



HAL
open science

Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques

Amna Ahmed

► **To cite this version:**

Amna Ahmed. Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Picardie Jules Verne, 2019. Français. NNT : 2019AMIE0042 . tel-03638247

HAL Id: tel-03638247

<https://theses.hal.science/tel-03638247v1>

Submitted on 12 Apr 2022

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.



Thèse de Doctorat

Mention Physique

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Amna AHMED

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques.

Soutenue le 24 juin 2019 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. NGUYEN VAN NHIEN Albert, Professeur des Universités	Président
M. VILLEMIN Didier, Professeur émérite des Universités	Rapporteur
M. MOUMENE Taqiyeddine, Maître de Conférences HDR	Rapporteur
M. BELARBI El Habib, Professeur des Universités	Examineur
M. BLACH Jean-François, Maître de Conférences HDR	Examineur
M. BRESSON Serge, Maître de Conférences HDR	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes (PSC) de et au Laboratoire de et Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Picardie Jules Verne.

Je voudrais tout d'abord remercier très sincèrement Monsieur Serge Bresson, le directeur de ma thèse, pour la chance qu'il m'a donnée en acceptant ma candidature pour cette thèse de doctorat. Je tiens à le remercier pour sa compréhension, son style, son aide, ses soins, tous les conseils qu'il m'a prodigués et son soutien au cours de ces quatre années. Merci beaucoup pour tout son temps consacré pour moi et de me faire profiter de ses connaissances et de ses qualités professionnelles et humaines. Je ne peux qu'admirer son sérieux et ses précieux conseils. Je suis très heureuse d'avoir travaillé sous sa direction.

Je tiens à remercier Madame Anne WADOUCHI et Monsieur Albert NGUYEN VAN NHIEN, Responsables de l'axe Chimie pour le Développement Durable au laboratoire de glycochimie des antimicrobiens et des agroressource (LG2A) de l'Université de Picardie Jules Verne qui nous ont accueilli pour faire les expériences de purification des argiles, synthèses des liquides ioniques pour la préparation des mélanges ; Monsieur Vincent Baeten, coordinateur de l'Unité Qualité des Produits du Département Valorisation des Productions au Centre Wallon de recherches agronomiques (CRA-W) à Gembloux, pour nous avoir autorisé d'utiliser la spectroscopie ATR/FTIR ; Madame Ouissam ABBAS attachée de recherche dans le centre Wallon de recherches agronomiques en Belgique; Monsieur Jean-Noël Chotard responsable des équipements DRX du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS); et aussi Monsieur Matthieu Courty responsable de l'équipements BET, du laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS).

Je remercie également Mr Mimoun El Marssi pour son accord en 2018 de poursuivre ma thèse au sein de son laboratoire.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude aux rapporteurs et examinateurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter l'évaluation et le jugement de ce mémoire, Monsieur Didier VILLEMIN, Professeur émérite des Universités à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (EnsiCaen), Monsieur Albert NGUYEN VAN NHIEN, Professeur des Universités à l'Université de Picardie Jules Verne, Monsieur El Habib BELARBI, Professeur des Universités à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (Algérie), Monsieur Taqiyeddine MOUMENE, Maître de Conférences HDR à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (Algérie) et Monsieur Jean-François

BLACH, Maître de Conférences HDR à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide Artois à l'Université d'Artois à Lens.

Je remercie chaleureusement Monsieur Robert BOUZERAR Maître de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne Amiens France de m'aider. Je remercie également Madame Fatiha BOUGRIOUA Maître de conférence à l'Université de Picardie Jules Verne Amiens France.

J'adresse aussi mes précieuses reconnaissances aux Monsieur Yassine CHAKER et Hubert Bounou ABASSI de m'aider dans synthèses des liquides ioniques et je vous souhaite une bonne continuation.

Je tiens encore une fois remercié chaleureusement à Monsieur El Habib BELARBI et Monsieur Taqiyeddine MOUMENE pour tous les bons conseils et orientations.

Je tiens à remercier tous mes amis et j'adresse par la même occasion mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de proche ou de loin à la réussite de ce travail. Mes remerciements vont aussi à mes parents, mes frères, ma sœur et à toute ma famille pour leur soutien lors des moments difficiles et qui m'ont toujours encouragé afin que je puisse avancer.

Finalement, Je n'oublie jamais l'aide de mon mari, Mr. Esam RAHUMA qui m'a beaucoup soutenu et poussé à me lancer dans cette aventure et un grand merci à notre bébé Mahmad.

Merci à tous

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : États des lieux sur les argiles modifiées par des liquides ioniques	
I.1 Généralités sur les argiles	4
I.1.1 Structure des Phyllosilicates	6
I.1.2 Classification des minéraux argileux	9
I.1.3 Les Smectites	10
I.1.3.1 <i>Les caractéristiques de la smectite</i>	11
I.1.3.2 <i>Les applications de la smectite</i>	12
I.1.3.3 <i>La montmorillonite</i>	12
I.1.3.4 <i>Caractéristiques physiques des montmorillonites</i>	13
I.2 Généralités sur les liquides ioniques	14
I.2.1 Les LIs à travers l’Histoire	15
I.2.2 Avantages.....	15
I.2.3 Composition des LIs	15
I.2.4 Définition	145
I.2.5 Propriétés physico-chimiques des LIs	166
I.2.6 La synthèse des liquides ioniques	20
I.2.7 Applications des LIs	22
I.3 Intérêts de modifier les argiles par des liquides ioniques	22
Références	24
Chapitre II : Préparation des échantillons et description des équipements de mesures expérimentales	
II.1 Les échantillons	32
II.1.1 Origines des échantillons.....	32
II.1.1.1 <i>Choix des argiles</i>	32
II.1.1.2 <i>Synthèses des liquides ioniques</i>	34
II.1.1.2.1 Synthèse des liquides ioniques monocationiques.....	35
II.1.1.2.2 Synthèse des liquides ioniques dicationiques.....	36
II.1.1.2.3.Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	37
II.1.2 Préparation des mélanges	43
II.2 Mesures expérimentales	44

II.2.1 Expériences en rayons X	44
II.2.2 Mesure de la surface spécifique par BET	47
II.2.3 Mesures en spectroscopie optique : ATR/FTIR	51
Références.....	55

Chapitre III : caractéristiques physico-chimiques des argiles

III.1 Étude structurale : DRX pour les 3 argiles	58
III.2 Étude de la porosité des argiles : surface spécifique pour les 3 argiles.....	61
III.3 Études vibrationnelles en ATR/FTIR à température ambiante	63
III.3.1 Présentation générale des spectres pour K10, KSF et SWy-3	63
III.3.2 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 3800-2600 cm^{-1}	65
III.3.3 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1800-1300 cm^{-1}	67
III.3.4 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1300-600 cm^{-1}	68
Références.....	72

Chapitre IV : Études vibrationnelles des nouveaux liquides ioniques étudiés

IV.1 Études des liquides ioniques avec l'anion I^- en ATR/FTIR : comparaison entre les liquides ioniques monocationique $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ et dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ à la température ambiante	74
IV.1.1 Présentation globale	74
IV.1.2 Étude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm^{-1}	76
IV.1.3 Étude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm^{-1}	77
IV.1.4 Étude dans la région spectrale 1300 - 600 cm^{-1}	79
IV.1.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique	80
IV.2 Études des liquides ioniques avec l'anion NTf_2^- en ATR/FTIR : comparaison entre les liquides ioniques monocationique $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{NTf}_2^-]$ à la température ambiante.....	81

IV.2.1 Présentation globale	81
IV.2.2 Étude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm ⁻¹	83
IV.2.3 Étude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm ⁻¹	84
IV.2.4 Étude dans la région spectrale 1300 - 600 cm ⁻¹	85
IV.2.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique	87

IV.3 Comparaison des réponses vibrationnelles de ces liquides ioniques en fonction de l'anion..... 88

Références..... 94

Chapitre V : Études expérimentales des argiles modifiées par les 4 liquides ioniques

V.1 Étude structurale par une étude en diffraction par rayons X : influence des liquides ioniques sur la structure de l'argile 96

V.1.1 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite K10 modifiée par les 4 liquides ioniques.....	96
V.1.1.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	96
V.1.1.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	98
V.1.2 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite KSF modifiée par les 4 liquides ioniques.....	99
V.1.2.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	99
V.1.2.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	101
V.1.3 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite SWy-3 modifiée par les 4 liquides ioniques.....	102
V.1.3.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	102
V.1.3.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	103
V.1.4 Comparaison des résultats en DRX entre les argiles modifiées par les 4 liquides ioniques.....	105
Références	106

