est peu probable puisque la contribution attendue pour  $P_2$  ne pourrait alors être expliquée par un seul des deux lobes.

L'évolution des modules de transformée de Fourier en fonction de la température est reportée sur la figure 30. Qualitativement, on remarque une très nette diminution de la première contribution associée au couple absorbeur rétrodiffuseur Fe-O, l'allure générale de  $P_2$  reste conservée avec l'observation des deux lobes jusqu'à une température de 290°C. Au delà de cette température, le rapport signal sur bruit est trop faible pour permettre de mener à bien un affinement.

<sup>19</sup> H.Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy, and J.P. Besse. J. Phys. Chem. B 200, 104, 5915-5923.

<sup>20</sup> C. Taviot-Guého, F. Leroux, C. Payen, J.-P. Besse. Applied Clay Science 28 (2005) 111-120.

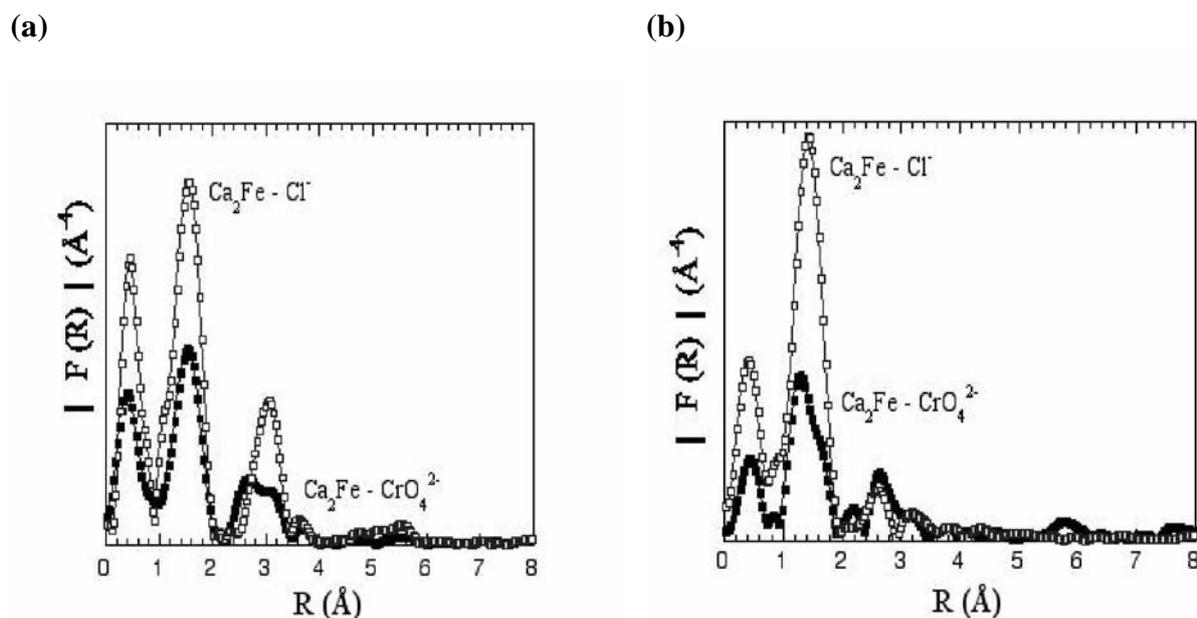


Figure 30. Evolution des modules de transformée de Fourier en fonction de la température de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Fe}-\text{CrO}_4^{2-}]$  (seuil K du Fe). Les modules de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Fe}-\text{Cl}]$  aux mêmes températures sont reportés pour comparaison (a) à  $175^\circ\text{C}$  et (b) à  $290^\circ\text{C}$ . Les distances ne sont pas corrigées du déphasage atomique.

L'affinement du composé  $[\text{Ca}_2\text{Fe}-\text{CrO}_4^{2-}]$  à  $175^\circ\text{C}$  est présenté sur la figure 31. Un bon accord est obtenu lors de l'affinement de la première contribution Fe-O, celui-ci conduit à une très nette diminution du nombre de voisins ainsi qu'à un léger rétrécissement de la distance Fe-O (tableau 6).

$\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4$	Corrélation	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma (10^{-2} \text{\AA})$	$\rho(\%)$
$25^\circ\text{C}$	Fe-O	6	2,00	10,91	6
	Fe-Ca	3,3	3,48	11,50	
	Fe-Ca	2,6	3,16	11,50	
$175^\circ\text{C}$	Fe-O	4,0	2,01	13,71	2,62
	Fe-Ca	3,3	3,44	13,91	
	Fe-Ca	3,0	3,12	13,90	
$290^\circ\text{C}$	Fe-O	4	1,91	11,1	2
	Fe-Ca	1,3	3,44	13,28	
	Fe-Ca	1,6	3,17	13,06	

Tableau 6. Résultats des affinements au seuil K du fer de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Fe}-\text{CrO}_4^{2-}]$ .

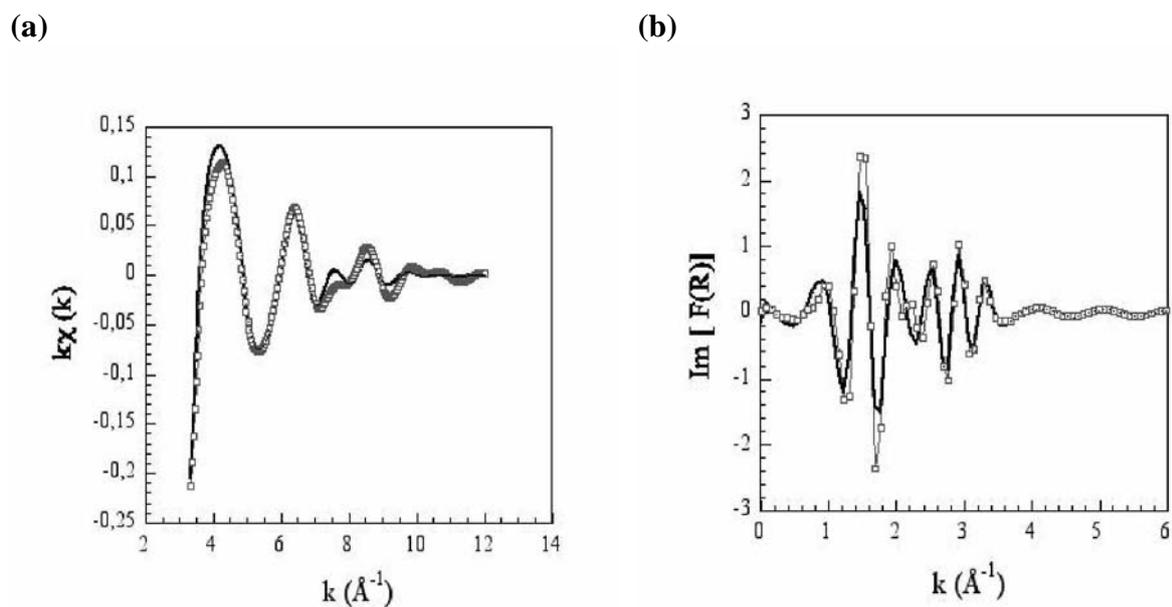


Figure 31. Simulation EXAFS au seuil K du Fe du composé  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  ; (a) à  $175^\circ\text{C}$  et (b) la partie imaginaire, avec ( $\square$ ) expérimentale et (—) théorique.

Le résultat obtenu relatif au nombre d'atome d'oxygène dans la première sphère de coordination des cations  $\text{Fe}^{3+}$  est en accord avec les observations XANES. Il semble bien que dès  $175^\circ\text{C}$ , les cations  $\text{Fe}^{3+}$  passent d'un environnement octaédrique en tétraédrique. Cette modification locale s'accompagne d'une amorphisation du composé (chapitre II). Il est important de noter que ce changement structural de site des cations  $\text{Fe}^{3+}$  se produit à plus haute température pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  montrant à nouveau la différence très nette entre ces deux phases de type hydrocalumite.

L'étude menée en spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de compléter les informations sur les phases hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{-Al-CrO}_4^{2-}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  et leurs comportements en température.

L'oxoanion interlamellaire de type  $\text{CrO}_4^{2-}$  conserve un environnement tétraédrique jusqu'à de hautes températures ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) et l'état d'oxydation du  $\text{Cr}^{6+}$  reste inchangé, ceci quelque soit la matrice hydrocalumite  $\text{Ca}_2\text{-Al}$  ou bien  $\text{Ca}_2\text{-Fe}$  et les différents modes de préparation.

Si la matrice hydrocalumite semble n'avoir que peu d'effets sur l'entité interlamellaire dans ce cas présent, il n'en est pas de même de celui de l'anion interlamellaire sur les feuillets inorganiques.

Ainsi, comme a pu le révéler la comparaison des spectres recueillis au seuil K du Fe des phases  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  et  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ , préparées par coprécipitation, la nature de l'espèce invité  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$  semble orienter de façon importante l'agencement atomique intralamellaire. Proche de l'idéalité dans le cas du matériaux  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$  avec l'observation d'un pic  $\text{P}_2$  unique, la déviation à l'idéalité de la contribution Fe-Ca dans la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$  pourrait s'expliquer par un plissement important du feuillet.

Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  adoptent un environnement tétraédrique avec l'augmentation de la température, observé dès  $175^\circ\text{C}$  dans le cas de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ , ce changement structural est retardé pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-Cl}]$ .

L'amorphisation des phases hydrocalumite se traduit également au niveau local par une forte augmentation du désordre caractérisé par le facteur de Debye-Waller.

### III. Etude par spectroscopie Mössbauer

Une étude par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été réalisée sur la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ . Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant les radiations  $\gamma$  d'une source  $^{57}\text{Co/Rh}$ . Les spectres ont été affinés par la méthode de moindres carrés, sur la base de raies Lorentziennes. Les déplacements isomériques ( $\delta$ ) sont exprimés par rapport à la référence  $\alpha\text{-Fe}$  à 300K. Nous avons vérifié, pour quelques échantillons, que les contributions relatives des différentes sites n'évoluent pas de façon significative quand on abaisse à 77 K la température de mesure, ceci montre que les valeurs de A (aire totale d'absorption) déterminées à températures ambiante peuvent être considérées comme représentatives des populations des différentes sites. Ensuite le composé a été calciné aux températures suivantes (100, 150, 200, 250, 300 et 350°C). Ces températures sont proches de celles utilisées pour l'étude précédente XAS, ceci devrait nous permettre de vérifier l'exactitude de nos précédentes conclusions.

La figure 32 présente les enregistrements des spectres Mössbauer à différentes températures de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ . Sur le spectre à température ambiante, un doublet est observé. Cette contribution a dû être affinée en supposant la présence de deux sites de fer (que nous avons communément noté Fe(1) et Fe(2)), pour avoir le meilleur accord possible entre les données expérimentales et théoriques. La présence de ces deux sites pourrait correspondre aux deux distances Fe-métal affinées en EXAFS (XAS section 2.3).

Les deux déplacements isomériques très proches l'un de l'autre pour les deux sites (0,35 et 0,36 mm/s respectivement) sont typiques d'un environnement octaédrique du  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>21,22,23,24,25</sup>, par contre le large écart quadripolaire (0,47 et 0,78 mm/s, respectivement), peut être expliqué par une faible symétrie de charge constituant l'environnement du  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>26,27</sup>. Structuralement, ceci implique une distorsion de l'octaèdre  $\text{Fe}(\text{OH})_6$  dans les deux sites.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés après différents traitements thermiques. On remarque une évolution dans les populations relatives des deux sites Fe(1) et Fe(2), la contribution du site Fe(1) diminue au profit de celle de Fe(2) (figure 33). Le déplacement isomérique demeure constant jusqu'à une température de 200°C, l'écart quadripolaire, quant à lui, augmente pour les deux sites de façon constante jusqu'à cette température (figure 34).

Au dessus de 200°C, on observe une très forte discontinuité dans la variation des paramètres. Le déplacement isomérique des deux populations chute de 0.35 à 0.2  $\text{mms}^{-1}$  alors que, dans le même temps, l'écart quadripolaire augmente fortement.

<sup>21</sup> F. Menil. *J.Phys.Chem. Solids*, 46 (1985) 763.

<sup>22</sup> Antoin Géhin, Christian Ruby, Mustapha Abdelmoula, Omar Benali, Jaafar Ghanbaja, Philippe Rafait, Jean-Marie R. Génin. *Solid State Sciences* 4 (2002) 61-66.

<sup>23</sup> O. Castelein, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, J.P. Bonnet, P. Blanchart. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2003) 1767-1773.

<sup>24</sup> Lilian Simon, Michel François, Philippe Rafait, Guillaume Ranaudin, Michèle Lelaurain, Jean-Marie R. Génin. *Solid State Sciences* 5 (2003) 327-334.

<sup>25</sup> Max Wilke, Georg M. Partzsch, Ralf Bernhardt, Dominique Lattard. *Chemical Geology* (2005) (in press)

<sup>26</sup> J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, A.L. Shaula, G.C. Mather, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, J.R. Frade. *Materials Letters* 59 (2005) 1644-1648.

<sup>27</sup> Q. Huynh, J.M.M. Millet *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 887-894

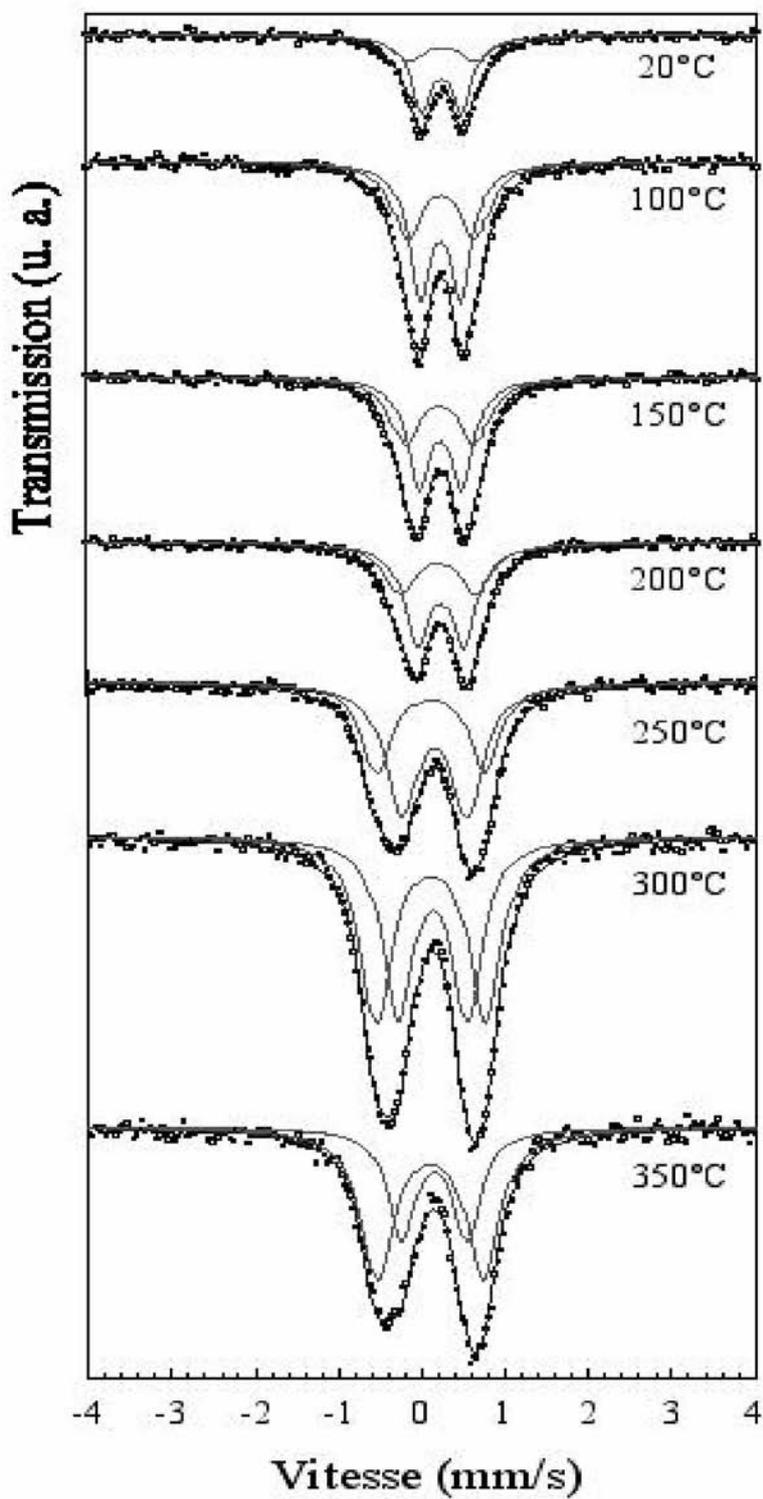


Figure 32. Spectres Mössbauer à différentes températures de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4^{2-}]$ .

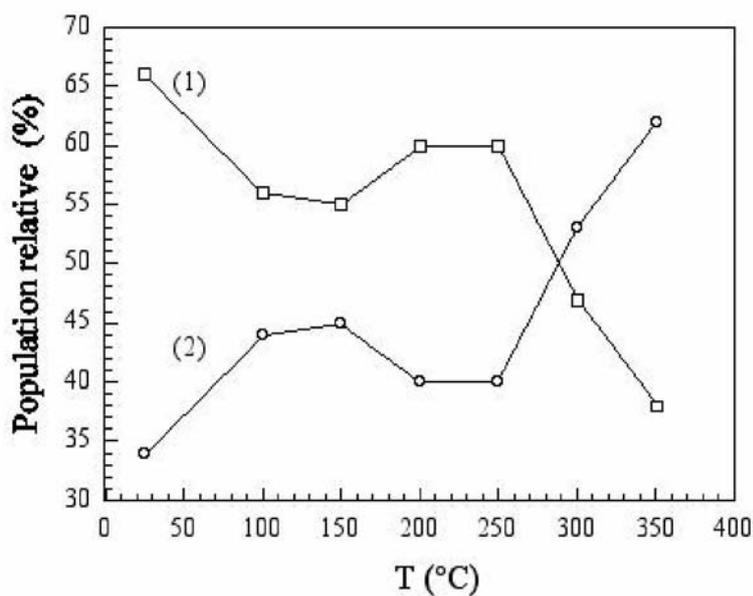


Figure 33. Population relative des sites Fe(1) et Fe(2) en fonction de la température.

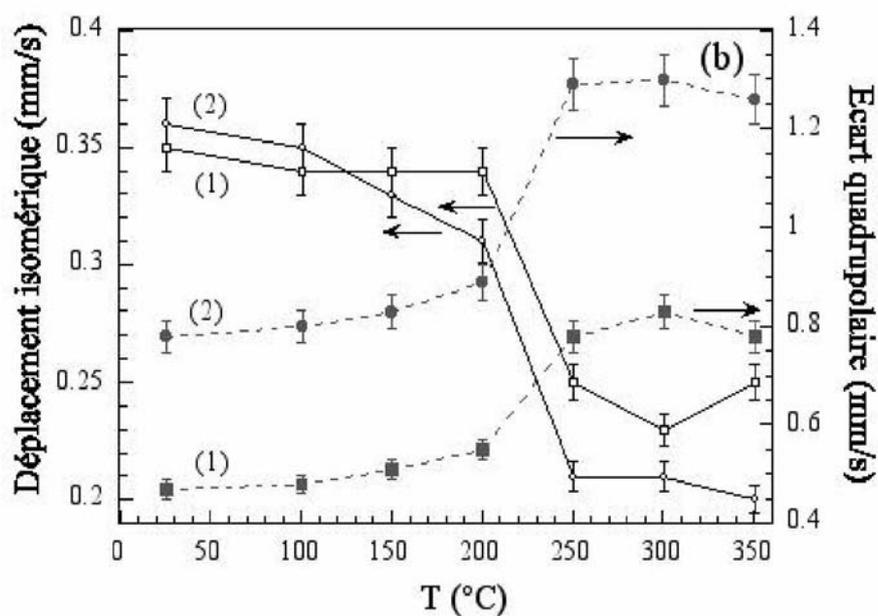


Figure 34. Evolution des paramètres de Mössbauer (déplacement isomérique (IS) et écart quadripolaire (QS)) correspondant aux sites (1) et (2) en fonction de la température.

## IV. Conclusion

L'étude de l'ordre local par les spectroscopies d'absorption des rayons X et Mössbauer des phases de type hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{-Me-X}]$  avec  $\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}$  et  $\text{X} = \text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  aux différents seuils K d'absorption (V, Cr et Fe) enregistrés *in situ* a permis le suivi de l'évolution structurale de ces matériaux en température, à la fois dans le feuillet et également dans l'espace interlamellaire lorsque ceci était possible.

Les résultats confirment la présence de vanadium et de chrome dans les deux phases hydrocalumite échangées. Le vanadium conserve un degré d'oxydation +5 et un environnement tétraédrique, mais il subit une forte distorsion avec l'augmentation de la température. L'environnement tétraédrique du chrome est, quant, à lui conservé jusqu'à de hautes températures.

Pour la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4]$ , l'étude XAS montre que la matrice hydrocalumite semble n'avoir que peu d'effets sur l'entité interlamellaire, il n'en est pas de même sur les feuillets inorganiques. Ainsi l'affinement de la couche Fe-cation conduit à deux distances distinctes qui peuvent être expliquées par un plissement important du feuillet. Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  passent d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique avec l'augmentation de la température. Venue en complément de caractérisation, la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  confirme bien ces résultats.

## **Chapitre IV :**

**Etude de la conversion AFt- monosulfate en conditions de coprécipitation. Etude structurale de la phase AFt.**

---

**TABLE DES MATIERES**

Etude de la conversion AFt- monosulfate en conditions de coprécipitation.	
Etude structurale de l'AFt.....	107
I. Introduction.....	107
II. Synthèse bibliographique sur la stabilité de l'ettringite.....	107
III. Etude de la conversion AFt-monosulfate.....	113
III.1. Protocole de synthèse.....	113
III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	113
III.3. Etude cinétique.....	119
III.4. Etude par spectroscopie Raman.....	122
III.4.1. Etude du groupement sulfate.....	123
III.4.2. Etude du réseau de liaisons hydrogène.....	126

# Etude de la conversion AFt- monosulfate en conditions de coprécipitation. Etude structurale de l'AFt.

## I. Introduction.

Dans le cadre de l'étude de la formation de la phase hydrocalumite monosulfate  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  notée AFm dans le domaine des ciments en condition de synthèse par coprécipitation, nous avons observé la formation de l'ettringite AFt de formulation  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{SO}_4^{2-})_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$  et ensuite la réaction de transformation de l'ettringite en monosulfate.

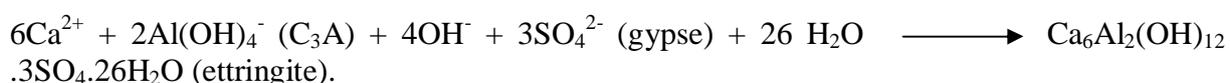
Cette conversion AFt-monosulfate a également lieu dans la pâte hydratée du ciment dans des conditions de pH et de température assez semblables. L'ettringite constitue avec les phases AFm, C-S-H (tobermorite) et portlandite, les principaux produits d'hydratation du ciment de Portland. La durée de prise du ciment et l'acquisition de résistances mécaniques sont en grande partie liées aux conditions de formation de l'ettringite. L'ettringite est aussi connue pour ses capacités de rétention de métaux lourds ainsi que pour son rôle en protection incendie des ouvrages de génie civil (chaleur latente importante). De par l'importance de l'ettringite dans la chimie des ciments, l'analyse des conditions de formation et de stabilité de ce composé a fait l'objet de nombreux travaux. Malgré ces nombreuses études, la littérature reste souvent incomplète sur la nature et les conditions de la conversion AFt-monosulfate. Une des raisons est certainement la complexité et la multiplicité de composants présents dans la pâte hydratée du ciment.

Il est raisonnable de penser qu'une meilleure compréhension des phénomènes pourra être atteinte par la méthode de coprécipitation s'effectuant à partir de composants simples et purs. D'autre part, cette méthode offre de nombreuses variables de préparation qui sont autant de paramètres pouvant influencer sur la transformation AFt-monosulfate.

## II. Synthèse bibliographique sur la stabilité de l'ettringite.

On considère trois formes d'ettringite dans les ciments de Portland selon le processus de formation i.e. dans la pâte, le mortier ou le béton<sup>1</sup>.

1) L'ettringite primaire, responsable de la durée de prise. Les principales phases cristallisées du ciment de Portland anhydre sont :  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (notée  $\text{C}_3\text{S}$ ),  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) et  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). A ces composés est ajouté le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui sert de régulateur de prise<sup>2</sup>. Le phénomène de prise est initié par le  $\text{C}_3\text{A}$  dont la cinétique d'hydratation est la plus rapide (quelques minutes). Le gypse réagit avec le  $\text{C}_3\text{A}$  pour former une gangue d'ettringite dite primaire autour des sphères de  $\text{C}_3\text{A}$  selon l'équation suivante :



<sup>1</sup> Scott, F. W. 'Ettringite: Cancer of Concrete', Ed. Burgess Publishing Division, (1997), p. 72.

<sup>2</sup> Tayloor., H.F.W. Cement Chemistry . Thomas Telford, London 1997.

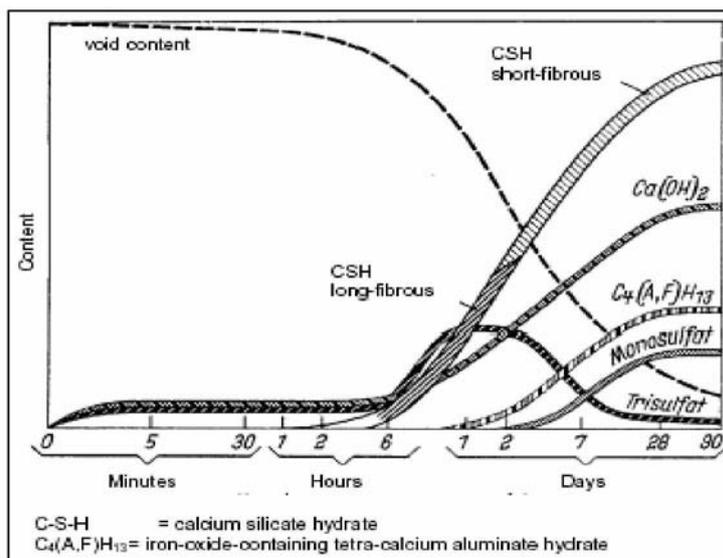
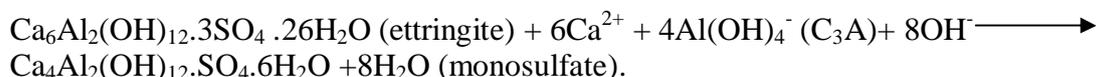
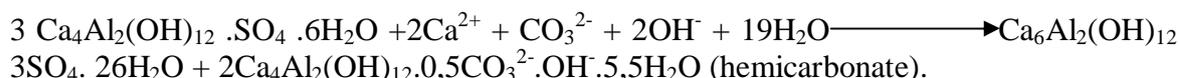


Figure 1. Représentation schématique de la formation des différentes phases hydratées durant l'étape d'hydratation de ciment<sup>3</sup>.

2) L'ettringite secondaire : l'ettringite primaire dissoute ou autrement transformée qui reprécipite dans la solution interstitielle. En dessous d'une certaine valeur de la concentration en sulfate, la réaction précédente de formation de l'ettringite primaire s'arrête et le C<sub>3</sub>A disponible réagit avec l'ettringite pour former le monosulfate, Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>.SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O selon la réaction suivante :



En présence de dioxyde de carbone contenu dans l'air, l'ettringite peut de nouveau réapparaître par réaction du monosulfate avec les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> formant de l'ettringite et le hydrocalumite hemicarbonate :



Deux tiers de monosulfate subit une réaction d'échange par les anions carbonate et hydroxyde ; un tiers restant est décomposé et les espèces libérées reprécipitent sous forme d'ettringite. Une réaction prolongée en présence de CO<sub>2</sub> conduit à la formation de monocarbonate, Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> nH<sub>2</sub>O totalement échangée par les anions carbonate<sup>4</sup>.

3) L'ettringite retardée ou tardive se forme également dans la solution interstitielle pour y développer des pressions intenses. Lorsque la source de sulfate est externe, le processus de formation de l'ettringite est appelé attaque par les sulfates ; lorsque la source de sulfate se trouve dans le béton, le processus est appelé formation retardée de l'ettringite (Delayed

<sup>3</sup> Locher, F. W., Richartz, W., Sprung, S.: Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. Zement-Kalk-Gips, 29 (1976) 10, pp. 435-442.

<sup>4</sup> Seligmann, P., and Greening, N.R., "Phase Equilibria of Cement-Water," Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968, V. 72, Cement Association of Japan, Tokyo, 1969, p. 179-200.

Ettringite Formation-DEF). A cette formation de l'ettringite à laquelle la fissuration des bétons est attribuée, Day (1992)<sup>5</sup> donne le nom de formation dommageable retardée de l'ettringite (Damaging Late Ettringite Formation–DLEF). Des travaux récents soulignent le rôle essentiel joué par la réaction réversible de conversion entre l'ettringite et le monosulfate dans le phénomène de DELF<sup>6</sup>.

De nombreux paramètres influent sur ces réactions de formation puis de décomposition de l'ettringite, en premier lieu le pH et la température.

Malgré les nombreuses études publiées, la littérature reste contradictoire sur le domaine de stabilité de l'ettringite en terme de pH comme l'indique le tableau suivant :

Domaine de pH pour la stabilité de l'ettringite	Auteurs
[9,0 -----13,0]	Chartschenko <sup>7,8</sup>
[10,6 -----12,5]	Mehta <sup>9</sup>
[ ?...11,5----12,9]	Schwiete <sup>10</sup>
[10,7-----..... ?]	Gabrisova <sup>11</sup> , Havlica <sup>12</sup>
[10,8-----12,5]	Ottemann <sup>13</sup>
[10,45-----12,25]	Damidot <sup>14</sup> , Glasser <sup>15</sup>
[13,0-----13,4]	Lea <sup>16</sup>

**Tableau 1. Domaine de stabilité de l'ettringite en fonction de pH.**

Si l'on exclut les travaux de Chartschenko et *al.*<sup>7,8</sup> la limite inférieure en pH de stabilité de l'ettringite semble être aux alentours de 10.5. Une variation de la dimension des cristaux d'ettringite de forme aciculaire, en fonction du pH de la solution interstitielle a d'autre part été observée: de longues aiguilles sont formées pour des valeurs de pH comprises entre 10 et 12 et des petits bâtonnets à pH > 13 (figure 2).

<sup>5</sup> Day, R.L. 'The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete : A Literature Analysis' Portland Cement Association, (1992), p. 115.

<sup>6</sup> Yukie Shimada, J. François Young Cem. Conc. Res. 34, p.2261-2268. 2004

<sup>7</sup> Chartschenko, I., Volke, k., Stark, J.: Untersuchung über den Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitbildung. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 39 (1993) 3, pp. 171-176.

<sup>8</sup> Chartschenko, I.: Theroretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis. Habilitationsschrift, HAB Weimar (1995)

<sup>9</sup> P. K. Mehta, J.Am. Cerm. Soc. 55, 55-56 (1972).

<sup>10</sup> H.E Schwiete, U. Ludwig and P. Jäger, Highway Res. Board, Special Report 90 (1966) 353

<sup>11</sup> A. Gabrisova, J. Havlica. 'Stability of Calcium Sulphoaluminate Hydrates in Water Solutions with Various pH Values'. Cement and Concrete Research, Vol. 21. pp. 1023-1027, (1991).

<sup>12</sup> Havlika, J. : Sahu, S. : Mechanism of ettringite and Monosulfate formation. CCR 22 (1992) 4, pp. 671-677.

<sup>13</sup> Ottemann, J. : Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die hydraulische Erhärtung von Braunkohlenaschen und Gipsschlackenzement. Silikattechnik 2 (1951) 5, pp. 143-149.

<sup>14</sup> Damidot, D., Glasser, F.P. : Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50°C and 85°C. Cement and Concrete Research 22 (1992) 5, pp.1179-1191.

<sup>15</sup> Damidot, D., Glasser, F.P. : Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C. Cement and Concrete Research 23 (1993) 5, pp.1195-1204

<sup>16</sup> Lea, F.M 'The Chemistry of Cement and Concrete' Third Edition, Edward Arnold Ltd. (1970), p. 221, 229, 334.

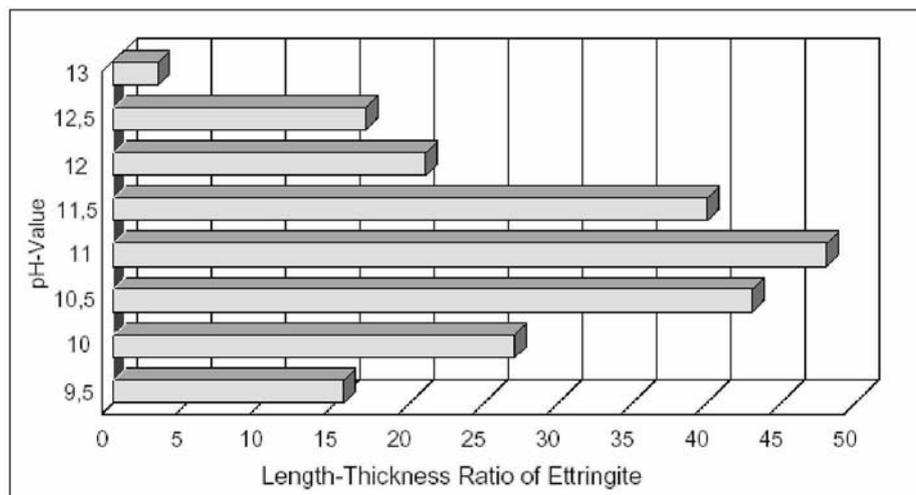


Figure 2. Variation de la taille des aiguilles de l'ettringite en fonction de  $\text{pH}^{7,8}$ .

La stabilité de l'ettringite est également limitée en température. Selon une étude de Ludwig et *al.*<sup>17</sup>, la conversion AFt-monosulfate a lieu dans certaines conditions de pH et d'humidité entre 60 et 90°C. Dans les bétons préfabriqués, traités thermiquement, des températures supérieures à 70°C peuvent être appliquées. De telles températures peuvent également être atteinte lors de l'étape d'hydratation qui est exothermique, ou sous exposition solaire durant l'été en particulier lorsque les surfaces sont sombres<sup>18,19,20,21,22</sup> (figure 3).

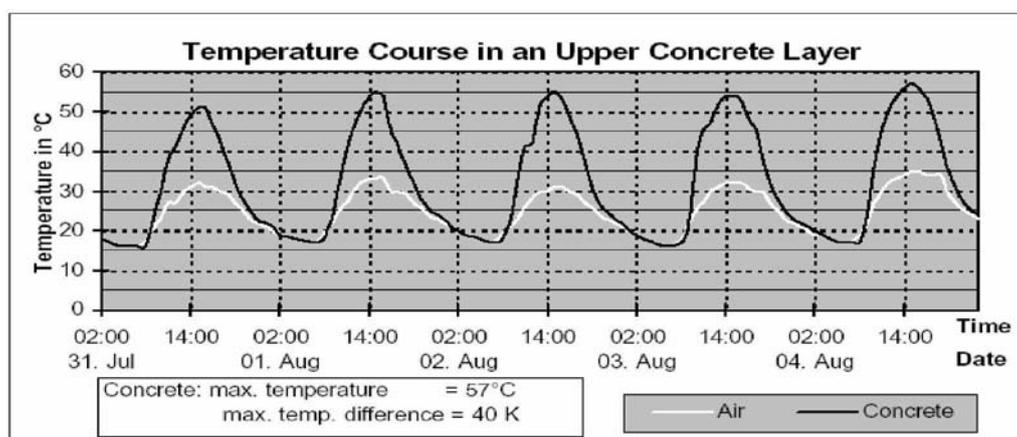


Figure 3. Variation de la température au sein d'une couche de béton (5mm) exposée aux conditions climatiques naturelles<sup>23</sup>.

<sup>17</sup> Ludwig, U., Heinz, D.: Einflüsse auf die Schadreaktion in wärmebehandelten Betonen. Festschrift Baustoffe Aachen (1985), pp. 105-110.