V.2 Etude de la porosité : détermination de la surface spécifique par la méthode BET 107

V.2.1 Adéquation entre la température de dégazage et les températures de fusion des liquides ioniques.....	107
V.2.2 Limitation des résultats aux argiles modifiées par les liquides ioniques dicationiques	109
V.2.3 Comparaison des propriétés de porosité entre les argiles modifiées par les deux liquides ioniques dicationiques	115
Référence.....	117

V.3 Étude vibrationnelle en ATR/FTIR	118
V.3.1 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion I ⁻	118
V.3.1.1 <i>Cas du liquide ionique monocationique</i>	118
V.3.1.1.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	120
V.3.1.1.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	124
V.3.1.1.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	127
V.3.1.2 <i>Cas du liquide ionique dicationique</i>	127
V.3.1.2.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	129
V.3.1.2.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	135
V.3.1.2.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	139
V.3.1.3 <i>Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion I⁻</i>	140
Référence	145
V.3.2 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion NTf ₂ ⁻	146
V.3.2.1 <i>Cas du liquide ionique monocationique</i>	146
V.3.2.1.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	147
V.3.2.1.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	150
V.3.2.1.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	153
V.3.2.2 <i>Cas du liquide ionique dicationique</i>	154
V.3.2.2.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	156
V.3.2.2.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	161
V.3.2.2.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	164
V.3.2.3 <i>Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf₂⁻</i>	165
Références	169
Conclusion générale	170
Poursuivre	175
Annexe : article dans Journal of molecular Structure (2108)	176

Introduction générale

Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces pour éliminer une vaste gamme de contaminants. Il est largement utilisé pour le traitement des eaux usées provenant des industries ou des sols pollués. Néanmoins, dans un souci de protection de l'environnement, on a cherché ces dernières années à le remplacer par des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont pris une place importante. En effet, l'argile est non toxique pour l'homme. Elle est efficace, peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et constitue un matériau stratégique à long terme. En plus, grâce à ses propriétés bien spécifiques (élasticité, isolation, absorption, propriétés catalytique, gonflement...), elle attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de ses applications dans les domaines industriels, pétrochimiques. Elle est généralement utilisée dans les matériaux de constructions, céramiques, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux, etc... C'est ainsi que de nombreuses études ont vu le jour dans la perspective de l'utilisation de ces matériaux dans le transport des polluants organiques et dans leur adsorption.

Les argiles peuvent être classifiées comme smectites, kaolinite, mica, vermiculite, pyrophyllite, sepiolite, etc... Plus particulièrement, l'argile de montmorillonite, qui est la smectite la plus abondante, a une haute superficie et capacité cationique d'échange du fait qu'elle possède des substitutions isomorphiques dans les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique). En raison de ces propriétés, les composés d'intercalation organiques d'argile inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. Ces composés qui pourraient avoir des propriétés spécifiques, comme la force mécanique, la stabilité thermique, la photoluminescence et la catalyse, ont été fabriqués par de nombreux chercheurs. Dans la plupart de ces recherches, la facilité d'infiltrer dans l'intercouche des argiles inorganiques des molécules organiques a été mise à profit. Ainsi, la modification de la bentonite, qui fait partie des phyllosilicates dont la principale composante est la montmorillonite, par l'insertion d'espèces chimique organiques entre les feuillets permet d'augmenter la capacité d'absorption du minéral. De nombreux travaux ont été introduits pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs. Le matériau modifié présente des propriétés importantes telles qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption.

Aujourd'hui, cette nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée appelés communément argiles modifiées a pris un nouvel essor avec l'utilisation comme composé d'intercalation de liquides ioniques. Les liquides ioniques (ILs) se composent de cations organiques tels que l'imidazolium, le pyridinium, le pyrrolidinium, l'ammonium ou le phosphonium et d'anions organiques ou inorganiques comme l'acétate, le trifluoroacétate, le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate ou des anions de bromure. Les liquides ioniques sont assimilés à des sels fondus qui ont une gamme liquide appréciable. Communément, pour qu'un composé ionique soit considéré comme liquide ionique, il faut que sa température de fusion soit inférieure à 100°C. Ils ont beaucoup de propriétés physicochimiques uniques comme la stabilité thermique, une haute conductivité électrique, une fenêtre électrochimique agrandie, la pression de vapeur négligeable, une miscibilité avec une vaste gamme de solvants organiques, et ils sont fortement polaires. Ainsi, les liquides ioniques sont considérés comme des alternatives prometteuses aux solvants volatils conventionnels qui présentent des risques pour la santé. Assimilés à juste titre comme de nouveaux solvants chimiques verts, les liquides ioniques sont devenus un sujet d'études intensives ces dernières années. De nombreuses recherches sur la séparation de polluants par l'utilisation de liquides ioniques non volatils en remplacement des solvants volatils conventionnels ont vu le jour, ainsi que par l'utilisation d'argiles.

Il se trouve que la recherche sur les molécules de montmorillonite ou de bentonite organiquement modifiées joue un rôle important dans les processus d'intercalation. L'utilisation de liquides ioniques dans la modification de montmorillonite a attiré l'attention en raison du fait que l'échange ionique avec ces composés permet une modification organique de l'argile minérale. Certainement, la présence de liquides ioniques avec des cations organiques dans la structure de la montmorillonite augmente l'hydrophobie de l'argile minérale et les rend aptes à absorber des substances organiques telles que les polluants. Les mécanismes d'interaction entre les liquides ioniques et les argiles font encore débats. Les résultats de simulation numérique ont révélé la présence d'eau intercalaire accompagnant l'intercalation des liquides ioniques et a prouvé que la longueur de la chaîne des cations organiques joue un rôle essentiel dans la capacité d'interaction et arrangement dans l'intercalaire argileux.

L'objectif de cette étude est d'étudier la configuration intercalaire de trois montmorillonites différentes nommées K10, KSF et SWy-3 modifiées par quatre liquides ioniques différents. Les liquides ioniques choisis sont tous à base du cation organique imidazolium. Nous avons choisi de faire varier deux paramètres au niveau de nos liquides

ioniques : le type d'anion et le type de liquide ionique (mono et dicationique). C'est ainsi que l'on étudiera ces trois argiles modifiées par les quatre liquides ioniques suivants :

- Deux liquides ioniques monocationiques avec l'anion inorganique I^- ($[EMIM^+][I^-]$) et avec l'anion organique NTf_2^- ($[EMIM^+][NTf_2^-]$)
- Deux liquides ioniques dicationiques avec l'anion I^- ($[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$) et avec l'anion organique NTf_2^- ($[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$)

Pour arriver à nos fins, toutes les argiles sans traitement ont subi une première étape de purification avant d'être caractérisés par différentes techniques expérimentales : diffraction par rayons X, mesure de la porosité par la méthode BET, spectroscopie ATR/FTIR.

Au vu de cet objectif et des travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler notre manuscrit autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les notions fondamentales nécessaires à l'investigation des argiles modifiées par des liquides ioniques. Un état des lieux sur les différents types d'argiles et de liquides ioniques et l'intérêt de cette famille de solides microporeux sont ainsi exposés.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration des matériaux de l'étude. Les différentes techniques expérimentales, auxquelles nous avons eu recours pour la caractérisation, ainsi que leurs principes de fonctionnement seront rappelés succinctement.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'étude structurale et vibrationnelle des trois montmorillonites. Une étude comparative entre ces trois argiles est proposée. C'est une étape indispensable à la bonne compréhension de la structure des mélanges composés des argiles modifiées par les liquides ioniques.

Afin de bien comprendre l'impact des liquides ioniques sur la structure des argiles modifiées par une étude en spectroscopie ATR/FTIR, les analyses vibrationnelles développées à partir des résultats de FTIR sont présentés dans le chapitre quatre pour les quatre liquides ioniques choisis.

Le chapitre cinq fait la synthèse de tous les résultats expérimentaux obtenus sur les 12 argiles modifiées par les liquides ioniques par diffraction par rayons X, par BET et par spectroscopie ATR/FTIR. Plusieurs études comparatives suivant le type d'argile, l'anion choisi pour le liquide ionique et le type de liquide ionique (de mono vers dicationique, de 1 à 2 cycle d'imidazolium pour le cation) sont présentées.

Enfin, nous complétons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous exposerons quelques perspectives de ce travail.