<sup>18</sup> Lawrence, L. Carrasquillo, R. L., Meyers, J. J.: Premature Concrete Deterioration in Texas Department of Transportation Precast Elements, ACI Spring Convention, Seattle 1997.

<sup>19</sup> I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli, C. A. Johnson. Cem. Conr. Res. 34 (2004) 341-348.

<sup>20</sup> I. Pajares, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela. Cement & Concrete Composites. 25 (2003) 861-865.

<sup>21</sup> S.Goni, A. Guerrero., Cem. Conr. REs. 33 (2003) 21-26.

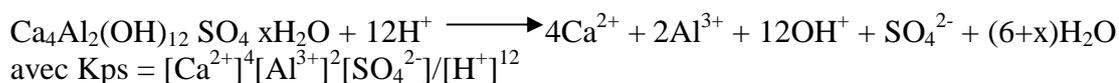
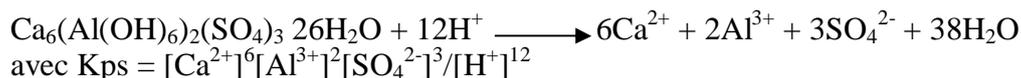
<sup>22</sup> H.Y. Ghorab, E.A. Kishar, and S.H. Abou Elfetouh. Cem. Conr. Res. 28. No.5 (1998) 763-771.

<sup>23</sup> Utsch, R.: Schutzschicht. Zur Beschichtung von Parkdecks. Die Bauverwaltung 7(1993), pp. 297-299.

Höglund<sup>24</sup> a observé à la fois l'effet de la concentration en sulfate et de la température sur la stabilité des phases ettringite et monosulfate. L'ettringite qui prédomine à des concentrations en sulfate élevées devient instable lorsque la température augmente comme l'indique la variation en fonction de la température de la concentration en sulfate minimale pour laquelle la précipitation de l'ettringite est observée (figure 4).

Damidot et *al.*<sup>25</sup> ont pu déterminer les produits de solubilité Kps à partir de mesures de la solubilité de ces phases dans l'eau menés à différents pH, températures et concentrations.

Les valeurs sont  $\log Kps = 57,45$  et  $72,57$  pour l'ettringite et le monosulfate respectivement en considérant les réactions de dissolution suivante :



Ces valeurs assez proches indiquent que les deux phases sont stables dans les ciments et que la prédominance de l'une par rapport à l'autre est difficile à prévoir.

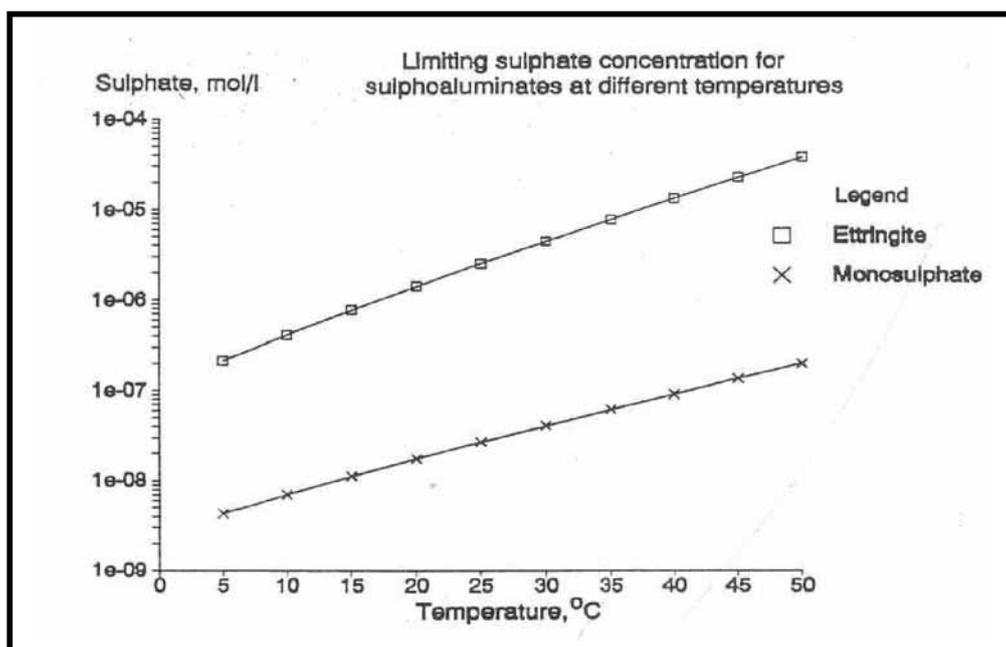


Figure 4. Domaine de stabilité de l'ettringite et de monosulfate en fonction de la température et de la concentration de sulfate<sup>24</sup>.

Shimada et *al.*<sup>6</sup> rapportent la formation d'une phase AFm contenant du sodium dite phase U, lors du traitement thermique de l'ettringite en milieu alcalin (1M NaOH) à 80°C (figure 5). La présence de Na en interaction forte avec la phase monosulfate est démontrée par

<sup>24</sup> L.O. Höglund. Cem. Conr. Res. 22 (1992) 217-228.

<sup>25</sup> Damidot, F.P. Glasser. Cem. Conr. Res. 23 (1993) 221-238.

RMN  $^{23}\text{Na}$ . La localisation du Na n'est cependant pas précisée. Dorsch et zur Strassen<sup>26</sup> proposent la formulation suivante  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(1-x)(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)]^{6x-}[\text{yNa}_2\text{SO}_4 \cdot 6x\text{Na} \cdot \text{aq}]^{6x+}$  qui positionne les ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interlamellaire.

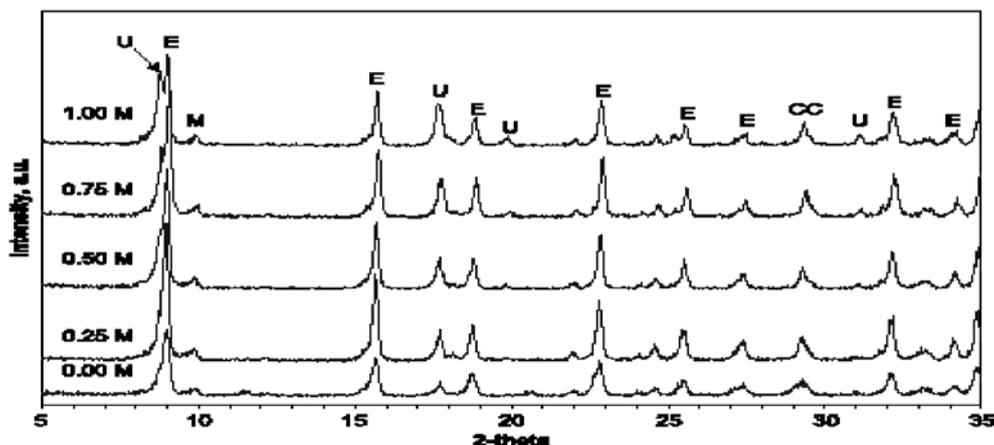


Figure 5. Diagramme X d'une phase ettringite, chauffée pendant 12h dans différentes concentrations de NaOH (E : ettringite ; U : U-phase, M : monosulfate, CC : carbonate de calcium)<sup>6</sup>.

La figure 6 présente le spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la phase ettringite chauffée pendant 12h à différentes concentrations de NaOH. On voit l'apparition d'un pic à 13.2 ppm, caractéristique de la phase ettringite, et un autre pic vers 10.6 ppm attribué à la phase U qui croît lorsque le pH augmente (figure 5).

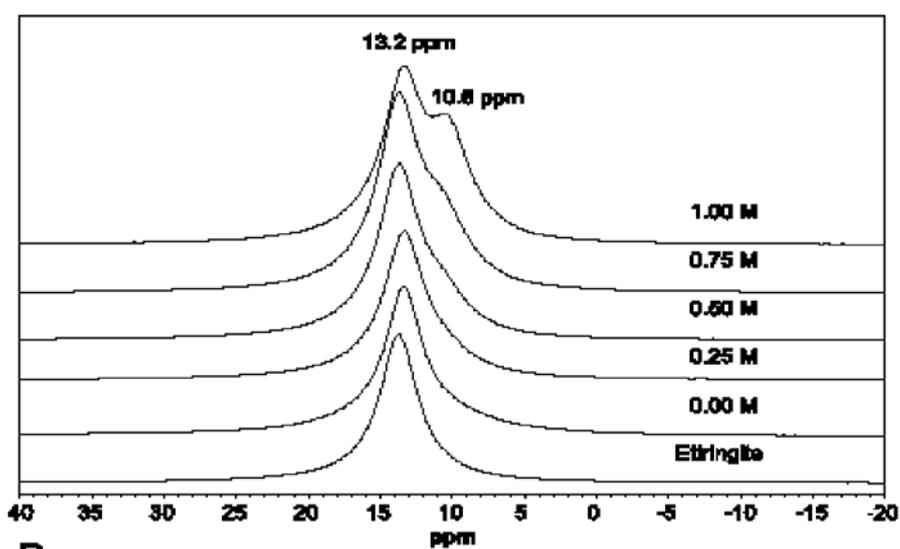


Figure 6. Spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  d'une phase ettringite chauffée pendant 12h dans différentes concentrations de NaOH<sup>6</sup>.

<sup>26</sup> W. Dorsch, H. zur Strassen, Zen-Kalk-Gips 20 (1967) 392-401.

### III. Etude de la conversion AFt-monosulfate.

#### III.1. Protocole de synthèse.

L'étude du mécanisme de formation de la phase monosulfate en condition de coprécipitation indique la formation en premier lieu de la phase AFt et la conversion en phase AFm pendant l'étape de mûrissement.

Les conditions de synthèse sont les suivantes :

20 mL d'une solution mixte  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.66 M), et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.33 M) sont ajoutés à vitesse contrôlée dans un réacteur contenant 250 mL d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.08M). L'addition est menée à pH constant  $11.5 \pm 0.1$  par ajout d'une solution de soude 2M, sous azote à température ambiante. A la fin de l'étape d'addition de la solution de sels, les concentrations en solution sont les suivantes :

$[\text{Ca}^{2+}] = 0.044\text{M}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] = 0.022\text{M}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.067\text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0.155\text{M}$

Une partie de la suspension obtenue en fin d'addition de la solution des sels est centrifugée et le précipité séché puis analysé par DRX. Cette analyse indique la formation d'ettringite. La même analyse effectuée sur l'autre partie laissée pendant 24h à  $65^\circ\text{C}$  et en maintenant le pH fixe à  $11.5 \pm 0.1$  montre la formation de monosulfate.

Afin d'identifier les différents paramètres qui influent sur cette transformation, nous avons fait varier la valeur du pH pendant l'étape de mûrissement ( $\text{pH} = 11.5 \pm 0.1$ ,  $13 \pm 0.1$  ou sans contrôle du pH) ainsi que la température durant l'étape de mûrissement (25, 40, ou  $65^\circ\text{C}$ ).

#### III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.

La technique la mieux adaptée pour suivre l'évolution de la transformation AFt-monosulfate est la diffraction des rayons X. Cependant, il est important de noter que l'observation de cette transformation est réalisée ici *ex-situ* après centrifugation et séchage du précipité. Pour s'assurer des phénomènes, une étude *in-situ* en temps réel est nécessaire et sera réalisée prochainement par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie EDXRD (Energy Dispersive X-Ray Diffraction) en utilisant le rayonnement synchrotron (Daresbury Laboratory (UK)).

Dans cette étude, nous admettons que la phase AFt cristallise dans le groupe d'espace  $P31c$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 11,2349(2) \text{ \AA}$  et  $c = 21,4462(6) \text{ \AA}$ .

Le résultat de l'affinement des paramètres de maille est indiqué sur la figure 7.

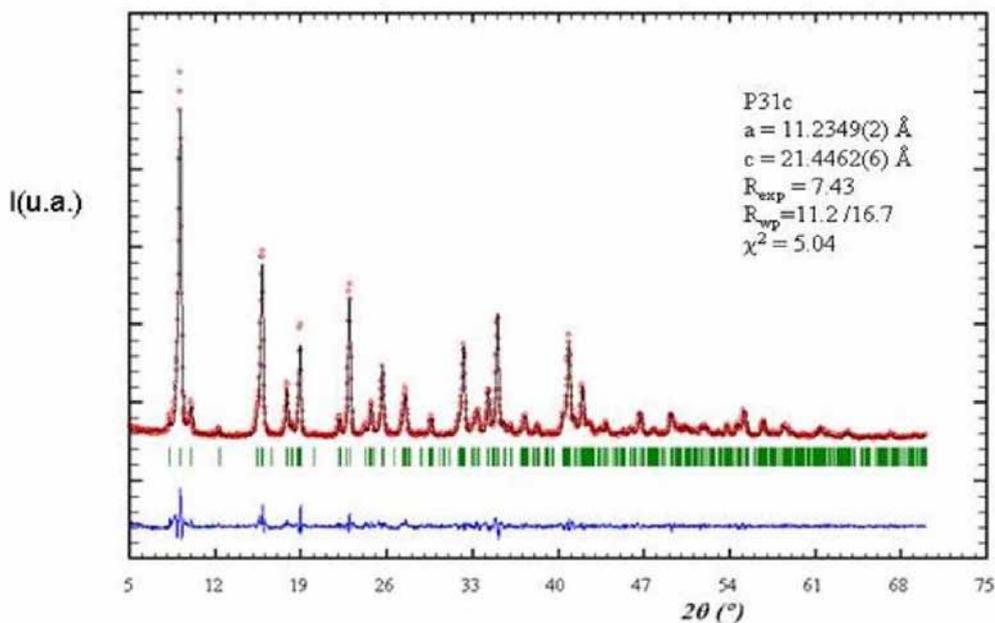


Figure 7. Résultat de l'affinement des paramètres de maille de l'ettringite dans le groupe d'espace  $P31c$ .

La structure peut être décrite par des colonnes ayant pour formule  $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ , qui couvrent le long de l'axe  $\vec{c}$  et constituées d'octaèdres d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et des polyèdres  $\text{Ca}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ . L'espace entre les colonnes est occupé par des anions.

Les canaux entre les colonnes contiennent des ions sulfate et des molécules d'eau. Pour chaque maille de la formule empirique, il y a quatre sites canaux dont trois contiennent un ion  $\text{SO}_4^{2-}$  et un contient jusqu'à deux molécules d'eau.

Sur le diffractogramme X (figure 7) le premier pic situé à  $\sim 9,0^\circ(2\theta)$  soit  $d = 11,3 \text{ \AA}$  correspond à la réflexion (100) donc à la distance entre deux colonnes.

La phase monosulfate cristallise dans le groupe d'espace  $R-3$ , avec les paramètres de maille suivants :  $a = 5,7604(4) \text{ \AA}$  et  $c = 26,829(2) \text{ \AA}$ .

Dans ce cas, la première raie située à  $\sim 9,9^\circ(2\theta)$  soit  $d = 8,9 \text{ \AA}$  correspond à la réflexion (003) donc à la distance interlamellaire.

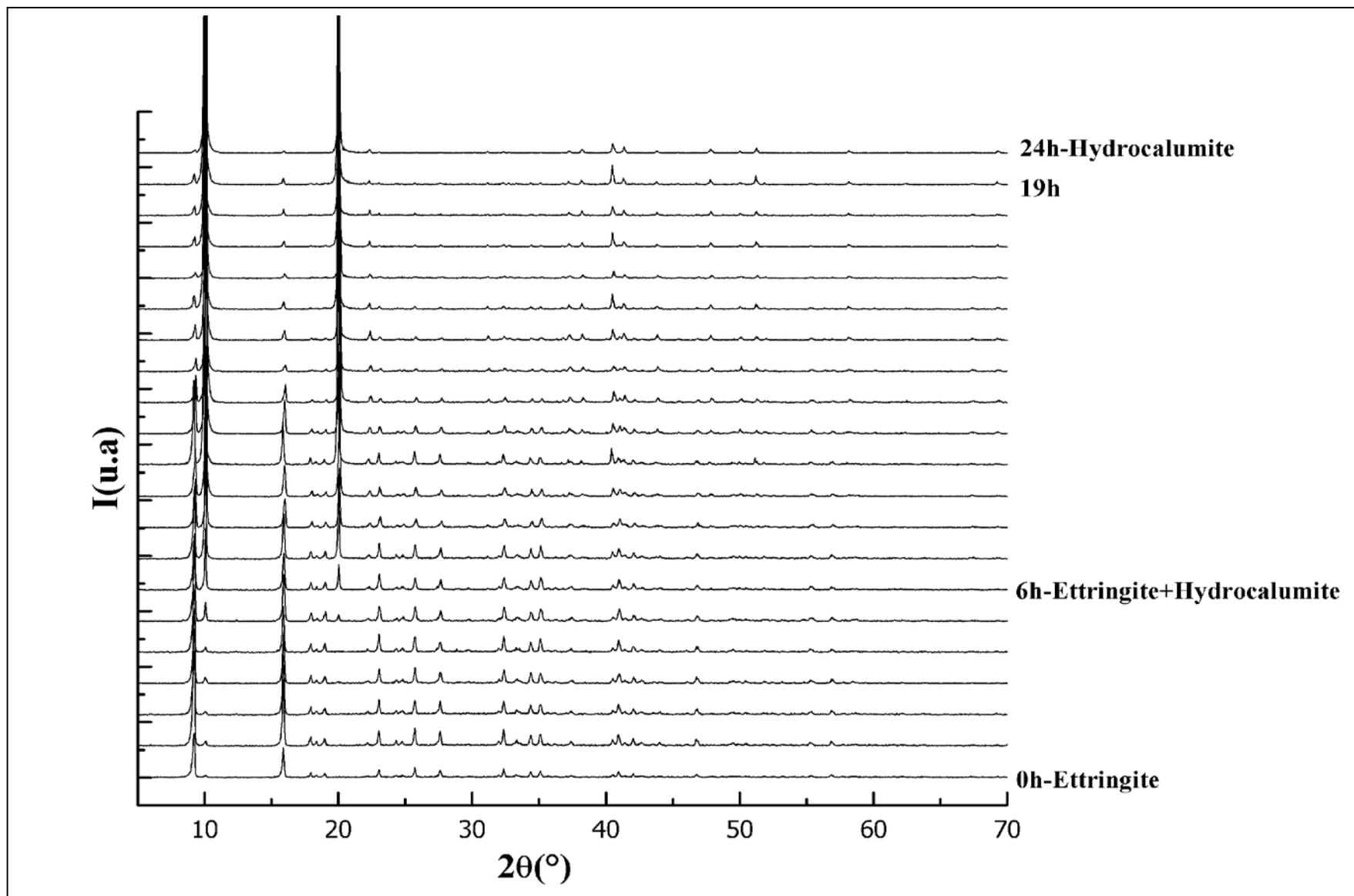


Figure 8. Diagramme X montrant la transformation AFt-monosulfate en fonction du temps à  $\text{pH} = 11.5 \pm 0.1$  et  $T = 65^\circ\text{C}$ .

Le premier paramètre examiné est le pH :

La conversion AFt-monosulfate n'intervient que si le pH est maintenu constant durant l'étape de mûrissement. D'autre part, l'augmentation du pH accélère la réaction de transformation : lorsque le pH est maintenu à 11,5, la conversion totale s'observe au bout de 24h (figure 8) alors que pour un pH de plus de 13, la transformation s'opère en moins de 3h.

Par contre, sans le contrôle du pH, la conversion n'a pas lieu et une mesure du pH au bout de 24h de mûrissement indique une diminution de celui-ci à 10,5 (figure 9).

Ces premières observations rejoignent en partie celles de la littérature avec notamment la formation préférentielle d'AFt à basse température, thermodynamiquement plus stable, et ceci malgré un rapport Ca/Al en solution en faveur de la formation de la phase monosulfate. L'apparition progressive de la phase monosulfate et la disparition simultanée de la phase AFt confirme la relation de conversion entre ces deux phases ; la formation de la phase monosulfate est basée sur la consommation de la phase AFt. D'autre part, la réduction notable du temps nécessaire à la transformation lorsque le pH augmente semble indiquer que la réaction met en jeu des espèces hydrocomplexes solubles notamment l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Le second paramètre examiné est l'effet de la température. Ainsi, la conversion n'a pas lieu lorsque le mûrissement est mené à température ambiante ou à 40°C à pH = 11,5 alors qu'elle s'effectue à 65°C (figure 10).

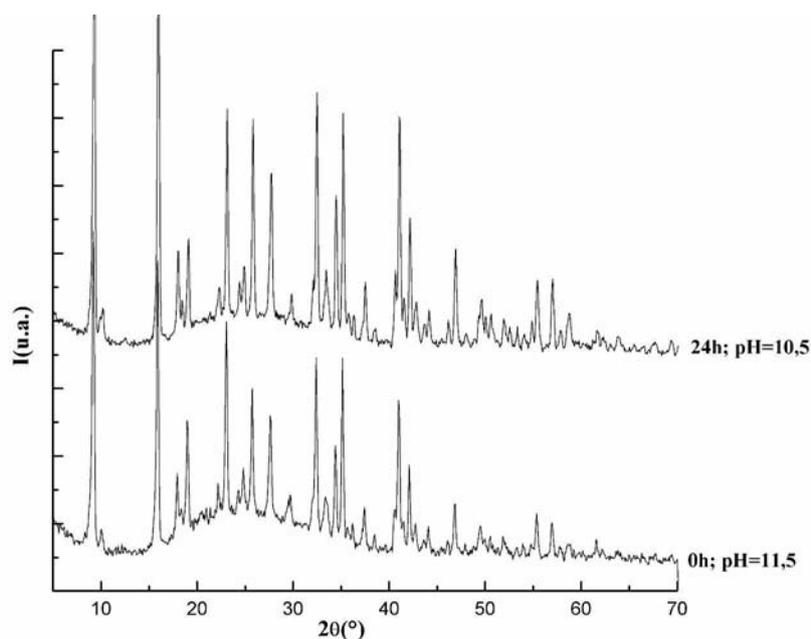


Figure 9. Diagramme X de la phase AFt obtenue à 65°C sans contrôle de pH.

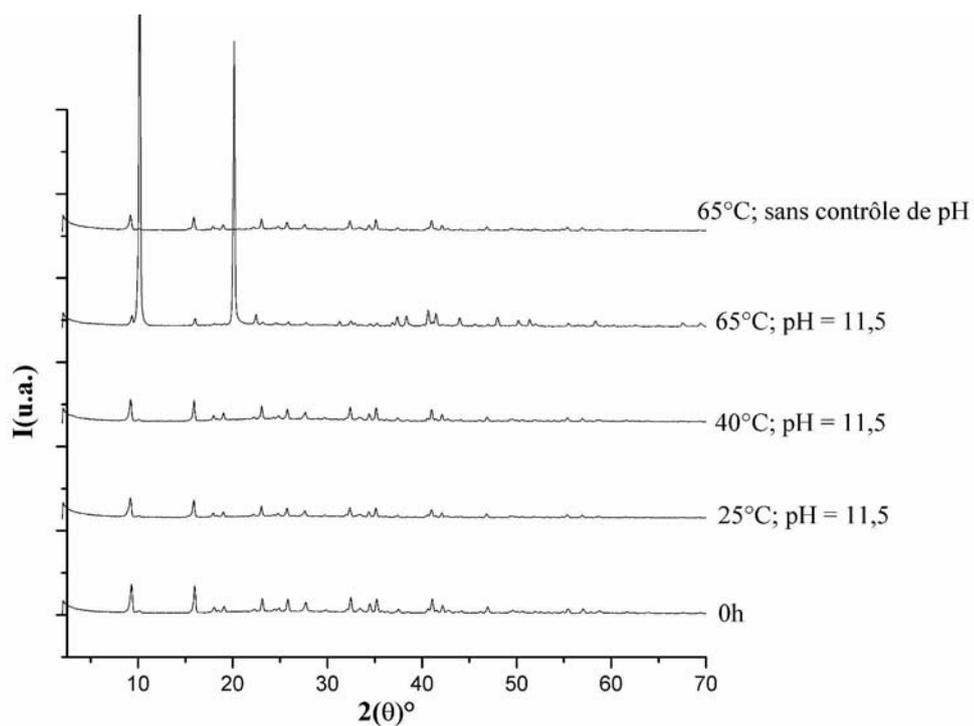


Figure 10. Effet du pH et de la température sur la transformation AFt-monosulfate après 24h de mûrissement.

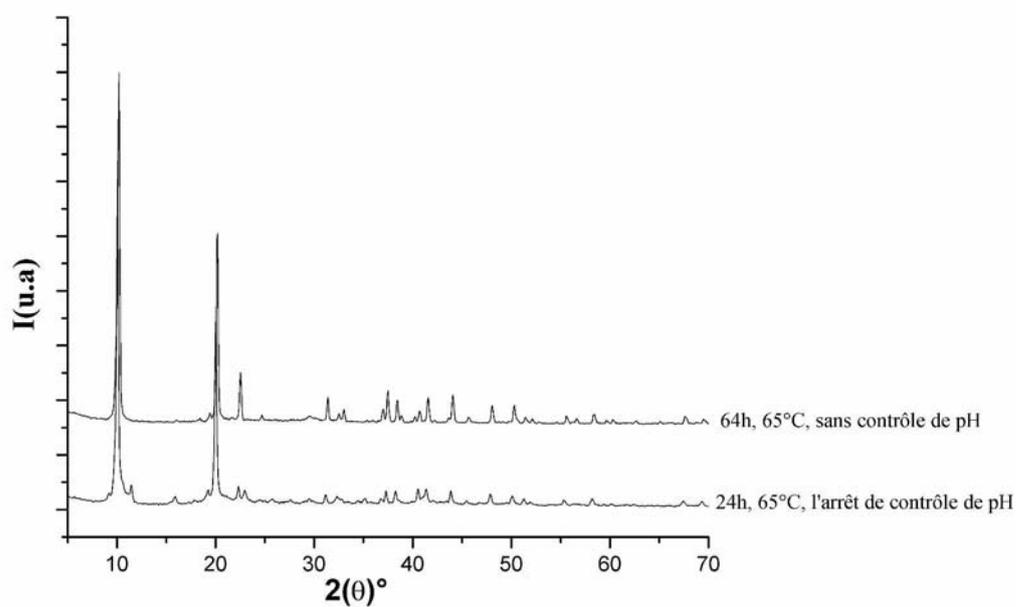


Figure 11. Irréversibilité de la transformation AFt-monosulfate.

Pour examiner la réversibilité de la conversion AFt-monosulfate, nous avons stoppé le contrôle du pH au bout de 24h de mûrissement à 65°C. Après 64h sans le contrôle du pH, la phase monosulfate est toujours présente et le pH reste constant (figure 11) .

Notons que la phase ettringite laissée à l'air et réexaminée au bout de 10 mois, montre une décomposition partielle en gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF N°: 33-0311) alors que dans le même temps, la phase monosulfate n'est pas modifiée

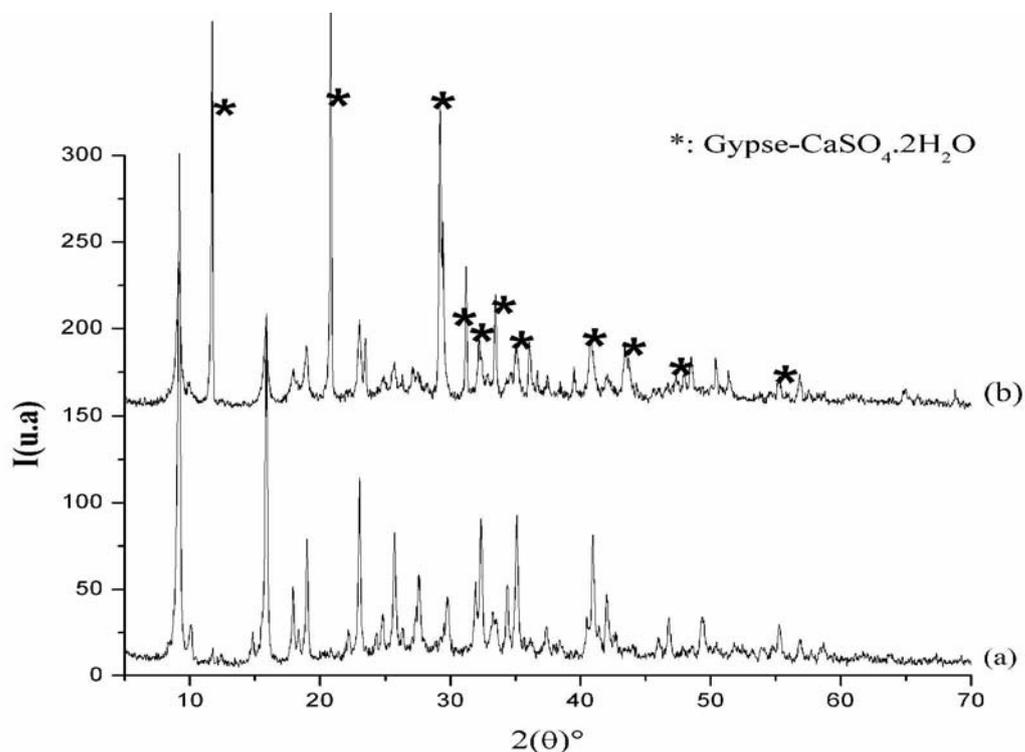


Figure 12. Diagrammes X de (a) la phase AFt fraîche, (b) après dix mois de contact avec l'air.

La même étude a été menée sur le système  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-SO}_4]$ , en appliquant les mêmes conditions de synthèse i.e. coprécipitation à  $\text{pH} = 11.5 \pm 0.1$  et température de mûrissement de 65°C. Les résultats sont très différents, puisque l'on a observé après 24h de mûrissement la formation de gypse uniquement et l'apparition de la phase monosulfate seulement après 48h sans passer par une phase ettringite(figure 13).

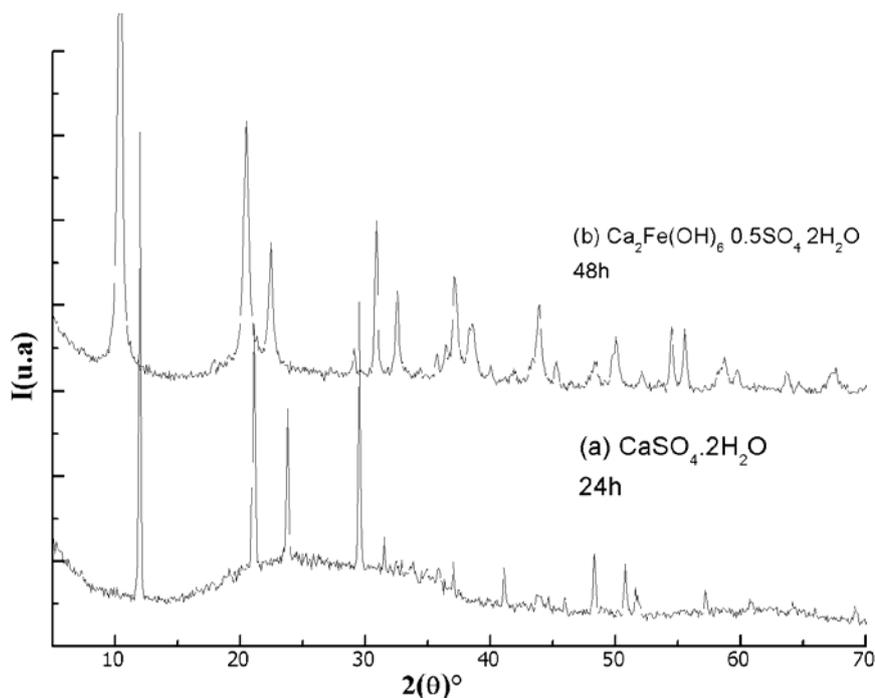


Figure 13. Etude des phases apparaissant lors de la synthèse de l'hydrocalumite [ $\text{Ca}_2\text{-Fe-SO}_4$ ] par coprécipitation.

### III.3. Etude cinétique.

Les cristaux de monosulfate naissent probablement dans la zone interfaciale située entre la phase liquide et la phase solide de l'ettringite. La cinétique de formation de la phase monosulfate est donc susceptible d'être limitée par la réaction de dissolution de l'ettringite, laquelle est facilitée lorsque le pH est maintenu à des valeurs élevées.

La théorie cinétique de cristallisation la plus utilisée est celle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) et s'applique à la cristallisation isotherme. Elle est décrite par la loi suivante<sup>27</sup> :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$$

dans laquelle  $\alpha$  représente la fraction de volume transformée (avancement de la réaction),  $k$  est la constante de vitesse,  $t$  est le temps et  $n$  est le coefficient d'Avrami. Selon sa valeur, le coefficient d'Avrami  $n$  donne des indications sur le mécanisme de croissance observé (tableau 2)

<sup>27</sup> J. Mälek. *Thermochimica Acta* 267 (1955) 61-73.

Transformation	n
(I) Polymorphic changes, discontinuous precipitation, eutectoid reactions, interface controlled growth etc.	
Increasing nucleation rate	>4
Constant nucleation rate	4
Decreasing nucleation rate	3-4
Zero nucleation rate (site saturation)	3
Grain edge nucleation after saturation	2
Grain boundary nucleation after saturation	1
(II) Diffusion controlled growth	
<i>All shapes growing from small dimensions</i>	
Increasing nucleation rate	>2.5
Constant nucleation rate	2.5
Decreasing nucleation rate	1.5-2.5
Zero nucleation rate	1.5
<i>Growth of particles of appreciable initial volume</i>	
Needles and plates of finite long dimensions	1
Thickening of long cylinders (needles)	1
Thickening of very large plates	0.5

Tableau 2. Les valeurs du coefficient n de JMA, pour différents processus de cristallisation dans des conditions d'isotherme<sup>28</sup>.

Pour déterminer la valeur de n l'équation de JMA est linéarisée :

$$\ln(\ln(1/1-\alpha)) = \ln k + n \ln t$$

En traçant  $\ln(\ln(1/1-\alpha)) = f(\ln(t))$ , on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$

Dans le cas présent, nous avons étudié la cinétique de cristallisation de la phase monosulfate à partir de la variation de l'intensité intégrée des raies de diffraction des rayons X en fonction du temps ; plus précisément nous avons calculé le rapport  $[I(t)(003)_{\text{monosulfate}}/I(t)(100)_{\text{AFt}}]$  (rapport normalisé).

<sup>28</sup> V. Satava, Thermochim. Acta, 2 (1971) 423.

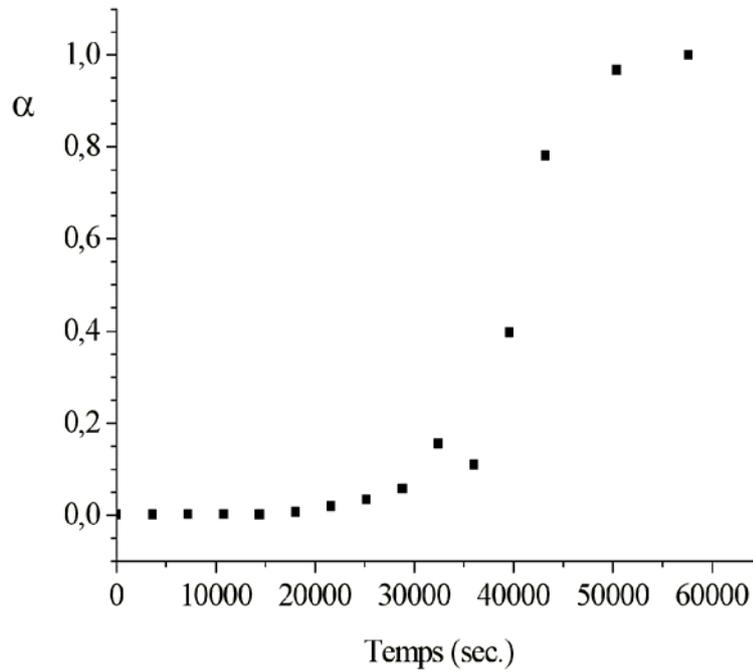


Figure 14. Variation de  $\alpha = I(t)(003)_{\text{mono}}/I(t)(100)_{\text{AFt}}$  en fonction du temps (pH = 11.5 et t = 65°C)

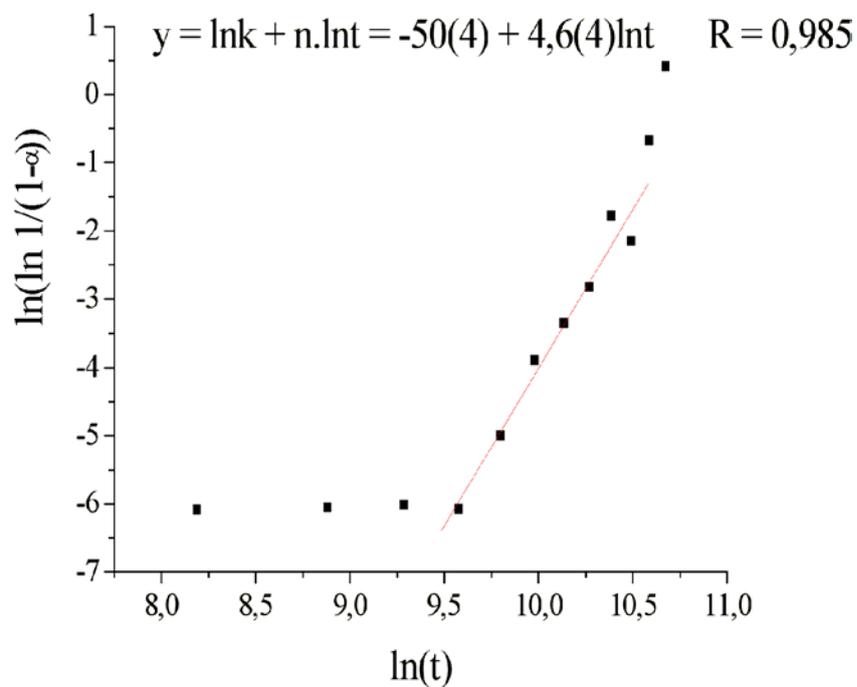


Figure 15. Ajustement des données avec l'équation JMA.