Chapitre I :
États des lieux sur les argiles modifiées par des
liquides ioniques

Sommaire du chapitre

I.1 Généralités sur les argiles	4
I.1.1 Structure des Phyllosilicates	6
I.1.2 Classification des minéraux argileux	9
I.1.3 Les Smectites	10
I.1.3.1 <i>Les caractéristiques de la smectite</i>	11
I.1.3.2 <i>Les applications de la smectite</i>	12
I.1.3.3 <i>La montmorillonite</i>	12
I.1.3.4 <i>Caractéristiques physiques des montmorillonites</i>	13
I.2 Généralités sur les liquides ioniques	14
I.2.1 Les LIs à travers l’Histoire	14
I.2.2 Définition	15
I.2.3 Avantages.....	15
I.2.4 Composition des LIs	145
I.2.5 Propriétés physico-chimiques des LIs	166
I.2.6 La synthèse des liquides ioniques	20
I.2.7 Applications des LIs	22
I.3 Intérêts de modifier les argiles par des liquides ioniques	22
Références	24

I.1 Généralités sur les argiles

Les argiles et les minéraux argileux sont des minéraux industriels très importants. Les argiles sont utilisées dans les industries de transformation, les applications agricoles, les applications d'ingénierie et de construction, l'assainissement de l'environnement, la géologie et de nombreuses autres applications diverses. L'argile est une matière première abondante qui présente une variété étonnante d'utilisations et de propriétés qui dépendent en grande partie de leur structure et de leurs compositions minérales. Outre la structure et la composition de l'argile, plusieurs autres facteurs sont importants pour déterminer les propriétés et les applications d'une argile. Ce sont la composition minérale non argileuse, la présence de matière organique, le type et le nombre d'ions échangeables et de sels solubles, ainsi que la texture.

Les minéraux argileux sont des silicates d'aluminium hydratés et dans certains de ces minéraux, le fer et le magnésium se substituent à l'aluminium et, dans certains cas, des éléments alcalins et alcalino-terreux sont présents en tant que constituants essentiels. Les groupes minéraux argileux sont le kaolin, la smectite, la palygorskite-sépiolite, parfois appelés hormites ; illite, chlorite et argiles à couches mélangées. Les propriétés de ces argiles sont très différentes et sont liées à leur structure et à leur composition.

La composition des minéraux argileux fait référence à l'abondance relative et à l'identité des minéraux argileux présents dans un matériau argileux. Dans certains cas, de très petites quantités de certains minéraux argileux ont un impact important sur les propriétés physiques. Un exemple est un kaolin qui contient un faible pourcentage de smectite. Cela pourrait altérer les viscosités à cisaillement faible et élevé. En outre, le degré de perfection cristalline de la kaolinite présente affecte les propriétés physiques du kaolin. L'identité de tous les minéraux argileux présents dans un matériau argileux doit être déterminée afin d'évaluer ses propriétés physiques.

La composition minérale non argileuse est également importante car dans de nombreux cas, les minéraux non argileux peuvent affecter de manière significative les propriétés d'un matériau argileux. Un exemple est la présence d'un quartz de fines particules dans un kaolin qui affecte sérieusement l'abrasivité du kaolin.

La matière organique dans une argile affecte la couleur et d'autres propriétés. Dans certains cas, la présence de matière organique est avantageuse, comme dans les argiles à billes, et dans d'autres, est nuisible car elle affecte la brillance et la blancheur des argiles de kaolin. Des argiles

organiques spéciales, telles que la montmorillonite de sodium, sont transformées en organophiles et/ou hydrophobes pour des applications spéciales.

Les ions échangeables et les sels solubles affectent les propriétés physiques d'un matériau argileux. Une montmorillonite de calcium a des caractéristiques de viscosité et de gélification très différentes de celles d'une montmorillonite de sodium.

La texture d'un matériau argileux fait référence à la distribution granulométrique des constituants, à la forme des particules, à l'orientation des particules les unes par rapport aux autres et aux forces qui lient les particules entre elles. La distribution granulométrique et la forme des particules sont des propriétés très importantes dans les kaolins et les argiles en boule. L'orientation des particules et les forces qui les lient peut fournir beaucoup d'informations sur l'environnement de dépôt.

À l'heure actuelle, il existe un équipement d'analyse sophistiqué permettant d'identifier et de quantifier les minéraux argileux spécifiques présents dans un échantillon. Certaines des techniques analytiques les plus importantes utilisées incluent la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermique différentielle.

Les propriétés technologiques des matériaux argileux dépendent en grande partie d'un certain nombre de facteurs. Les propriétés physiques et chimiques d'une argile sont liées à sa structure et à sa composition, ainsi qu'au type de traitement utilisé pour améliorer le produit. La structure et la composition des kaolins, des smectites et de la palygorskite-sépiolite sont très différentes bien que les feuilles tétraédriques et octaédriques soient similaires. Cependant, la disposition et la composition des feuilles octaédriques et tétraédriques expliquent des différences majeures et mineures dans les propriétés physiques et chimiques qui contrôlent les applications d'un minéral argileux particulier. Le type et la quantité de minéraux non argileux présents sont également importants. Les minéraux non argileux couramment associés aux minéraux argileux comprennent le quartz, le feldspath, le mica, la calcite, la dolomie, le scanner opale et des quantités mineures de minéraux lourds et traces tels que l'ilménite, le rutile, la brookite, l'anatase, le leucoxène, le sphène, la tourmaline et le zircon.

Les minéraux argileux sont utilisés par de nombreux laboratoires en raison de leurs ressources abondantes, de leur faible coût, de leur sorption élevée et de leurs propriétés d'échange d'ions tels que les cations compensateurs. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité. Ils transforment ces argiles en éléments hydrophiles.

Le point commun de différents types d'argile est qu'elle est un mélange de matières premières

minérales et matières naturelles constituées principalement de minéraux à grains fins extrêmement abondantes à la surface de la terre. Il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau où l'argile est de provenir essentiellement de la décomposition des feldspaths par l'eau. Elle se forme par un mécanisme chimique sous l'effet de l'eau [1].

Les types de l'argile se réfèrent aux différentes quantités d'eau mélangées avec les minéraux qui composent l'argile. Plus il y a de l'eau, plus l'argile sera douce au toucher, moins il y a de l'eau plus l'argile sera dur au toucher [1]. Différentes couleurs se produisent dans l'argile en raison des impuretés dans l'argile. L'argile rouge est le résultat de l'oxyde de fer dans l'argile, tandis que les argiles blanches tirent leur couleur du talc dans le corps d'argile. Pour isoler cette fraction, nous devons faire purification de l'argile (Elle sera décrite dans la partie expérimentale (chapitre II)).

L'argile est constituée des substances diverses comme : les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique, etc. Ces argiles peuvent être classées aux nombreux types en smectites, en kaolinite, en mica, en vermiculite, en pylophyllite et en sépiolite. Les argiles sont constituées souvent de minéraux hydratés et les aluminosilicates dont la plupart appartiennent au groupe des phyllosilicates. Pour étudier de la structure générale des minéraux argileux. On doit étudier les structures, propriétés et les familles de phyllosilicates.

Il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de nous intéresser au matériau de départ, à savoir la montmorillonite. Nous allons présenter la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux.

I.1.1 Structure des Phyllosilicates

Les phyllosilicates sont composés d'empilement de silicates en feuillets, chacun étant formé de l'association de deux types de couches, une couche tétraédrique (Figure I.1) qui est une couche plane, où l'unité construite à partir d'un cation silicium et de quatre anions oxygène (SiO_4) constitue dans l'espace un tétraèdre. Les cations octaédriques sont souvent Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+} . L'autre feuille octaédrique (Figure I.2) est composée d'octaèdres MeO_6 qui partagent des bords pour former des feuilles infinies. La terminologie Me est composée de cations octaédriques, tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} et Ti^{4+} . Selon sa composition, la feuille octaédrique peut aussi être appelée, une feuille de "brucite", identique à

l'unité de base du minéral $Mg(OH)_2$ ou une feuille de "gibbsite", identique à l'unité de base de l'un des polymorphes de $Al(OH)_3$, identique à l'unité de base du minéral $Mg(OH)_2$ ou une feuille de "gibbsite", identique à l'unité de base de l'un des polymorphes de $Al(OH)_3$. Chaque couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Ces couches sont liées entre elles par des forces de Van der Waals. L'espace situé entre deux feuillets avoisinant s'appelle l'espace interfoliaire ou interlamellaire qui peut être vide ou occupé soit par l'eau soit par des cations. L'épaisseur du feuillet et l'espace interfoliaire sont nommés le paramètre de maille de l'argile (l'espacement basaux) qui est noté « c » comme dans la figure I.3. Ce paramètre est de l'ordre de 7 Å, 10 Å, 12 Å ou 14 Å suivant le type d'argile (respectivement kaolin, illites, smectites et vermiculites). Ces valeurs peuvent être très importantes pour certaines argiles à cause de la fixation de molécules ou d'ions

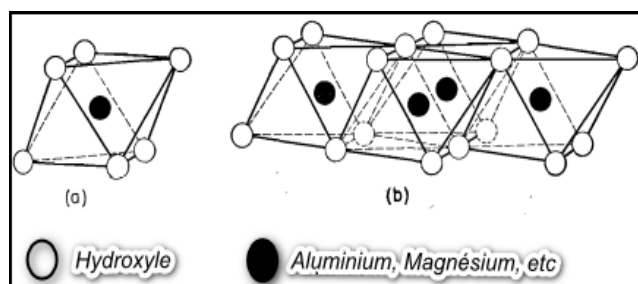


Figure I.1 : Diagramme schématique montrant : (a) unité octaédrique unique et (b) la structure de la feuille des unités octaédriques [2,3].

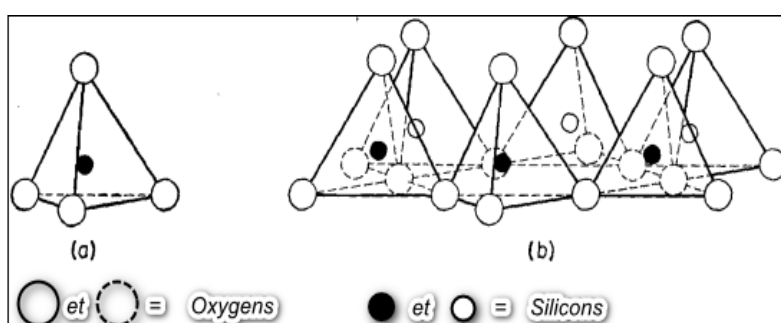


Figure I.2 : Diagramme schématique montrant : (a) un tétraèdre de silice unique et (b) la structure en feuille de tétraèdres de silice arrangées en un réseau hexagonal [2, 3].

L'agencement des feuilles permet de classer trois principaux groupes de minéraux [4,5] :

1. Les minéraux de type 1:1 (Motif TO, figure I.3) correspondent à la liaison entre une couche octaédrique (O) et une couche tétraédrique (T). La distance basale de ce type est de 7 Å. Le plus important des minéraux de ce groupe est la kaolinite de formule structurale $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ [6].

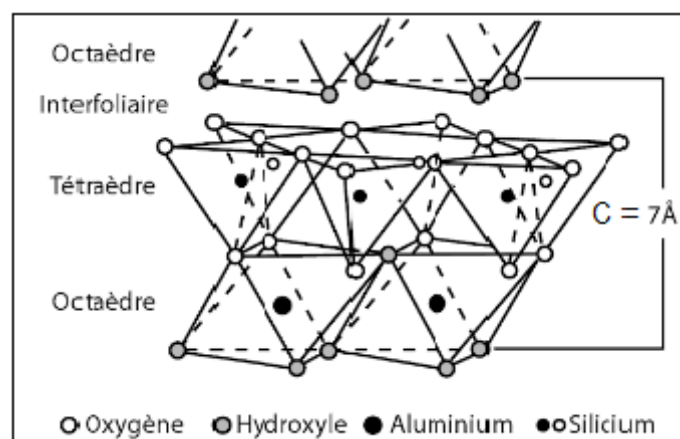


Figure I.3 : Structure d'un feuillet de kaolinite minéral argileux de type 1:1 par Jean-F. D. et Hervé C. (2011) [7].

2. Les minéraux de type 2:1 (Motif TOT, figure I.4) correspondent à la liaison entre une couche octaédrique (O) et deux couches tétraédriques (T). La distance basale de ce type est entre 9 et 15 Å, selon l'espace interfoliaire est remplissage ou non, comme les vermiculites, les smectites et les micas.

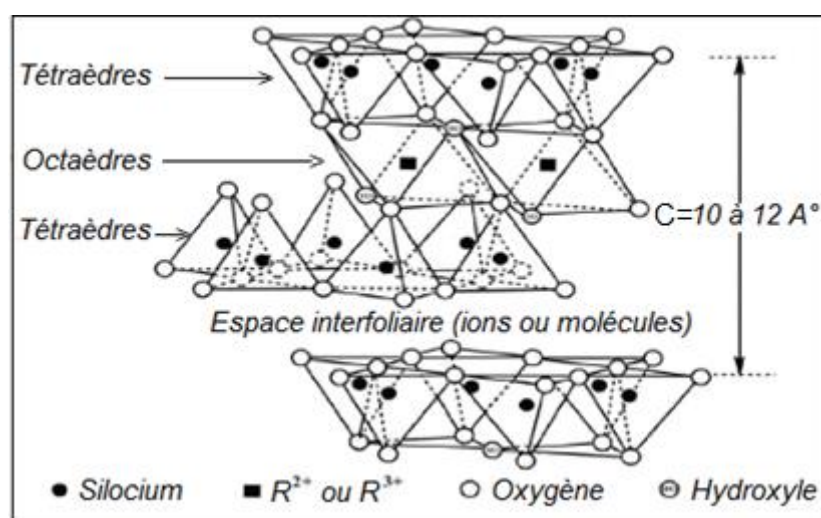


Figure I.4 : Structure d'un feuillet de smectites minéral argileux de type 2:1 par Grim (1962) [8].

3. - Les minéraux de type 2:1:1 (Motif TOT O, figure I.5) sont similaires au type précédent mais associé à une couche octaédrique libre de type brucite qui est occupé interfoliaire. La distance basale de ce type est 14 Å, comme le groupe des chlorites.

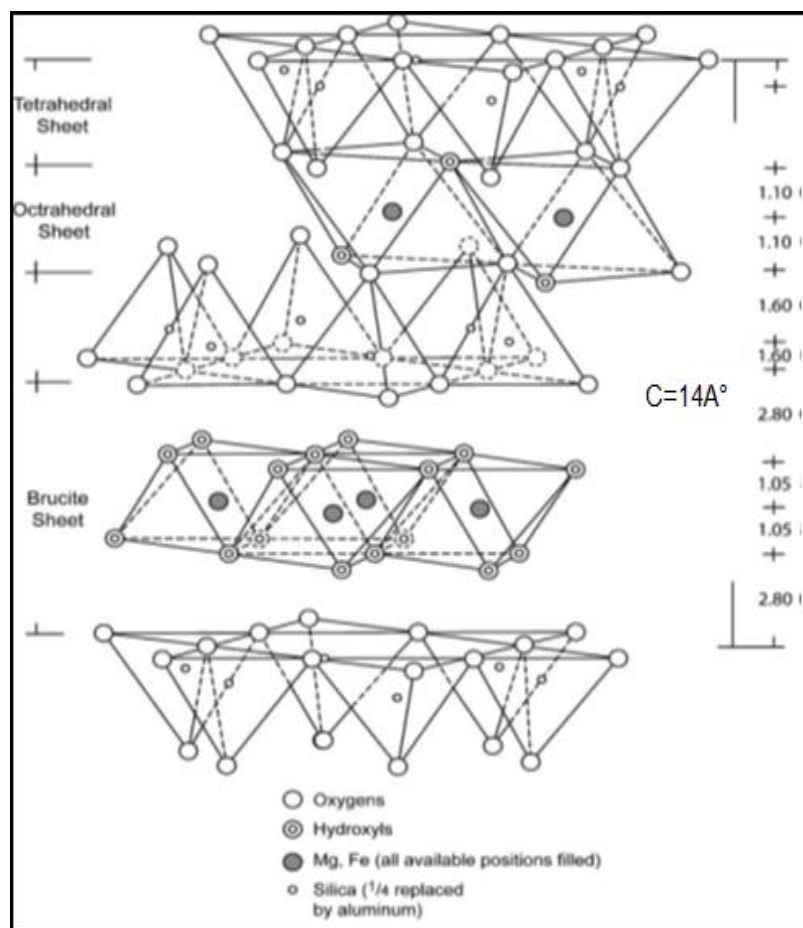


Figure I.5 : Structure d'un feuillet de chlorites minéral argileux de type 2:1:1. [6].