La figure 14 représente la variation de  $\alpha$  en fonction du temps et sur la figure 15 l'ajustement du modèle JMA est reporté.

La valeur de  $n$  obtenue égale à 4.62 nous indique que nous sommes à la limite de l'utilisation du modèle JMA. En effet, Ranganthan et Heimendahl<sup>29</sup> proposent une décomposition du coefficient d'Avrami avec différents contributions :

$$n = a + bp \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} a : \text{paramètre de nucléation} \\ b : \text{la dimensionnalité de la croissance} \\ \text{cristalline} \\ p : \text{le paramètre de croissance} \end{array} \right.$$

Quand  $a = 0$ , le taux de nucléation est nul,

$a = 1$  : taux de nucléation constant

$p = 0.5$  : croissance parabolique

$p = 1$  : croissance linéaire.

Une valeur de  $n > 4$  implique une valeur de  $a > 1$  donc un taux de nucléation croissant. Cependant, seule une étude *in situ* de cette transformation par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie permettra de réaliser une étude cinétique et rigoureuse et de s'assurer de la valeur de  $n$ .

### III.4. Etude par spectroscopie Raman

La structure de l'ettringite a été déterminée pour la première fois par Bannister et al.<sup>30</sup> en 1936 par diffraction des rayons X sur monocristal. Ces auteurs rapportent ainsi une structure de symétrie hexagonale, qui cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mcm$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 11.26 \text{ \AA}$  et  $c = 21.48 \text{ \AA}$ . Et les anions sulfate et molécules d'eau sont complètement désordonnés

Une structure plus précise est proposée par Moore et al.<sup>31</sup> en 1970, en symétrie rhomboédrique avec le groupe d'espace  $P31c$ . Dans cette structure, les anions sulfate et les molécules d'eau occupent des sites différents et les anions sulfate sont ordonnés occupant trois sites de même symétrie (site 2b, symétrie ponctuelle  $C_3$ ) ( figure 16). Selon ces auteurs, la symétrie hexagonale proviendrait de l'existence d'une mâcle.

Récemment, par diffraction des neutrons, Berliner<sup>32</sup> a complété le modèle de Moore et Taylor, notamment en apportant des précisions sur l'orientation de tétraèdres  $SO_4^{2-}$ . Selon ces auteurs, au moins un tétraèdre sur trois est orienté par sa base vers un autre tétraèdre et dans le cas où les sommets de deux tétraèdres se font face, l'espace est suffisant pour accueillir jusqu'à deux molécules d'eau.

<sup>29</sup> S. Ranganthan, M.V. Heimendahl. J. Mater. Sci. 15 (1980) 1131

<sup>30</sup> Bannister F.A., Hey M.H. and Bernal. J.D. 1936 Miner. Mag. 24, 324.

<sup>31</sup> Moore A.E. and Taylor H.F.W. Acta Cryst (1970) B26, 386.

<sup>32</sup> Berliner R. Materials Science of Concrete (1998) spec. Vol. (Sidney Diamond Symposium, 1998) 127-141.

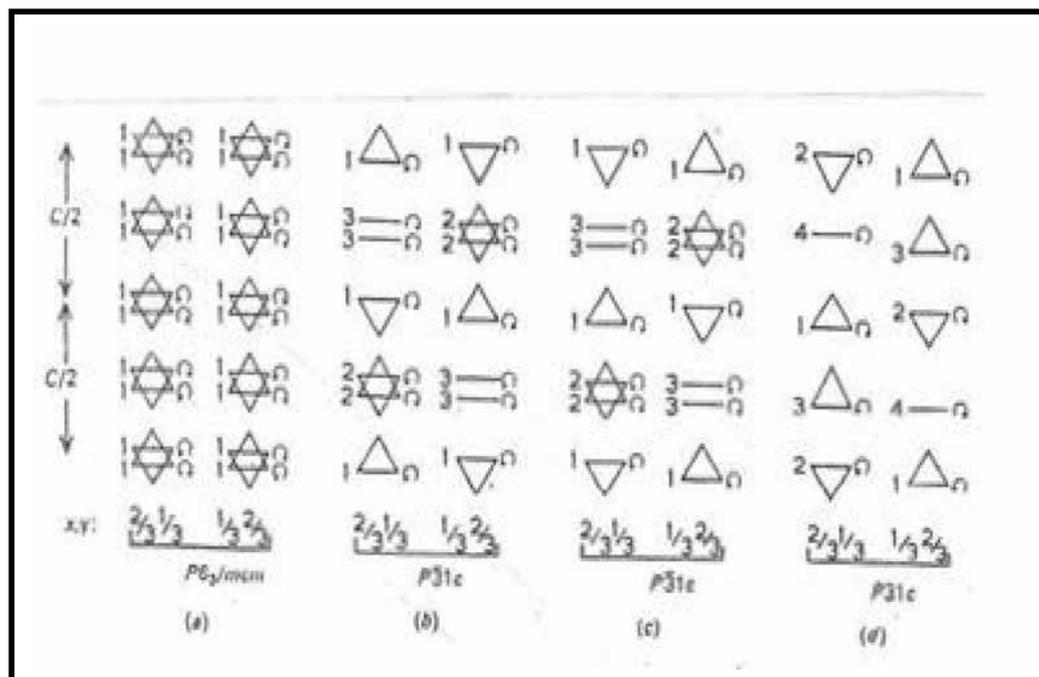


Figure 16. Arrangement des tétraèdres  $\text{SO}_4^{2-}$  (représentés par un triangle) et des molécules d'eau (représentées par un trait) dans les groupes d'espace (a)  $P63/mcm$  (b) et (c)  $P31c$  et (d)  $P31c$ . les nombres 1, 2, 3 et 4 indiquent le nombre de sites occupés par les anions sulfate et/ou les molécules d'eau.  $P63/mcm$  : 1 seul site 4d occupé à la fois par les anions sulfate (3/4) et les molécules d'eau (1/4) ;  $P31c$  : 2 sites occupés par les anions sulfate (4f et 2d) et 1 site occupé par les molécules d'eau ;  $P31c$  : 3 sites de même symétrie (2b) pour les anions sulfate et 1 site occupé par les molécules d'eau. La superposition de 2 triangles ou un double trait indique une occupation de la moitié du site<sup>31</sup>.

Les paramètres de maille de la phase ettringite ont été affinés dans le groupe d'espace  $P31c$ . Les facteurs d'accord sont corrects mais la qualité du diagramme X ne nous permet pas de trancher entre les symétries hexagonale et rhomboédrique.

Par spectrométrie Raman, il a été possible d'obtenir des informations plus précises sur la symétrie des anions sulfate et le réseau de liaisons hydrogène, lesquelles nous ont permis de confirmer le groupe d'espace  $P31c$ .

### III.4.1. Etude du groupement sulfate

Pour l'ion sulfate libre de symétrie  $T_d$ , quatre modes de vibration sont attendus en Raman<sup>33</sup> :

- $\nu_1$  ( $A_1$ ) à  $981 \text{ cm}^{-1}$ , élongation symétrique,
- $\nu_2$  ( $E$ ) à  $451 \text{ cm}^{-1}$ , déformation symétrique,
- $\nu_3$  ( $T_2$ ) à  $1104 \text{ cm}^{-1}$ , élongation asymétrique,
- $\nu_4$  ( $T_2$ ) à  $613 \text{ cm}^{-1}$ , déformation asymétrique.

Les symétries ponctuelles du groupement  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les différents groupes d'espace annoncées pour l'ettringite sont les suivantes :

- pour le modèle désordonné hexagonal dans le groupe d'espace  $P63/mcm$  ( $D_{6h}^3$ ), la symétrie ponctuelle est  $D_3$  correspondant à l'occupation du site 4d.

<sup>33</sup> Berenblut BJ, Dawson P, Wilkinson GR. (1973) Spectrochim Acta 29 A: 29-36.

- pour le modèle désordonné trigonal dans le groupe d'espace  $P-31c$  ( $D_{3d}^2$ ), un ion sulfate est en symétrie ponctuelle  $C_3$  (site 4f) et l'autre type symétrie ponctuelle  $D_3$  (site 2d),
- pour le modèle ordonné trigonal dans le groupe d'espace  $P31c$  ( $C_{3v}^4$ ), trois types d'ions sulfate tous de même symétrie ponctuelle  $C_3$  (site 2b).

Modes fondamentaux	Symétrie ponctuelle				
	Ion libre	Ettringite			
		$P6_3/mcm$	$P-31c$		$P31c$
	$T_d$	$D_3$ désordonné*. ( $\rightarrow C_3$ ) 1 site	$C_3$ 1 site	$D_3$ désordonné. ( $\rightarrow C_3$ ) 1 site	$C_3$ 3 sites
$\nu_1$	$A_1$	A	A	A	A
$\nu_2$	E	E	E	E	E
$\nu_3$	$T_2$	A + E	A + E	A + E	A + E
$\nu_4$	$T_2$	A + E	A + E	A + E	A + E

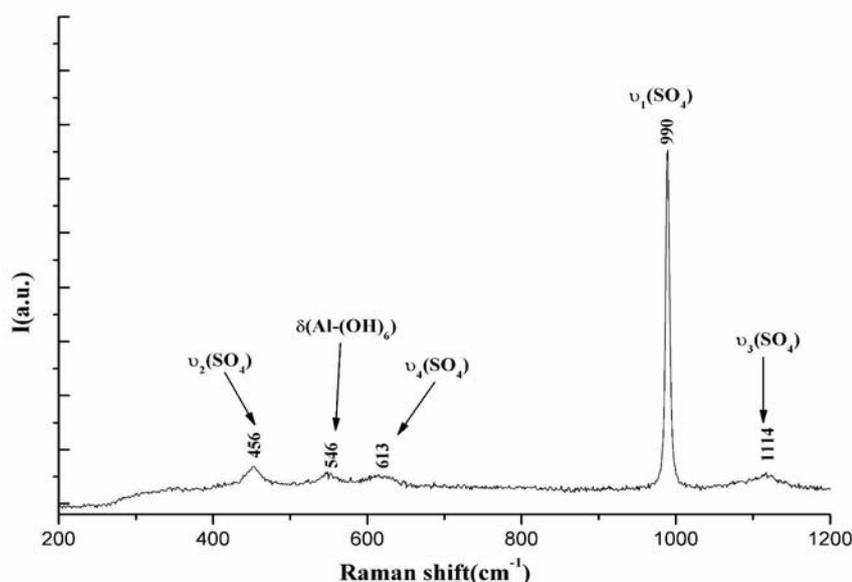
\*  $D_3$  moins miroir  $\rightarrow$  symétrie ponctuelle réelle :  $C_3$

**Tableau 3. Diagramme de corrélation des vibrations internes de groupement  $SO_4^{2-}$  dans les différents groupes d'espace rapportés pour l'ettringite.**

Les trois groupes d'espace  $P6_3/mcm$ ,  $P-31c$  et  $P31c$  conduisent au même diagramme de corrélation pour l'ion  $SO_4^{2-}$  (tableau 3) et se différencient seulement par le nombre de groupements sulfate indépendants : un seul site dans le cas du groupe d'espace  $P6_3/mcm$ , deux sites pour le groupe d'espace  $P-31c$  et trois sites pour le groupe d'espace  $P31c$ .

Il est alors envisageable de pouvoir différencier chacun de ces trois groupes d'espace par le nombre de composantes de chaque mode de vibration.

La vibration  $\nu_1$  correspondant au mode d'élongation symétrique présente une résolution satisfaisante pour une décomposition Lorentzienne qui permettra de déterminer le nombre de composantes (figure 17).



**Figure 17. Spectre Raman de l'ettringite dans la gamme spectrale correspondant aux modes de vibration de l'anion sulfate.**

Nombre de bandes	Position (cm <sup>-1</sup> )	HWHM (cm <sup>-1</sup> )	Surface (a.u.), Erreur (a.u.)
1	898.8	2.95	2.26 10 <sup>5</sup> ± (3.82 10 <sup>2</sup> )
2	988.7	2.13	1.00 10 <sup>5</sup> ± (2.24 10 <sup>2</sup> )
	991.1	2.58	1.10 10 <sup>5</sup> ± (2.24 10 <sup>2</sup> )
3	988.0	1.91	6.27 10 <sup>4</sup> ± (0.60 10 <sup>2</sup> )
	989.9	1.70	6.48 10 <sup>4</sup> ± (0.60 10 <sup>2</sup> )
	991.9	2.49	7.65 10 <sup>4</sup> ± (0.60 10 <sup>2</sup> )
4	988.2	2.09	8.74 10 <sup>4</sup> ± (0.30 10 <sup>2</sup> )
	990.1	1.48	6.14 10 <sup>4</sup> ± (0.30 10 <sup>2</sup> )
	992.0	1.32	2.81 10 <sup>4</sup> ± (0.30 10 <sup>2</sup> )
	993.9	2.35	2.30 10 <sup>4</sup> ± (0.30 10 <sup>2</sup> )

Tableau 4. Résultats de la décomposition Lorentzienne de la bande de vibration  $\nu_1$  des groupements  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'ettringite.

La décomposition Lorentzienne de la bande de vibration  $\nu_1$  montre qu'il est nécessaire d'introduire plus d'une composante pour reproduire correctement cette bande. L'ajustement s'améliore au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de composantes, le nombre de trois composantes conduisant au meilleur ajustement (figure 18 et tableau 4).

Les trois bandes d'intensité comparables sont en accord avec le groupe d'espace  $P31c$  (trois sites de même symétrie). L'espace interlamellaire est donc constitué de groupements sulfate identiques de symétrie  $C_3$  (tétraèdres aplatis) et possédant tous le même environnement i.e ; occupant le centre d'un isocaèdre irrégulier de molécules d'eau.

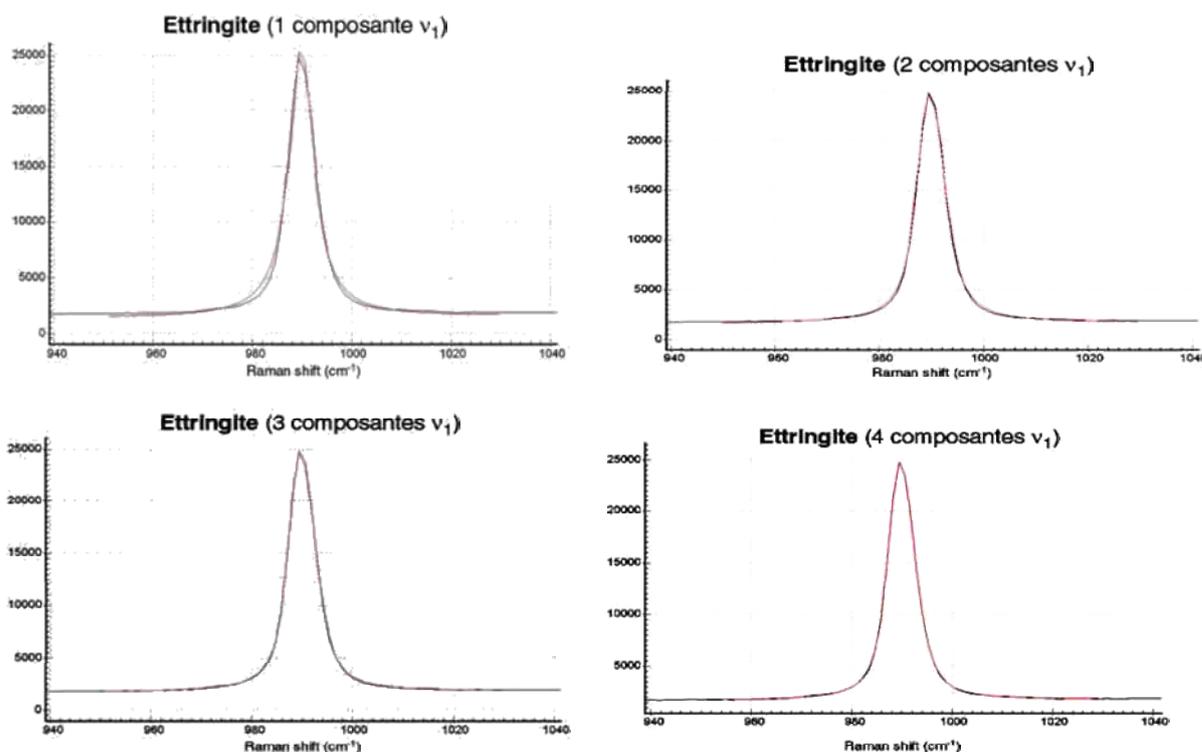


Figure 18. Décompositions Lorentzienne de la bande de vibration  $\nu_1$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'ettringite.