I.1.2 Classification des minéraux argileux

Les différentes classes des minéraux argileux sont basées sur trois principaux paramètres suivants [7] :

- **Le nombre et type de leurs couches** : les minéraux argileux peuvent être classés en trois grands groupes en fonction du nombre et de la disposition de couches tétraédriques et octaédriques dans leur structure de base, de motifs TO, TOT et TOTO présentées dans le tableau I.1.
- **Composition de la couche octaédrique** : La majorité des groupes de minéraux argileux se divisent en deux grands groupes principaux suivant la structure et l'occupation des cavités de couche octaédrique : les minéraux di-octaédriques et les minéraux tri-

octaédriques. Dans l'argile de type di-octaédriques seulement deux cavités sur trois sont occupées par des cations trivalents Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ce groupe de la structure est similaire à celle de gibbsite $Al(OH)_3$. Dans l'argile de type tri-octaédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , les trois cavités de l'argile de du type d'octaédrique sont occupées par des cations divalents. Ce groupe de la structure est similaire à celle de brucite $Mg(OH)_2$ [8].

- **La charge globale** : les minéraux argileux sont classés en cinq groupes en fonction de la charge, elles sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés des groupes minéraux argileux [9,10].

Group	Layer type	Net negative charge (cmolk g^{-1})
Kaolinite	1 : 1	2-5
Fine-grained mica	2 : 1	15-40
Smectite	2 : 1	80-120
Vermiculite	2 : 1	100-180
Chlorite	2 : 1 : 1	15-40

I.1.3 Les Smectites

Les smectites constituent l'un des groupes de phyllosilicates les plus importants présents dans les sols et les sédiments. Sa structure a été déterminée pour la première fois par Hofmann et al en 1933 [11]. Selon Grim [8], Le feuillet de ce groupe est composé deux couches. Une couche est constituée d'oxygène ou d'hydroxyles très compacts dans lesquels les atomes d'Al, Fe ou Mg sont inclus dans la coordination octaédrique, de sorte qu'ils sont équidistants de six oxygènes ou hydroxyles (Figure I.1). Lorsque Al est présent, les deux positions sur trois sont remplis. Sa structure est similaire à celle de gibbsite de la formule $Al_2(OH)_6$. Lorsque Mg est présent, toutes les positions sont remplies, sa structure est similaire à celle du brucite de la formule $Mg_2(OH)_6$. L'espace disponible pour l'atome dans la coordination octaédrique est d'environ 0.61 Å. L'épaisseur de la couche est de 5.05 Å en structure minérale argileuse [12]. La deuxième couche est constituée de tétraèdres de silice. Dans chaque tétraèdre, un atome de silicium est équidistant de quatre oxygènes, ou hydroxyles si nécessaire pour équilibrer la structure, agencés sous la forme d'un tétraèdre avec l'atome de silicium au centre. Les groupes tétraédriques de silice sont disposés pour former un réseau hexagonal, qui est répété

indéfiniment pour former une feuille de la composition de $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ (Figure I.2). Les tétraèdres sont disposés de manière à ce que leurs extrémités pointent toutes dans la même direction et les bases de tous les tétraèdres soient dans le même plan (il peut y avoir des cas exceptionnels). L'espace disponible pour l'atome dans la coordination tétraédrique est d'environ 0.55 Å. L'épaisseur de l'unité est de 4.93 Å dans les structures minérales argileuses [8,12].

Le schéma de ce groupe est donné dans la Figure I.6.

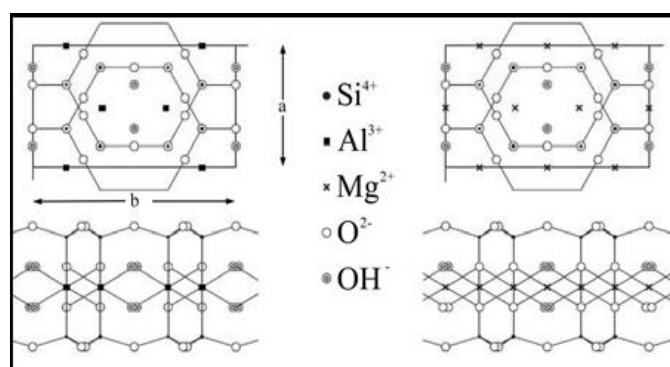


Figure I.6 : projection sur le plan des feuillets smectite dioctaédrique et talc trioctaédrique.

Les smectites comme les autres phyllosilicates, s'organisent en deux différents types de smectites : une smectite dioctaédrique et une smectite trioctaédrique selon le remplissage de la couche octaédrique.

- Comme exemples de smectite Tri-octaédrique, on trouve les saponites et les stévensites. Dans la saponite, il y a des substitutions : les cations Si^{4+} sont remplacés par des cations Al^{3+} ou Fe^{+3} dans les couches tétraédriques, mais ils sont négligeables dans la stévensite.
- Pour les smectites di-octaédriques, on peut citer les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Idéalement, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique, en raison des substitutions de cation Si^{4+} par Al^{3+} . Alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique, en raison des substitutions de cation Al^{3+} par Mg^{2+} [10].

I.1.3.1 Les caractéristiques de la smectite

Les caractéristiques de la smectite sont décrites par les propriétés suivantes [6] :

- Les couches d'argile sont extensibles
- La charge de couche est élevée

- La capacité d'échange de base est élevée. La propriété caractéristique des argiles est leur capacité d'échange ionique. C'est la propriété des argiles d'adsorber certains anions et cations et leur capacité à les retenir dans un état échangeable.
- Elle se présente sous forme de flocons très minces
- Elle possède une grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes).
- Elle a une grande capacité d'absorption
- Elle a également une capacité de gonflement élevée. La structure permet l'insertion entre les feuillets de molécules telles que l'eau ou d'autres molécules organiques. Cette intégration se traduit par un gonflement de la structure. Ce gonflement est dépendant de la nature de la molécule, des conditions de température, de pression et de la nature du cation compensateur.
- Elle possède une haute viscosité
- Elle a la possibilité d'être thixotrope (exemple : le sable mouvant)
- Elle existe sous différentes couleurs : beige, vert olive, marron, gris bleu, blanc

1.1.3.2 Les applications de la smectite

Les argiles et les minéraux argileux sont des minéraux industriels très importants. Les argiles ont plusieurs applications industrielles dans des domaines tels que dans la construction, dans l'industrie agricole comme des engrais, des pesticides et des additifs alimentaires pour animaux. Elle est utilisée aussi dans l'industrie pharmaceutique et les formulations cosmétiques, dans l'industrie du textile, du papier, de la céramique, de la pétrolière, de la purification de l'eau, dans le nucléaire tels que dans l'élimination des déchets atomiques (radioactifs), comme catalyseur, et dans de nombreuses autres applications diverses [8,12-19].

1.1.3.3 La montmorillonite

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de la formule générale $M^{n+}_{x/n} \cdot y H_2O[Al_{4.0-x} Mg_x] (Si_{8.0})O_{20}(OH)$.

Il appartient au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates.

Elle a été découverte en 1847 près de Montmorillon par le géologue Mauduit, dans le département de la Vienne (France) [20]. Comme il a été évoqué ci-dessus, la montmorillonite est la smectite la plus connue, la plus étudiée et la plus abondante des minéraux di-octaédriques avec un phyllosilicate de type 2:1 (TOT) [21]. Elle possède une granulométrie très fine < 2 μm [1]. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å.

1.1.3.4 Caractéristiques physiques des montmorillonites

Une smectite peut être définie par plusieurs propriétés telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

1.1.3.4.1 Surface spécifique

La surface spécifique est le rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer cette surface spécifique. On peut citer celle basée sur l'introduction d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à ce que l'on arrive à la saturation avec l'utilisation du bleu de méthylène [22], ou celle qui utilise la méthode de caractérisation BET que nous décrirons dans le chapitre II.

1.1.3.4.2 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique indique la capacité de l'argile à échanger des cations qui correspondent au nombre de cations monovalents. Cette capacité s'exprime en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

L'une des méthodes utilisée pour mesurer la capacité des échanges cationiques est celle qui utilise la cobaltihéxamine [23]. On mesure la concentration de la cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite par spectroscopie UV-visible afin de connaître la quantité disparue de la cobaltihéxamine. La capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 70 et 120 meq/100 grammes.

1.1.3.4.3 La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est égale au rapport de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique de la particule argileuse. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation conduit à l'attraction des ions. Ce qui provoque une condensation de la double couche donc, une diminution de son épaisseur.