### III.4.2. Etude du réseau de liaisons hydrogène

La gamme spectrale relative aux vibrations des molécules d'eau et des ions hydroxyles est comprise entre 3000 et 3750  $\text{cm}^{-1}$ . Elle montre un large massif centré vers 3450  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement à 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  ainsi qu'une bande, centrée vers 3640  $\text{cm}^{-1}$  mieux définie, correspondant aux vibrations des groupements  $\text{OH}^-$  (figure 19). Ce large massif attribuable aux molécules d'eau semble indiquer un certain désordre du réseau des liaisons hydrogène. Rappelons que par ailleurs, les molécules d'eau sont à la fois présentes dans les colonnes et entre celles-ci et la largeur de bande pourrait aussi s'expliquer par ces différents sites pour les molécules d'eau.

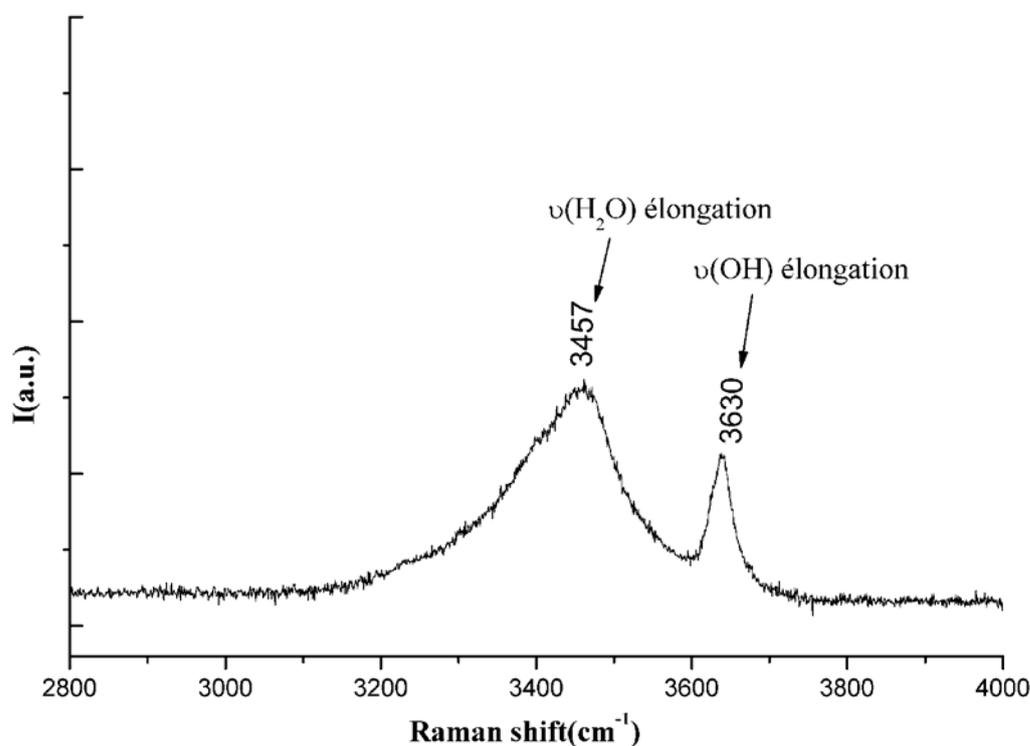


Figure 19. Spectre Raman de l'ettringite dans la gamme spectrale correspondante aux vibrations des molécules d'eau et des groupements hydroxyles.

Le réseau de liaisons hydrogène peut être étudié grâce à l'utilisation de l'expression empirique de Falk<sup>34</sup> qui met en relation la fréquence de vibration des groupements hydroxyle,  $\nu_{\text{OH}}$ , avec les distances  $\text{O}\dots\text{O}$ ,  $r$ , dans la liaison hydrogène  $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ , notée  $r$ . Cette relation établie à partir de données spectroscopiques provenant d'argiles a été appliquées avec succès dans le cas des phases AFm<sup>35</sup>.

La relation de Falk est la suivante :  $\nu_{\text{OH}} = 3707(\text{eau libre}) - (3707/2727) \cdot \exp(20.96 - 5.539 \cdot r)$

<sup>34</sup> M. Falk, Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solution, Adam W.A. Edition (1975).

<sup>35</sup> G. Renaudin, Thèse de l'Université de Henri Poincaré, Nancy I, 1998.

### 1) les vibrations des groupements hydroxyles

La décomposition Lorentzienne de la bande relative aux vibrations des groupements hydroxyle (figure 22) met en évidence cinq contributions centrées à 3621, 3628, 3638, 3646 et 3675  $\text{cm}^{-1}$  associées d'après la relation de Falk à des distances O...O respectivement de 3.04, 3.05, 3.08, 3.10 et 3.21 Å (tableau 5). Ces longueurs de liaisons hydrogène comprises entre 3.04 et 3.21 Å semblent indiquer que les groupements OH qui occupent 4 sites indépendants dans le groupe d'espace  $P31c$  n'établissent pas de liaison hydrogène vers une molécule d'eau bien définie. Ces distances comparées à celles déduites de l'affinement structural réalisé par Moore *et al.*<sup>31</sup> (figure 20, et 21) indiquent que chaque groupement OH serait lié par liaison hydrogène à trois molécules d'eau.

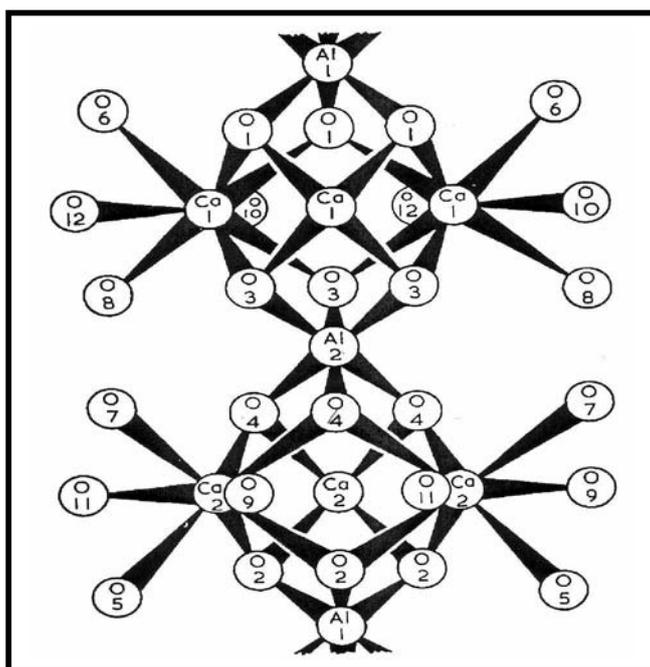


Figure 20. Structure de l'ettringite d'après Moore *et al.*<sup>31</sup>

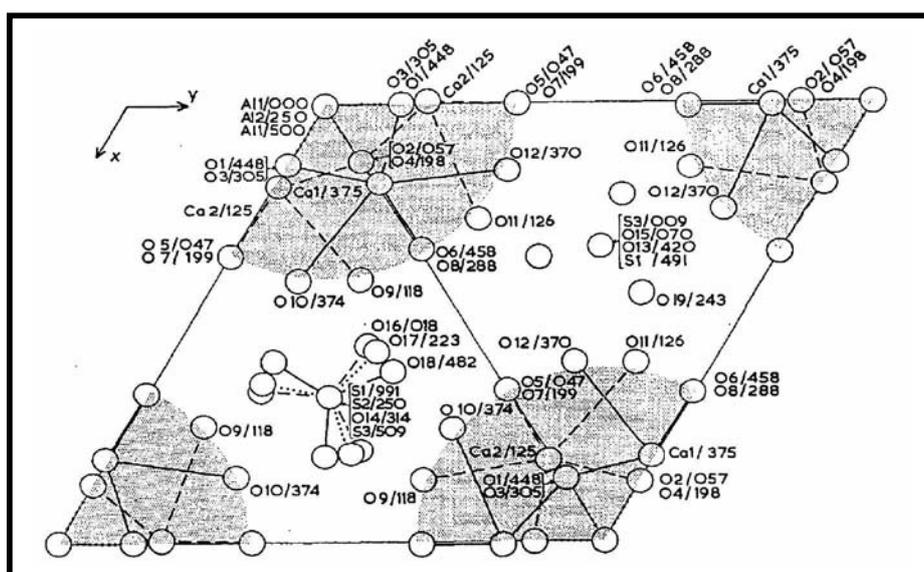


Figure 21. Projection de la structure de l'ettringite dans le plan(a,b) montrant les différentes positions atomiques<sup>31</sup>.

- le groupement OH noté (O(1)) lié aux molécules d'eau notées (O(12)) à 3.08 Å, (O(10)) à 3.11 Å et (O(5)) 3.19 Å qui partageraient la liaison hydrogène,
- le groupement OH noté (O(2)) lié à aux molécules d'eau notées (O(9)) à 2.94 Å, (O(11)) 3.07 Å et (O(6)) 3.17 Å qui partageraient la liaison hydrogène,
- le groupement OH noté (O(3)) lié aux molécules d'eau notées (O(12)) à 2.94 Å, (O(10)) 2.95 Å et (O(7)) 3.22 Å qui partageraient la liaison hydrogène,
- le groupement OH noté (O(4)) lié aux molécules d'eau notées (O(8)) 3.12 Å, (O(11)) 3.12 Å et (O(9)) 3.24 Å qui partageraient la liaison hydrogène.

Il apparaît donc que les groupements hydroxyle des colonnes forment des liaisons hydrogène uniquement avec les molécules intracolonne liées aux cations  $\text{Ca}^{2+}$ , et aucune liaison hydrogène avec les molécules intercolonnes ni avec les atomes d'oxygène des groupements sulfate.

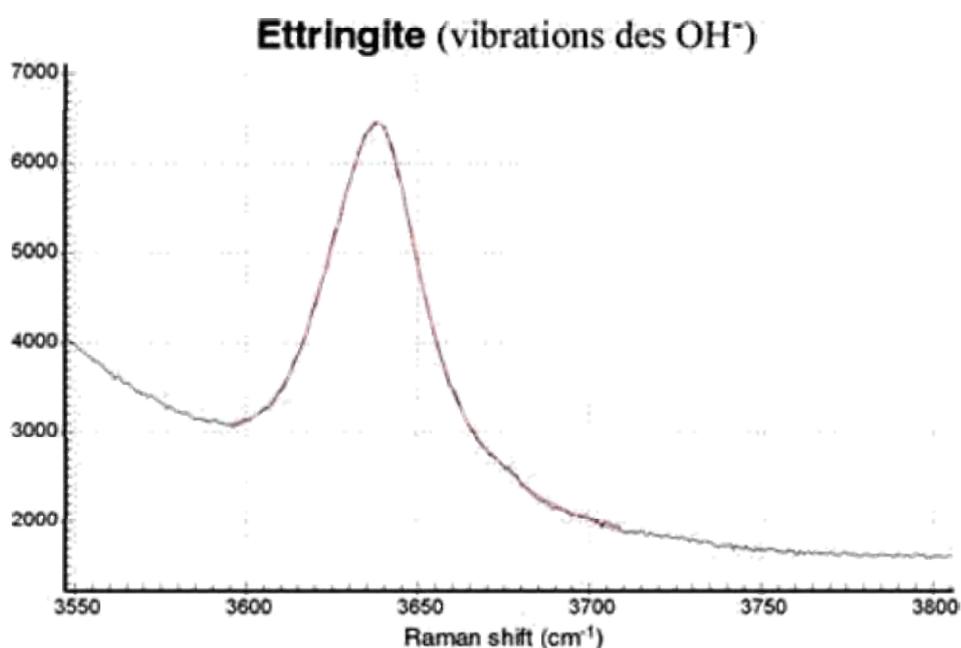


Figure 22. Décomposition Lorentzienne de la bande de vibration des groupements hydroxyle

## 2) les vibrations des molécules d'eau

Les vibrations des molécules d'eau dans cette gamme spectrale proviennent d'étirements et sont donc associées à l'existence de liaisons hydrogène. Nous avons de nouveau appliqué la relation de Falk pour estimer la longueur de ces liaisons hydrogènes. La figure 23 montre la décomposition du massif correspondant aux vibrations des molécules d'eau en 10 composantes mettant en évidence l'étendue du massif des vibrations et par conséquent l'étendue des distances O...O du réseau de liaisons hydrogène dont les donneurs sont les molécules d'eau, (figure 23 et Tableau 5). Les valeurs comprises entre 2.70 et 2.91 Å, indiquent clairement que les molécules intra et intercolonnes créent un réseau de liaison hydrogène avec les anions sulfate.

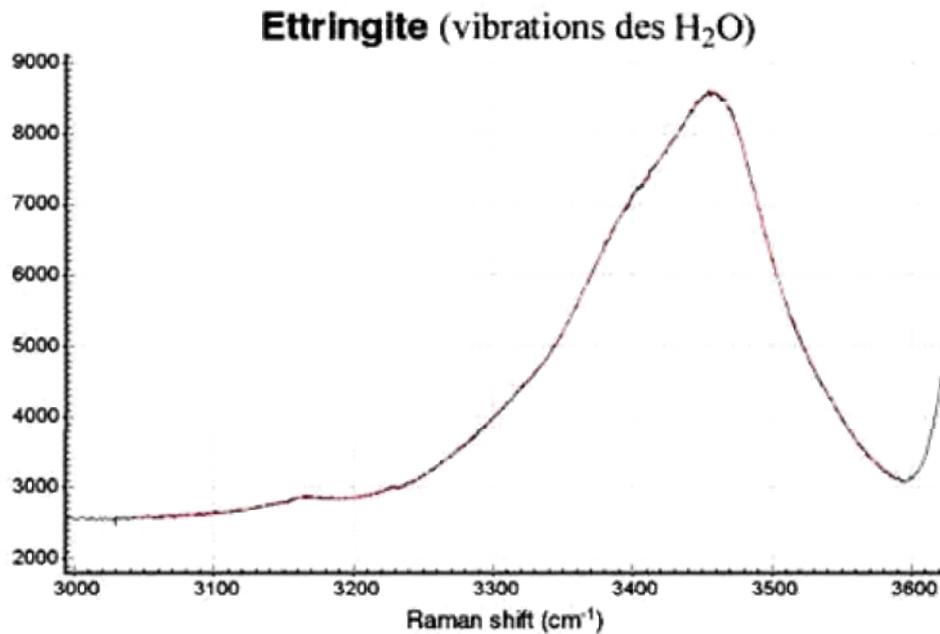


Figure 23. Décomposition Lorentzienne du massif des vibrations des molécules.

Il ressort donc de cette étude du réseau de liaisons hydrogène dans l'ettringite que les molécules d'eau liées servent de pont entre les groupements hydroxyle et les groupements sulfate. Chacune des molécules d'eau liées au calcium accepte une (voire 2) liaison hydrogène provenant d'un ion hydroxyle et donne une liaison hydrogène (voire 2) avec les anions sulfate. De la même façon que l'eau liée au Ca sert de lien entre le feuillet hydroxyde et l'espace interfeuillet dans la structure de type-hydrocalumite, ces molécules d'eau toujours liées au calcium servent de liens entre les colonnes et les intercolonnes.

	$\nu_{OH} (cm^{-1})$	$r (\text{Å})$	Donneurs– Accepteurs <sup>31</sup> (Å)
Molécules d'eau	3141 3161 3176 3273 3299 3318 3397 3429 3465 3535	2.70 2.70 2.71 2.74 2.75 2.76 2.80 2.82 2.85 2.91	H <sub>2</sub> O intra – SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : O(5) – O(18) =2.81 O(6) – O(18) =2.64 O(6) – O(16) =2.69 O(7) – O(17) =2.76 O(8) – O(17) =2.82 O(9) – O(16) =2.59 O(9) – O(17) =2.81 O(10) – O(14) =2.89 O(11) – O(15) =2.87 O(12) – O(13) =2.81  H <sub>2</sub> O intra-H <sub>2</sub> O inter: O(8) – O(19) =2.49  H <sub>2</sub> O intra-H <sub>2</sub> O intra: O(8) – O(12) = 2.89 O(9) – O(11) = 2.81
groupements Hydroxyle	3621 3628 3638 3646 3675	3.04 3.05 3.08 3.10 3.21	OH <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O inter : O(1) – O(12) O(1) – O(10) O(1) – O(5) O(2) – O(9) O(2) – O(11) O(2) – O(6) O(3) – O(12) O(3) – O(10) O(3) – O(7) O(4) – O(8) O(4) – O(11) O(4) – O(9)

**Tableau 5. Application de la relation empirique de Falk aux vibrations des molécules d'eau et des groupements hydroxyle dans l'ettringite.**

H<sub>2</sub>O intra : Molécule d'eau liées au Ca ; H<sub>2</sub>O inter : molécules d'eau présentes entre les colonnes

## **Chapitre V :**

### **Cristallochimie des phases $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ avec M :Al, Fe, Ga, Sc**

---

**TABLE DES MATIERES**

I. Synthèse .....	133
II. Structure de la phase $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X.....	134
III. Etude de la série $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc).....	137

## Cristallochimie des phases $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ $\text{M}^{3+} : \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Sc}$ .

L'objectif de cette étude est d'explorer la malléabilité chimique du type structural hydrocalumite et d'apporter des éléments de réponse quant à la mise en ordre des cations dans ce système par opposition au désordre des phases HDL classiques de type hydrotalcite. L'étude structurale de la série  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+} : \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ ) a été entamée par I. Rousselot et *al*<sup>1</sup>. Elle est ici complétée par la caractérisation de la phase  $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### I. Synthèse

Les aluminates de calcium hydratés ont principalement été étudiés en tant que phases cimentaires, aussi, les voies de synthèse rapportées sont essentiellement des mélanges de poudres qui reproduisent les conditions de formation de ces hydrates dans les ciments et la synthèse hydrothermale qui permet l'obtention de monocristaux mais exige l'application de hautes pressions (2000 bars) pendant une durée minimale d'un mois. Dans un temps très court (48H), nous avons obtenu par la méthode de coprécipitation à température et pression ambiantes, des poudres très bien cristallisées ; par cette méthode, nous avons également élargi le domaine de composition de ce type structural en stabilisant des phases contenant du gallium et du scandium, des compositions qui n'avaient jamais été rapportées jusqu'à présent.

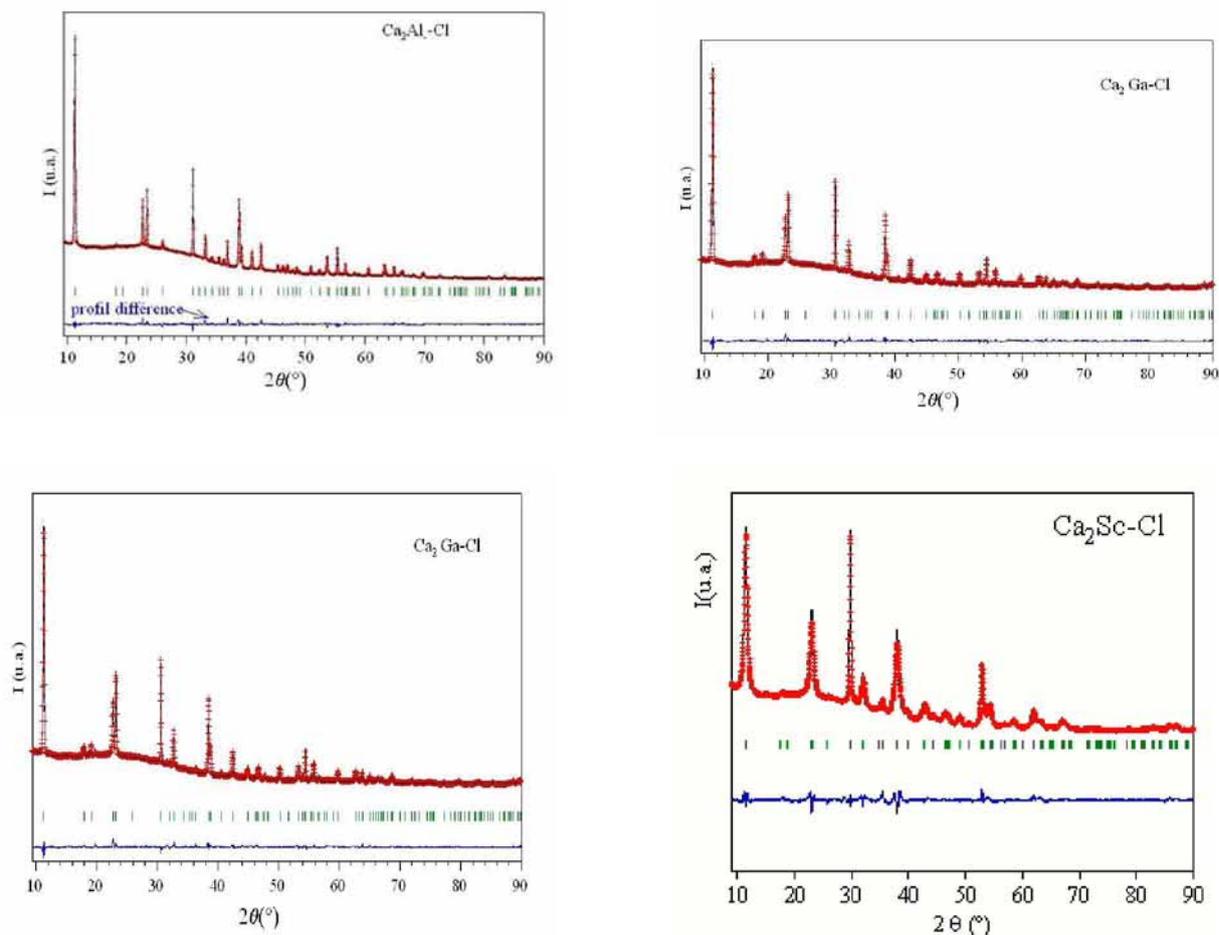
Plus précisément, la synthèse des phases  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par la méthode de coprécipitation a été réalisée de la manière suivante. Les réactifs sont introduits sous la forme de sels chlorures  $\text{Ca}_2\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et nitrates  $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en concentration 0.66M et 0.33M, respectivement. Le pH est maintenu à  $11.5 \pm 0.1$  par l'addition de soude 2M. Toutes ces solutions aqueuses ont été préparées à partir d'eau déionisée/décarbonatée et l'addition est menée sous un courant d'azote afin d'éviter une contamination par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Nous avons apporté une variante au schéma de synthèse classique des phases HDL en opérant en milieu mixte eau/éthanol dans un rapport 2/3 en volume. Une étude réalisée au laboratoire sur la coprécipitation dans différents mélanges eau/solvant organique a montré qu'il était possible ainsi de modifier les propriétés de surface du matériau HDL<sup>2</sup>. Dans le cas présent, l'éthanol, en abaissant la constante diélectrique du milieu, modifie certainement les mécanismes de solvation/dissociation des ions et la conséquence est une nette amélioration de la cristallinité des phases synthétisées. Après l'étape d'addition, la suspension obtenue est « mûrie » pendant 48H à 65°C en maintenant l'agitation, puis le solide est récupéré après deux cycles de lavage/centrifugation et séché sous vide.

<sup>1</sup> I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau and J.-P. Besse. Insights on the Structural Chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials; Investigations of the Series  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+} : \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Sc}^{3+}$ ) by X-ray Powder Diffraction. *J. of Solid State Chem.* 2002, 167, 137-144.

<sup>2</sup> Malherbe, F.; Forano, C.; Besse, J.P. *Microporous Mater.* 1997, 10, 67-84. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds.

## II. Structure de la phase $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X.

La similitude des diagrammes X des phases  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc) confirme l'isotypie de ces phases (figure 1).



**Figure 1.** Diagrammes expérimentaux et affinements de Rietveld des phases  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc).

Comme pour les trois premiers membres de cette série, l'affinement de la phase  $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été mené dans le groupe d'espace R-3 (tableau 1)

Les positions atomiques et les facteurs de déplacement atomiques ont été affinés partant des données structurales du premier membre de la série (tableau 2). Le principe de la méthode de Rietveld, les fichiers de résultats issus du programme FULLPROF<sup>3</sup> ainsi que les conditions d'enregistrement sont rassemblés en annexe. Les principales distances interatomiques et angles sont donnés dans le tableau 3.

<sup>3</sup> J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).

	Ca <sub>2</sub> Al-Cl	Ca <sub>2</sub> Ga-Cl	Ca <sub>2</sub> Fe-Cl	Ca <sub>2</sub> Sc-Cl
Masse molaire	280.59	323.33	309.45	298.57
Groupe d'espace	R-3	R-3	R-3	R-3
Paramètres de maille :				
<i>a</i> (Å)	5.7487(5)	5.8262(5)	5.873(1)	5.998(4)
<i>c</i> (Å)	23.492(1)	23.417(1)	23.362(2)	23.116(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	672.32(9)	688.4(1)	697.8(2)	719.99( 5)
Ca-O(H <sub>2</sub> O) (Å)	2.540(7)	2.561(8)	2.510(9)	2.59(2)
Temperature (K)	293	293	293	293
λCuKα <sub>1</sub> (Å)	1.540598	1.540598	1.540598	1.540598
Rwp(%)	2.79/11.3(CB)	3.22/11.5	1.26/11.0	4.01/13.4
χ <sup>2</sup>	7.68	7.94	5.50	8.94

Tableau 1. Résultats de l'affinement de Rietveld des phases Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl. 2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup>: Al, Fe, Ga, Sc).

Atome	Site	Occupation	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sc	3a	1	0	0	0	1.5(2)
Ca	6c	1	2/3	1/3	0.0255(5)	2.7(2)
O(OH)	18f	1	0.307(2)	-0.023(2)	0.0424(3)	1.9(2)
O(H <sub>2</sub> O)	6c	1	2/3	1/3	0.137(1)	6.6(2)
Cl	3b	1	0	0	1/2	B <sub>iso</sub> O(H <sub>2</sub> O)

Tableau 2. Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques pour la phase Ca<sub>2</sub>Sc(OH)<sub>6</sub>Cl. 2H<sub>2</sub>O.

La structure de la phase Ca<sub>2</sub>Sc(OH)<sub>6</sub>Cl. 2H<sub>2</sub>O et l'environnement des anions chlorure sont représentés dans les figures 2 et 3, respectivement.

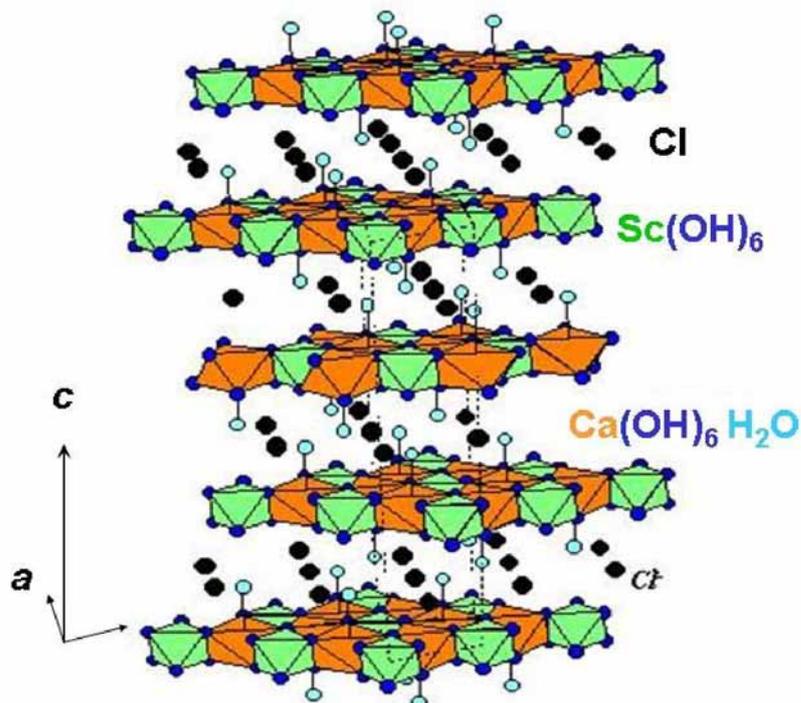


Figure 2. Structure de la phase  $\text{Ca}_2\text{Sc}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (R-3).

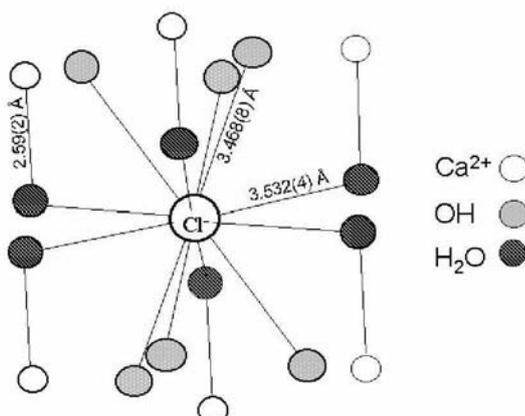


Figure 3. Environnement de l'anion chlorure dans la phase  $\text{Ca}_2\text{Sc-Cl}$

Les feuillets sont formés d'octaèdres  $\text{Sc}(\text{OH})_6$  et d'antiprismes trigonaux capés  $\text{Ca}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  partageant les arêtes, chaque octaèdre  $\text{Sc}(\text{OH})_6$  étant entouré de six polyèdres de calcium; la septième coordination du calcium est assurée par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

Les valeurs des longueurs et des angles de liaison pour la série  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc) sont comparées dans le tableau 3.

Au niveau du feuillet, l'octaèdre  $\text{Sc}(\text{OH})_6$  présente six distances  $\text{Sc-OH}$  identiques, égales à 2.151(9) Å. Le polyèdre  $\text{Ca}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  comprend trois distances  $\text{Ca-OH}$  "courtes" (2.19(1)Å) et trois distances  $\text{Ca-OH}$  "longues" (2.459(3) Å) formant deux trièdres de part et d'autre de l'élément calcium ; une septième coordination est apportée par la molécule d'eau

interlamellaire située à l'aplomb de  $\text{Ca}^{2+}$  à une distance de 2.59(2) Å. L'élément calcium est enfin déplacé de  $\pm 0.589$  Å ( $z = 0.0424$ ) suivant la direction  $\vec{c}$  par rapport à la position de l'élément Sc ( $z = 0$ ).

	[Ca <sub>2</sub> Al-Cl]	[Ca <sub>2</sub> Ga-Cl]	[Ca <sub>2</sub> Fe-Cl]	[Ca <sub>2</sub> Sc-Cl]
M <sup>3+</sup> – O(OH) (x 6)	1.929(3)	1.983(5)	2.074(7)	2.151(9)
Ca – O(OH) (x 3)	2.355(4)	2.323(5)	2.277(6)	2.19(1)
“ (x 3)	2.455(4)	2.463(5)	2.321(7)	2.481(9)
Ca – O(H <sub>2</sub> O)	2.540(7)	2.561(8)	2.510(9)	2.59(2)
Cl – O(OH) (x 6)	3.449(3)	3.457(4)	3.474(5)	3.468(8)
Cl – O(H <sub>2</sub> O) (x 6)	3.409(2)	3.447(2)	3.489(2)	3.532(4)
M <sup>3+</sup> - Cl	3.915	3.903	3.892	
OH – H <sub>2</sub> O	3.144(5)	3.133(7)	3.162(8)	3.06(1)
Épaisseur du feuillet (Å)	2.02	2.00	1.78	1.96
Domaine interfeuillet (Å)	5.81	5.80	5.99	5.74
Déplacement Ca/z=0 (Å)	0.594	0.585	0.582	0.589
OH-M <sup>3+</sup> -OH	84.9(2)	83.3(3)	77.2(4)	79.1(6)
	95.1(3)	96.7(4)	102.8(6)	100.9(6)
	180.0(3)	180.0(5)	180.0(7)	180.0(8)
OH –Ca- OH	65.5(2)	66.8(2)	68.5(3)	71.5(5)
	81.9(2)	83.8(3)	78.2(4)	77.7(6)
	116.9(3)	116.8(4)	117.9(5)	116.5(9)
	146.5(3)	148.1(4)	148.1(5)	152.3(7)
OH-Ca-H <sub>2</sub> O	79.8(2)	79.6(3)	81.6(4)	79.0(7)
	130.8(3)	130.2(4)	129.6(5)	128.4(9)

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) pour la série  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc).

### III. Etude de la série $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc).

Comme dans le cas des composés de type hydrotalcite, les feuillets hydroxydes des composés de type hydrocalumite apparaissent aplatis avec une élongation des polyèdres dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et une compression suivant l'axe  $\vec{c}$ . Cette déformation est accentuée dans le cas du système hydrocalumite par la coordinence 6+1 du calcium.

Par absorption et diffraction des rayons X, Belloto et *al.* ont montré que la forte compression des feuillets hydroxydes tri octaédriques des phases HDL (avec des distances OH-OH très courtes) est à l'origine du désordre des cations<sup>4</sup>. Très souvent le rapport des longueurs des

<sup>4</sup> Belloto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. J. *Phys. Chem.* 1996, 100, 8527-8534. A reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry.

arêtes non partagées ( $e_u$ ) sur les arêtes partagées ( $e_s$ ) est utilisé pour mesurer la distorsion d'un polyèdre. Pour des octaèdres réguliers, il est compris entre 1.03 et 1.08. Dans le cas des HDL classiques, il est compris entre 1.08 ( $Mg_2Fe$ )<sup>4</sup> et 1.12 ( $Zn_2Al$ )<sup>5</sup>. Les octaèdres de ces feuillets sont donc relativement distordus et ne peuvent accommoder une distorsion supplémentaire qu'imposerait la mise en ordre des cations, une distorsion d'autant plus importante que la taille des cations est très différente.

Dans la série  $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$  ( $M^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc), le remplacement des cations  $Al^{3+}$  par des cations  $M^{3+}$  plus volumineux s'accompagne d'une augmentation du paramètre  $a$  et d'une diminution du paramètre  $c$  qui résultent principalement d'une élévation des octaèdres  $M^{3+}(OH)_6$  dans le plan  $(\bar{a}, \bar{b})$  et d'une compression des feuillets suivant  $\bar{c}$ , respectivement (figure 4).

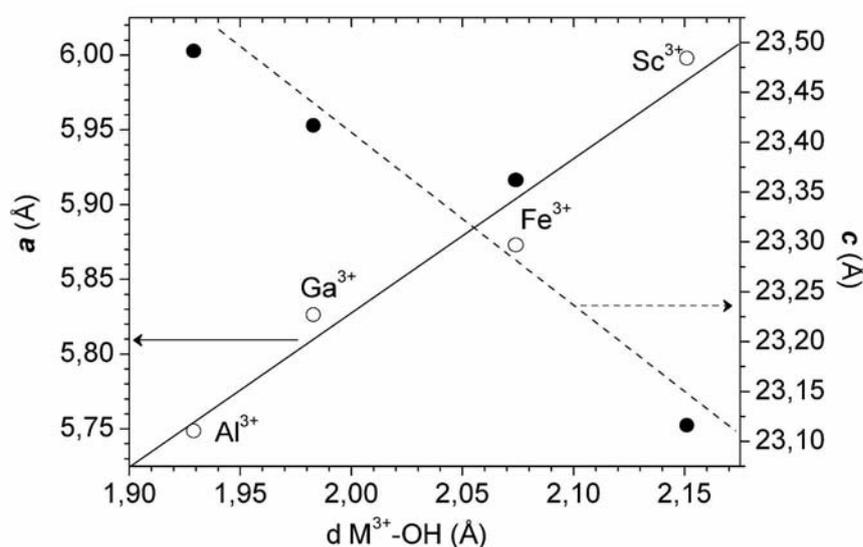


Figure 4. Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la distance  $M^{3+}$ -OH pour la série  $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$  ( $M^{3+}$ : Al, Fe, Ga, Sc)

Les valeurs des rapports des longueurs d'arêtes non partagées sur les arêtes partagées sont rapportées (figure 5) pour le polyèdre autour du calcium et de l'élément trivalent. Pour la phase  $[Ca_2-Sc-Cl]$ , la valeur atteint 1.20 ce qui représente une distorsion très importante de l'octaèdre  $Sc(OH)_6$ , l'environnement du calcium est aussi très déformé. Ces valeurs indiquent une flexibilité importante du feuillet certainement liée à la présence du calcium qui par sa coordinance 6+1 s'accommode d'un environnement très variable et permet la mise en ordre des cations.