1.1.3.4.4 Propriétés de gonflement

Le gonflement correspond à l'élargissement de la séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques.

La montmorillonite a des propriétés de gonflement plus intéressantes que d'autres familles.

Cette capacité de gonfler permet son utilisation pour produire des nanocomposites.

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [24,25]. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets dans l'ordre décroissant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}_2^+ > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$.

Après avoir décrit les caractéristiques et les propriétés des argiles, nous allons dans la partie suivante passer à la description des liquides ioniques.

I.2 Généralités sur les liquides ioniques

Dans cette partie, nous allons parler de certaines propriétés des liquides ioniques (LIs). Nous allons commencer tout d'abord par une définition générale s'intéressant à la structure d'un LI, puis, nous allons dresser un historique sommaire de la découverte et de l'utilisation des LIs au fil du temps. Finalement, nous étudierons leurs différentes propriétés chimiques et physiques.

I.2.1 Les LIs à travers l'Histoire

Le premier liquide ionique qui a été découvert fut le nitrate d'éthylammonium. Il a été synthétisé en 1914 durant la première guerre mondiale en cherchant de nouveaux explosifs par Walden *et al.* [26]. Ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les LIs fut déposé.

En 1951, le travail de Hurley *et al.* fut l'objet de la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminates permettant l'électro-dépôt à basse température de l'aluminium [27]. Les chloroaluminates constituent la première génération de LIs. Entre 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Cependant, les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des LIs stables à l'air, et qui soient simples à préparer sans précautions particulières.

C'est à partir des travaux de Wilkes *et al.* [28] sur la préparation d'un LI dans ces conditions, que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor du point de vue industriel et fondamental. Très rapidement, des LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion.

Il existe de ce fait des LIs issus de la famille des dialkylimidazolium pour lesquels les propriétés peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. L'intérêt de ces nouveaux solvants

allait au-delà de la fabrication des batteries thermiques. En effet, ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [29, 30].

I.2.2 Définition

Les liquides ioniques constituent une nouvelle classe de solvants (solvants verts), des sels liquides à température ambiante, constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique [21]. Les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution.

I.2.3 Avantages

Leurs avantages industriels réels résident dans le fait qu'ils sont capables de jouer un rôle de solvant à température ambiante. Ils ont une faible pression de vapeur, une stabilité thermique élevée. Ils sont de bons solvants pour de nombreux composés organiques et inorganiques en plus de posséder une conductivité électrique élevée, ainsi que la possibilité de modifier ou de modifier leurs propriétés en fonction des besoins.

I.2.4 Composition des LIs

On rappelle que le liquide ionique est composé d'un cation organique associé à un anion qui peut être organique ou inorganique.

Structure des cations

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (figure I.7). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

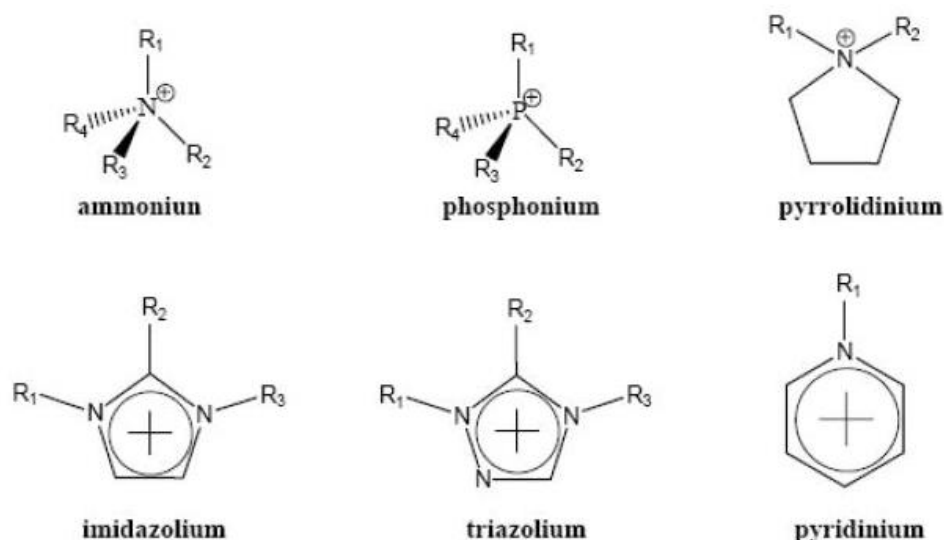


Figure I.7 : Cations des liquides ioniques

Structure des anions

Le changement de l'anion conduit à un nombre croissant de liquides ioniques avec des propriétés différentes. Il existe nombre d'ions de différents types et tailles, tels que les halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), pour les plus petits et les bis (trifluorométhanesulfone) imidures pour les gros anions. Le tableau I.2 présente les anions plus couramment utilisés soit des anions inorganiques (Cl^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- , etc.), soit des anions organiques ($CH_3SO_4^-$, $CF_3CO_2^-$, etc.).

Tableau I.2 : exemple d'anions de LI

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Br^- , Cl^- , I^-	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	$CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	$CF_3SO_3^-$ (=OTf)
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $SnCl_3^-$	BR_4^- , R_3BOH^-

I.2.5 Propriétés physico-chimiques des LIs

Les LIs ont de nombreuses applications de par leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes. D'ailleurs, on rappelle que leurs caractéristiques physico-chimiques peuvent être ajustées par variation de la nature de l'anion ou du cation.

Beaucoup de travaux se sont intéressés à la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques [31-34]. La pureté de ces LIs consiste un

facteur très important qui influe sur les mesures de ces propriétés [35]. En outre, certains contaminants présents comme l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les caractéristiques physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, la conductivité et le point de fusion.

I.2.5.1 Point de fusion

Un sel fondu est défini comme étant un LI lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Ce paramètre est influencé par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Le point de fusion de certains LIs pouvait varier selon qu'ils soient chauffés ou qu'ils soient refroidis [33]. En effet, certains LIs présentent la propriété d'être surfondue : ils passent par une phase cristalline vitreuse dans une plage de température. Cette propriété d'être surfondue est une caractéristique associée à de nombreuses LIs à base de cation imidazolium [32-34]. Par exemple, en se combinant avec les anions NTf₂⁻, les cations imidazolium sont généralement liquides au-dessus de 30°C jusqu'à 50°C, mais ils deviennent visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer leur point de fusion [32].

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des LIs à base de cations d'imidazolium combinés à des anions tels que NTf₂⁻, les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [36].

I.2.5.2 Densité

En général, la densité des LIs de la classe 1,3 dialkylimidazolium est plus grande que celle de l'eau (0.9 à 1.6 g.cm⁻³). Pour les LIs hydrophiles et hydrophobes, la densité diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [37]. Notons que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [38].

I.2.5.3 Viscosité

La viscosité des LIs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van Der Waals [32,38]. La délocalisation de la charge sur l'anion favorise une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation comme c'est le cas de l'anion NTf₂⁻ [39,40]. D'ailleurs, la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre qui influe sur la viscosité. Lorsque cette chaîne

augmente, la viscosité, due à des interactions de Van Der Waals plus fortes, augmente ainsi [32, 35, 37, 41]. Pour un même cation, la viscosité diminue selon l'anion. Par exemple : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$.

La viscosité de la plupart des LIs du type 1,3 dialkylimidazolium est plus élevée que celle des solvants moléculaires connus. À titre de comparaison, la viscosité des sels 1,3 dialkylimidazolium à température ambiante va de 40 cPo à 1000 cPo (1 centiPoise = 1 mPa.s) ; tandis que les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement égales à : 0.89, 16.1, et 934 cPo.

La présence des impuretés telles que l'eau, les ions chlorure et les solvants organiques a une influence sur la viscosité de certains LIs (BMIM, BF₄) [35]. Les LIs, à cause de leur caractère hygroscopique, peuvent absorber facilement l'eau de l'air à des quantités de 0.2 à 2 M en fonction du type du LI, de l'humidité relative et de la température. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution de la viscosité.

I.2.5.4 Stabilité Thermique

La température de décomposition détermine la température maximale d'utilisation de LI. Les cations imidazolium ont, généralement, des températures de décompositions plus grandes que celles des cations ammonium. Ce qui permet leur utilisation à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400° C [32]. La stabilité thermique d'un LI constitué d'un cation imidazolium dépend de la structure de l'anion. Ainsi, les anions qui engendrent les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [33].

I.2.5.5 Conductivité

Les LIs présentent une conductivité ionique très importante de l'ordre de $10^{-1} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ [42]. La relation entre la conductivité et les différentes propriétés est donnée par [42] :

$$\sigma = \frac{y F^2 d}{(6\pi N_a M_w \eta) [(\xi_a r_a)^{-1} + [(\xi_c r_c)^{-1}]}$$

Où les paramètres sont définis par :

η : viscosité,

M_w : masse molaire,

N_a : nombre d'Avogadro,

F : nombre de faraday,

d : densité (d), degré de dissociation ($0 < y < 1$),

r_a, r_c : rayon de l'anion et du cation, respectivement,

ξ_a, ξ_c : facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation, respectivement.

En plus de la viscosité, il faut prendre en compte la taille et la masse moléculaire des ions pour étudier l'influence sur la valeur de la conductivité. Cela est en contradiction avec le modèle de Walden qui exprime que le produit de la viscosité par la viscosité, connu sous le produit de Walden, est une constante à une température donnée. De tels produits varient selon le LI dans un rapport allant de 1 à 2 [39].

I.2.5.6 Stabilité chimique des LIs

Dans certaines conditions, les sels d'imidazoliums peuvent engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions $AlCl_4$ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6 , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde $O_2PF_2^-$ et d'acide fluorhydrique dans le milieu [43,44]. La réactivité du cation imidazolium [45,46] est connu pour se déprotonner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition roche en électrons et générer des carbènes [47].

Certains LIs se comportent comme des supers acides [48,49]. Mais la désalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [50], en sonochimie [51] ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [52].

I.2.5.7 Comportement des LIs dans l'eau

Les LIs dérivés d'imidazolium sont hygroscopiques d'une façon générale. Ils peuvent, cependant, être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante (voir tableau I.4).

Tableau I.4 : Enthalpies des liaisons H des systèmes eau/LI

Liquides ioniques	$\Delta H(kJ.mol^{-1})$
BMIMPF ₆	-7.5
BMIMPF ₄	-9.6
BMIMPF ₂	-10.5
BMIMPF	-15.9

Les LIs comportant l'anion OTf⁻ sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf₂⁻, ils sont hydrophobes [53].

La solubilité des LIs dans l'eau est déterminée par spectrométrie de masse et par potentiométrie (voir la tableau I.5) [54] :

Tableau I.5 : solubilité des LIs dans l'eau

Liquides ioniques	Solubilité dans l'eau (%poids)
BMIMPF ₆	2.12±0.2
BMIMPF ₄	1.6±0.2
BMIMPF ₂	0.77±0.2
BMIMPF	0.61±0.2

Le LI devient plus hydrophobe et moins hydroscopique à cause de la présence simultanée de l'anion NTf₂⁻ et de substituant encombrés sur le cation imidazolium.

I.2.6 La synthèse des liquides ioniques

La synthèse de liquides ioniques est simple et effectuée en deux étapes :

- **Réaction de quaternisation du noyau imidazole**
- **Réaction d'échange de l'anion**

Comme le nombre de combinaisons cation/anion est presque infini, nous avons considéré dans cette partie bibliographique un petit rôle en se limitant principalement à une description générale de la synthèse des sels d'imidazolium. En général, l'échange d'anions et la réaction de quaternisation par chaînes alkyle ont été étudiés. De nombreux articles décrivent la synthèse de liquides ioniques [55,56].

I.2.6.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole

De nombreux procédés de synthèse de liquides ioniques imidazolium à chaînes alkyle courtes ou longues contenant des anions halogénés ont été rapportés [57]. L'imidazole subit une étape de déprotonation avec du méthoxyde de sodium, puis réagit avec un anion halogénure fonctionnalisé avec des chaînes alkyles. Les deux réactions sont effectuées en milieu solvant (acétonitrile, tétrahydrofurane, etc ...) à la température de reflux et pour une durée de réaction de plusieurs heures à plusieurs jours, sous atmosphère inerte.

La nature chimique du groupe $R^{1,2}$ permet d'adapter les LIs au milieu organique. Par exemple, des chaînes perfluorées peuvent être introduites. La figure I.8 décrit la synthèse générale des sels d'imidazolium.

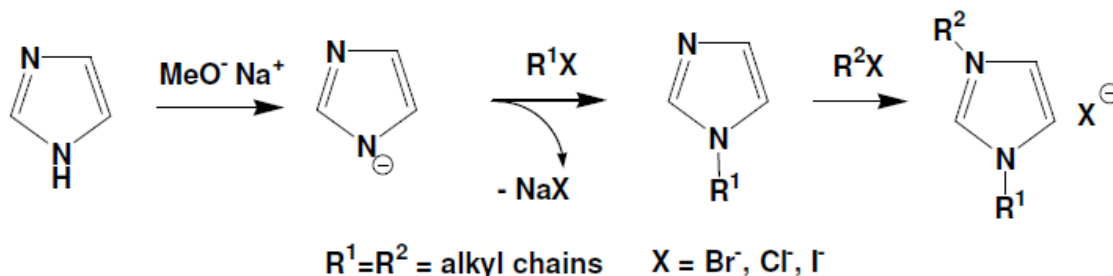


Figure I.8 : Synthèse de sels d'imidazolium [58]

I.2.6.2 Échange anionique

L'échange d'anions est également possible, en utilisant des acides de Lewis ou des sels organiques (sels de sodium) ou par des réactions de métathèse [59]. Quelles que soient les méthodes utilisées, les rendements de réaction sont excellents. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles nécessitent une étape de purification qui est importante pour éliminer toutes traces d'impuretés dues à un échange incomplet.

Les anions couramment introduits après échange sont les suivants : NO_3^- , AlCl_4^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ou CF_3CO_2^- . Les figures I.9 et I.10 illustrent les deux voies possibles pour effectuer une réaction d'échange avec des acides de Lewis ou des sels organiques d'un sel d'imidazolium, par exemple.

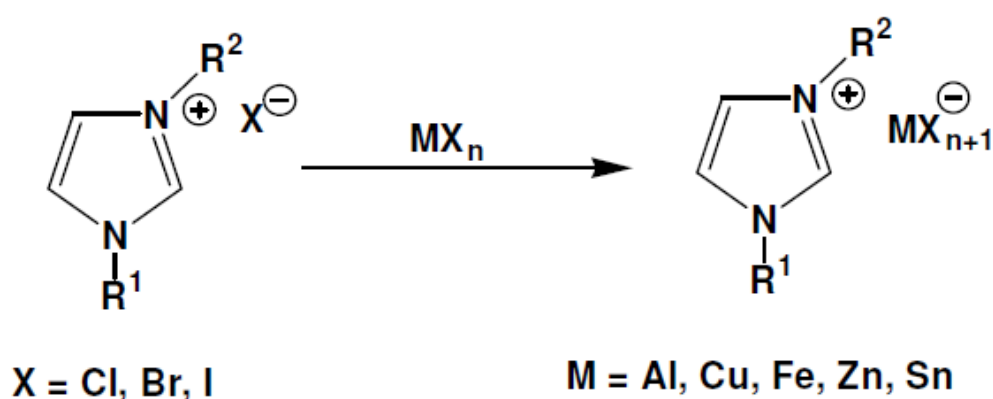


Figure I.9 : Exemple d'échange anionique avec des acides de Lewis [59]

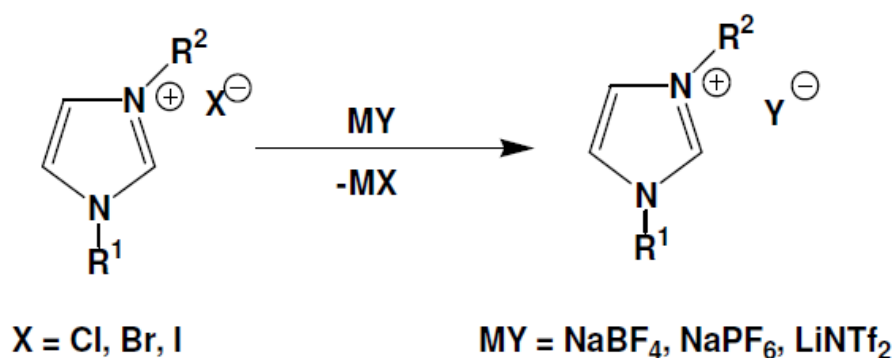


Figure I.10 : Exemple d'échange anionique avec des sels organiques [59]

I.2.7 Applications des LIs

La stabilité thermique des LIs, leur caractère non inflammable et non volatil en font des solvants d'avenir pour des procédés industriels. Les LIs peuvent être utilisés dans des divers champs d'application :

- Comme solvant dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nanostructurés [60].
- Comme électrolytes en électrochimie [61].
- Comme solvants dans des réactions de synthèse et de catalyse. Par exemple les réactions de cycloaddition de Diels-Alder, [62].
- Comme substituts aux solvants organiques traditionnels [63].