<sup>5</sup> Roussel, H. thèse, d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1999).

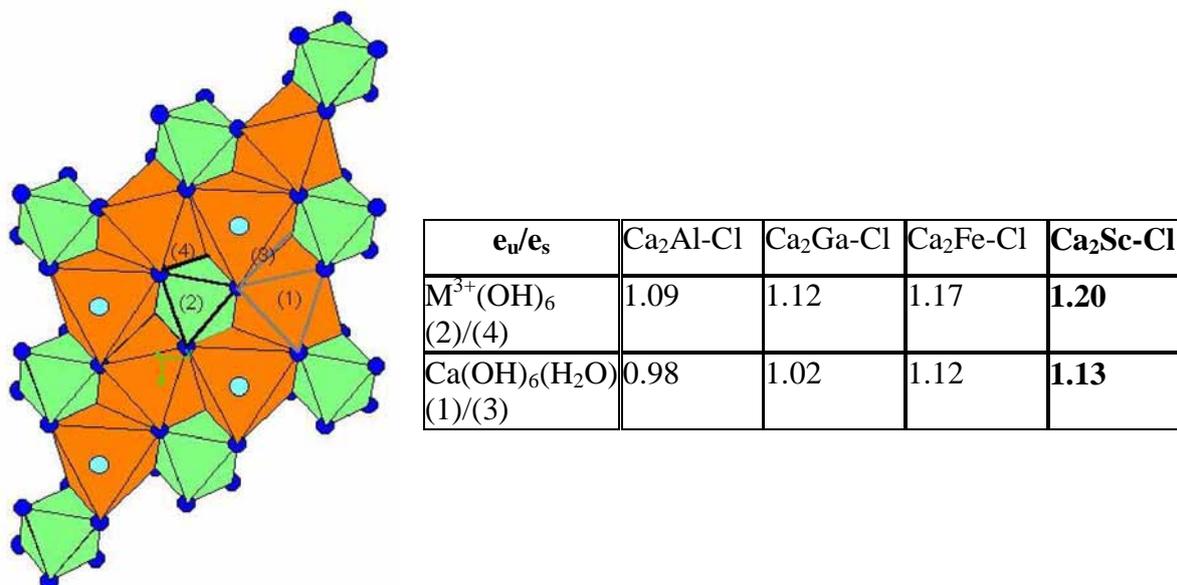
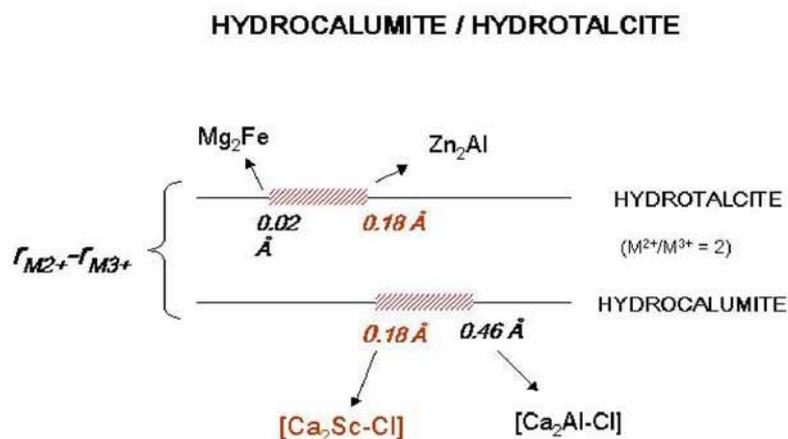


Figure 5. Variation des distances OH-OH dans le feuillet hydrocalumite pour la série [Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>][Cl.2H<sub>2</sub>O] avec M<sup>3+</sup> : Al, Fe, Ga, Sc.  $e_u/e_s$  : rapport des longueurs des arêtes non partagées sur les arêtes partagées.

Une autre façon d'en juger est de considérer les domaines de stabilité des structures hydrotalcite et hydrocalumite en terme de différence de rayon entre les cations divalents et trivalents ; on constate ainsi un très large domaine d'existence pour le type structural hydrocalumite, pouvant accommoder des cations de taille très différente. Les phases Zn<sub>2</sub>Al et Mg<sub>2</sub>Fe, avec une différence de rayons de 0.18 et 0.02 Å, respectivement, constituent les bornes du domaine de stabilité du type structural hydrotalcite. Avec l'existence de la phase [Ca<sub>2</sub>-Sc-Cl], le domaine de stabilité du type structural hydrocalumite approche celui du type hydrotalcite, désormais compris entre 0.46 Å pour [Ca<sub>2</sub>-Al-Cl] et abaissé à 0.18 Å avec [Ca<sub>2</sub>-Sc-Cl].



## **Conclusion générale**

L'étude structurale des phases de type hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+ [\text{X}^n_{1/n} \cdot x\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$  et  $\text{Sc}$  et  $\text{X} = \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{SiO}_3$  par diffraction des rayons X, révèle un phénomène de « greffage » partiel des oxoanions sur le feuillet hydroxyde. L'étude du comportement thermique de ces phases montre qu'elles sont plus stables que leurs homologues dans le système hydrotalcite. L'étude de l'ordre local par les spectrométries d'absorption des rayons X au différents seuils K d'absorption (V, Cr et Fe) enregistrés *in situ* et Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , a permis une meilleure compréhension de l'évolution structurale de ces matériaux en température. En particulier, l'étude de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-CrO}_4]$  par absorption des rayons X suggère d'une part un plissement important du feuillet hydrocalumite dès l'ambiante et d'autre part révèle une modification de l'environnement du cation  $\text{Fe}^{3+}$  sous l'effet de la température, qui passe d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique à 175°C.

Concernant l'étude du mécanisme de formation de la phase monosulfate  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 1/2 \text{SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  par coprécipitation, nous avons montré par diffraction des rayons X tout d'abord la formation d'une phase AFt présente à la fin de l'ajout des sels qui se transforme progressivement en phase monosulfate, la transformation étant complète après 24h de mûrissement. Cette conversion a lieu dans des conditions de pH et de température bien précises i.e.  $\text{pH} = 11.5$  et  $T = 65^\circ\text{C}$ . La formation de la phase monosulfate est basée sur la consommation de la phase AFt. La réduction notable du temps nécessaire à la conversion (3h) lorsque le pH est élevé à 13, montre que la réaction met en jeu des espèces hydrocomplexes solubles telle que l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

L'étude de la cinétique de la conversion AFt-monosulfate à partir des données de diffraction des rayons X et en appliquant le modèle de JMA (Johnson-Mehl-Avrami) devra être complétée par une étude *in situ* en temps réel par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie.

L'étude par spectrométrie Raman de la phase ettringite ainsi préparée a permis d'obtenir des informations précises sur la symétrie des anions sulfate et la nature du réseau de liaisons hydrogène, lesquelles nous permettent d'affirmer que le groupe d'espace est  $P31c$ .

Une étude similaire de la formation de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Fe-SO}_4]$  en condition de coprécipitation ne montre pas la formation d'une phase AFt mais la conversion gypse-monosulfate.

La caractérisation structurale de la série  $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$  avec  $\text{M}^{3+}$  : Al, Fe, Ga, et Sc a permis de montrer l'effet de la substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par des cations plus volumineux, sur le feuillet hydrocalumite. Cette substitution s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille  $a$  et d'une diminution du paramètre  $c$  qui s'expliquent respectivement par l'élongation des octaèdres  $\text{M}^{3+}(\text{OH})_6$  dans le plan  $(\ddot{a}, \ddot{b})$  et une compression des feuillets suivant l'axe  $\ddot{c}$ .

La résolution structurale de la phase  $[\text{Ca}_2\text{-Sc-Cl}]$  par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction de rayons X sur poudre, montre notamment une distorsion très importante de l'octaèdre  $\text{Sc}(\text{OH})_6$ . On obtient ainsi un rapport des longueurs d'arêtes non partagées sur les arêtes partagées autour du scandium de 1,20. Cette valeur indique une flexibilité importante du feuillet, certainement liée à la présence du calcium qui par sa coordinence 6+1 s'accommode d'un environnement très variable et permet ainsi une mise en ordre plus aisée des cations.

## **Annexes :**

# **Techniques de caractérisation**

Annexe1.

## I. Techniques de caractérisation structurale.

Les travaux de Laue et de Bragg ont montré que chaque composé cristallisé présente une structure spatiale périodique, formée par la juxtaposition de groupes identiques d'atomes, d'ions et de molécules etc....

Pour étudier théoriquement les propriétés volumiques des ces composés, il convient d'utiliser un modèles cristallin de dimensions infinies. La principale propriété de tels composés est leur structure périodique ou symétrie translationnelle. La plus petite partie du cristal permettant de reconstituer le cristal entier est la maille élémentaire qui peut contenir plusieurs atomes.

En raison de symétrie de translation, à chaque point d'une maille donnée, on peut faire correspondre un point équivalent d'une autre maille par des combinaisons de translations linéaires de trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , appelés vecteurs de translation élémentaire. L'ensemble de toutes ces combinaisons forme le réseau, nommé réseau de Bravais.

Pour étudier un tel milieu périodique, une méthode consiste à étudier les phénomènes d'interférence résultant de l'interaction avec le rayonnement électromagnétique ; comme ce milieu est périodique à l'échelle atomique, la gamme de longueurs d'onde la plus appropriée est celle qui correspond au rayonnement X.

### I.1. Diffraction des Rayon X

En raison de la périodicité du cristal, on observe une diffusion intense dans des directions discrètes ; cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction. On peut observer des phénomènes de diffraction lorsque la longueur d'onde du rayonnement est inférieure ou à la limite égale aux périodes ; soit les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  du réseau. Dans les cristaux, ces paramètres sont de l'ordre de quelques angströms ; ce qui est compatibles avec les rayons X. Toutes les structures que nous allons présenter ont été obtenues à partir de diffraction X recueillies à l'aide d'un diffractomètre de poudre dont nous donnons ci-après la description.

### I.2. Technique expérimentales

#### I.2.1. Caractéristique du diffractomètre.

Les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées soit sur un diffractomètre de poudre SIEMENS D501 en montage « Bragg-Brentano », équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à lame de graphite, situé entre l'échantillon et le compteur à scintillations qui détecte les photons X. Ce même monochromateur permet d'isoler le doublet  $K_{\alpha}$  du cuivre : par conséquent, le détecteur ne reçoit des photons issus de ces transitions que s'ils résultent d'une interaction élastique. Un tel montage conduit à un excellent rapport signal/bruit. Les données sont ensuite stockées sous forme numérique dans un micro-calculateur spécialisé (DACO-MP), qui gère également les mouvements du goniomètre et la recherche automatique des raies de diffraction. L'acquisition e été réalisée sur un diffractomètre Pro Philips Xpert équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à lame de graphite. Ce monochromateur isole le doublet  $K_{\alpha 1}+K_{\alpha 2}$  du cuivre.

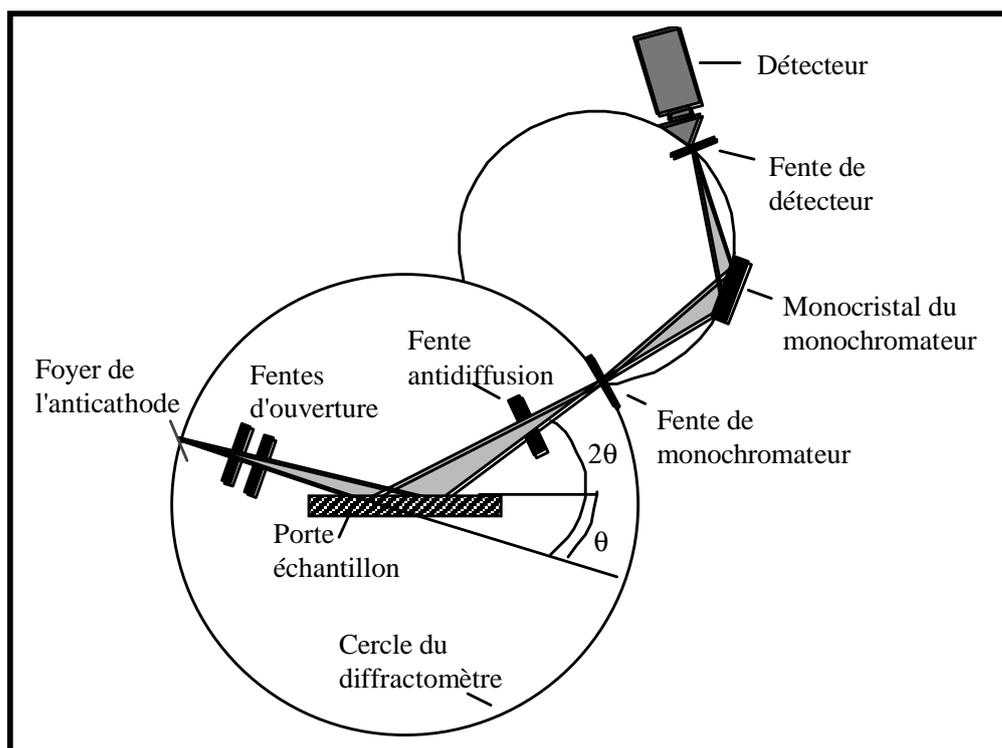


Figure 1. Configuration du diffractomètre à poudre

### 1.2.2. Conditions d'enregistrement

La qualité du diagramme de diffraction dépend bien sûr de la qualité de cristallisation de l'échantillon, mais aussi de celle de l'enregistrement. Il est donc nécessaire de connaître au préalable le domaine angulaire en deux  $\theta$  dans lequel le composé donnera des pics de diffraction.

Par ailleurs, la résolution dépend du pas de mesure utilisé ; expérimentalement nous avons pris un pas de  $0.04^\circ(2\theta)$  pour des spectres de routine, et  $0.03^\circ(2\theta)$  pour les enregistrements plus longs. Elle est également fonction du temps de comptage par pas qui joue sur la qualité des intensités recueillies : plus le temps est long, meilleure est la statistique de comptage.

L'échantillon pulvérulent est étalé sur une lame de verre dépoli ou mieux, saupoudré par tamisage pour limiter les phénomènes d'orientations préférentielles des cristallites. De même, l'emploi d'un porte-échantillon tournant permet d'améliorer la nature isotrope de la statistique d'orientation des cristallites.

Les diffractogrammes de routine ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Û Domaine angulaire en  $2\theta$  :  $2^\circ$ - $70^\circ$
- Û Incrément angulaire en  $2\theta$  :  $0,08^\circ$
- Û Temps d'intégration par comptage : 4s

Les conditions d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures (environ 1 heure), une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

### I.3. DRX en température.

Une chambre haute température (Anton Paar HTK-16) a été installée, permettant des mesures à hautes températures *in situ* sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été enregistrées sous air ou bien sous azote Figure 2 sur le domaine de température de 25 à 950 °C. Pour chaque température un temps d'attente de quelques minutes permet d'atteindre l'équilibre de l'échantillon, la rampe en température pour le chauffage et le refroidissement est de 60°C/min.

Pour chaque température, deux acquisitions ont été réalisées, l'une en température *in situ* et l'autre après refroidissement à l'ambiante. Le détecteur utilisé est de type PSD BRAUN-50, l'ouverture est de 2° soit 155 canaux permettant des mesures à bas thème.

Les conditions de mesures sont les suivantes :

- Û Domaine angulaire en  $2\theta$ : 2°-70°
- Û Incrément angulaire en  $2\theta$  : 0,03°
- Û Temps d'intégration par comptage : 20s

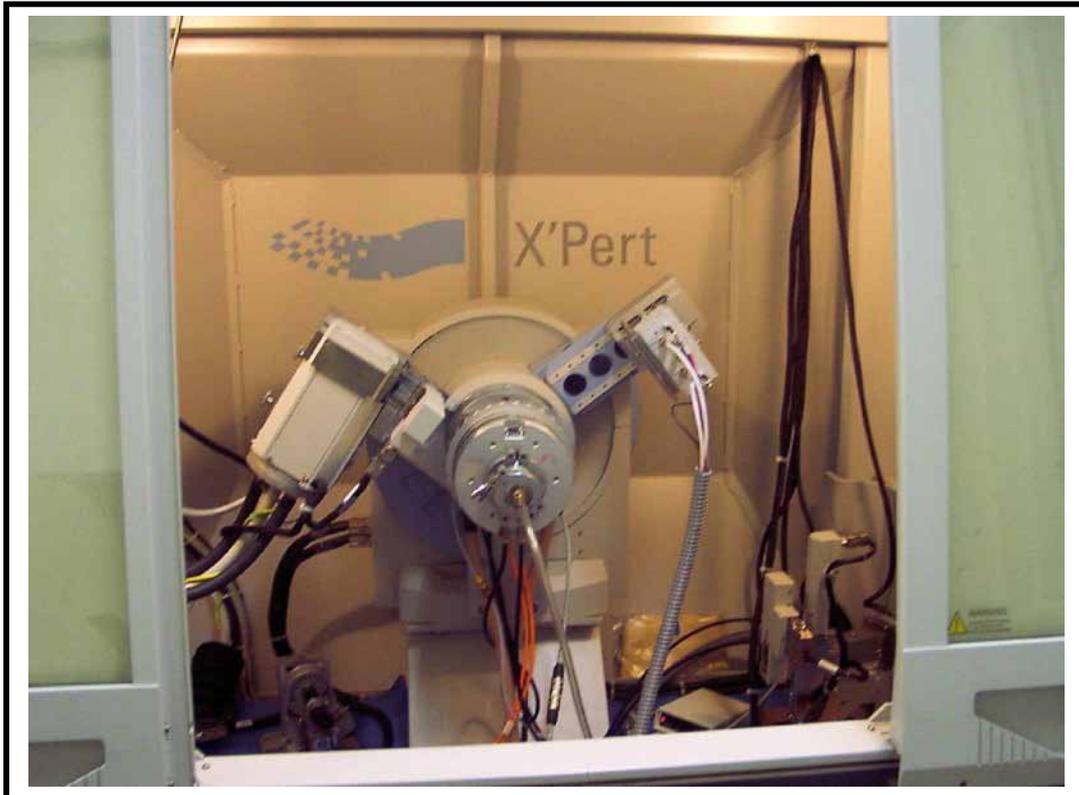


Figure 2. Montage de la chambre HTK