I.3 Intérêts de modifier les argiles par des liquides ioniques

La modification de l'argile par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Des travaux sur la bentonite ont montré que les propriétés de surface de la bentonite peuvent être fortement modifiées avec un surfactant par simple réaction d'échange d'ions, conduisant à des interactions de type Van Der Waals entre les cations surfactants organiques et l'adsorbate. Cette introduction de cations organiques modifie la bentonite hydrophile en une forme hydrophobe. Par exemple, les sels d'ammonium quaternaire ont été utilisés très souvent pour transformer la bentonite en forme hydrophobe. C'est ainsi que la bentonite modifiée a augmenté considérablement sa capacité d'adsorption par rapport à bentonite naturelle [64].

Le matériau modifié présente alors des propriétés importantes telles qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption. Une nouvelle classe d'argiles

modifiées par des liquides ioniques peut être capable d'adsorber effectivement les polluants toxiques organiques et inorganiques. Cela est dû à la grande surface spécifique et à la grande capacité d'échange d'ions des minéraux argileux. La compréhension de l'interaction entre les polluants et la surface de l'argile est essentielle pour la conception de solutions environnementales. Les études récentes portant sur la mise au point de nouvelles procédures d'immobilisation de polluants en milieu aqueux et dans le sol ont montré que les argiles modifiées présentent une forte affinité pour une classe spécifique de polluants [65-69].

La modification de la surface d'argile se fait par l'intermédiaire de liquides ioniques, afin d'espacer le plus possible le volume interlamellaire des feuillets du minéral argileux. Il s'agit alors de lui donner un caractère hydrophobe et organophile, et ainsi d'augmenter leur potentiel en adsorption.

La montmorillonite contient de l'eau entre les couches structurales 2:1. Il est assez facile d'introduire des composés chimiques polaires comme des liquide ioniques pour remplacer l'eau et rendre les particules organophiles ou hydrophobes pour des applications spéciales telles que absorber des substances organiques en tant que polluants. La température de séchage doit être contrôlée pour que le composé organique ne soit pas détruit [6].

L'utilisation de liquides ioniques dans la modification de montmorillonite a attiré l'attention en raison du fait que l'échange ionique avec ces composés permet une modification organique facile de l'argile minérale. Certes, la présence de cations organiques des LIs dans la structure montmorillonite augmente l'hydrophobicité de l'argile minérale et les rend aptes à absorber des substances organiques en tant que polluants [70,71]. Néanmoins, les mécanismes d'interactions entre les LIs et les argiles et les configurations de couche intermédiaire du LI font encore l'objet de certains débats [72,73]. Des résultats antérieurs de simulation moléculaire ont révélé la présence d'eau intercalaire accompagnant l'intercalation du LI et ont prouvé que la longueur de chaîne de cations organiques joue un rôle critique dans la manipulation de la capacité d'interaction et de la disposition dans l'intercalaire en argile [74].

Références

- [1] J. Madejova, «FTIR techniques in clay mineral studies,» *Vibrational spectroscopy*, vol. 31, no 1, pp. 1-10, **2003**.
- [2] C. M. Ewulonu, G. C. Emeh, M. C. Njoku et D. C. Ugwuegbu, «Evaluating the Surface Coating Potentials of South-Eastern Nigeria Local Clays in Alkyd Paints,» *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 1, no 2, p. 10, **2016**.
- [3] R. D. Holtz et W. D. Kovacs, An introduction to geotechnical engineering. Vol. 733. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, **1981**.
- [4] B. Velde, Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence, vol. 40, Elsevier, **2000**.
- [5] G. MILLOT, *Géologie des argiles-Masson éd*, Paris, **1964**.
- [6] Y. Xi, R. L. Frost et H. He, «Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 305, n° 11, pp. 150-158, **2007**.
- [7] J.-F. H. C. Deconinck, Bases de sédimentologie-3ème édition, Dunod, **2011**.
- [8] R. E. Grim, «The Clay Mineralogy 2nd edition Mac Graw Hill,» *New York*, p. 596, **1968**.
- [9] C. D. Barton, «Clay minerals,» *In: Rattan Lal, comp., ed. Encyclopedia of Soil Science. New York, New York: Marcel Dekker: 187-192., 2002*.
- [10] N. C. Brady, «Soil Colloids: Their Nature and Practical Significance,» *Nature and Properties of Soils*, pp. 177-212, **1990**.
- [11] U. Hofmann, K. Endell et D. Wilm, «Kristallstruktur und quellung von montmorillonit,» *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 86, n° 11-6, pp. 340-348, **1933**.

- [12] S. O. Obaje, J. I. Omada et U. A. Dambatta, «Clays and their industrial applications: Synoptic Review,» *International Journal of Science and Technology*, vol. 3, n° %15, pp. 264-270, **2013**.
- [13] A. B. Alloum, B. Labiad et D. Villemin, «Application of microwave heating techniques for dry organic reactions,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° %17, pp. 386-387, **1989**.
- [14] P. Van Straaten, «Rocks for crops: *agrominerals of sub-Saharan Africa*. Vol. 407. Nairobi : Icrاف, **2002**.
- [15] L. S. Goodman et A. Gilman, «Vasodilator and antihypertensive agents,» *The Pharmacological Basis of Therapeutics, 2nd edition (The Macmillan Company, New York) p*, vol. 730, **1955**.
- [16] A. K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T. M. Aminabhavi et K. V. S. N. Raju, «Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites,» *Ceramics International*, vol. 38, n° %12, pp. 929-934, **2012**.
- [17] O. Meincke, B. Hoffmann, C. Dietrich et C. Friedrich, «Viscoelastic properties of polystyrene nanocomposites based on layered silicates,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 204, n° %15-6, pp. 823-830, **2003**.
- [18] A. Azzouz, D. Messad, D. Nistor, C. Catrinescu, A. Zvolinschi et S. Asaftei, «Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 241, n° %11-2, pp. 1-13, **2003**.
- [19] B. Labiad et D. Villemin, «Clay catalysis: a simple and efficient synthesis of enolthioethers from cyclic ketones,» *Synthesis*, vol. 1989, n° %12, pp. 143-144, **1989**.
- [20] S. F. A. Shattar, N. A. Zakaria et K. Y. Foo, «Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n° %129, pp. 13645-13677, **2016**.
- [21] A. Ahmed, Y. Chaker, E. H. Belarbi, O. Abbas, J. N. Chotard, H. B. Abassi, A. N. Van Nhien, M. El Hadri et S. Bresson, «XRD and ATR/FTIR investigations of various

- montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1173, pp. 653-664, **2018**.
- [22] G. Kahr et F. T. Madsen, «Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption,» *Applied Clay Science*, vol. 9, n° %15, pp. 327-336, **1995**.
- [23] F. Thomas, L. J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruchaudet et J.-F. Delon, «Layer charge and electrophoretic mobility of smectites,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 159, n° %12-3, pp. 351-358, **1999**.
- [24] D. A. Laird, «Influence of layer charge on swelling of smectites,» *Applied clay science*, vol. 34, n° %11-4, pp. 74-87, **2006**.
- [25] G. A. R. R. I. S. O. N. Sposito et D. O. M. E. N. I. C. O. Grasso, «Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay-water interface,» *Surfactant science series*, pp. 207-250, **1999**.
- [26] P. Walden, «Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts,» *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, vol. 1800, **1914**.
- [27] F. H. Hurley et T. P. Wier, «The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, n° %15, pp. 207-212, **1951**.
- [28] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° %113, pp. 965-967, **1992**.
- [29] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [30] T. Welton, «Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis,» *Chemical reviews*, vol. 99, no 8, pp. 2071-2084, **1999**.
- [31] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram et M. Grätze, «Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts,» *Inorganic chemistry*, vol. 35, no 5, pp. 1168-1178, **1996**.

- [32] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens et A. B. McEwen, «Thermal properties of imidazolium ionic liquids,» *Thermochimica Acta*, vol. 357, pp. 97-102, **2000**.
- [33] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker et R. D. Rogers, «Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation,» *Green chemistry*, vol. 3, no 4, pp. 156-164, **2001**.
- [34] K. R. Seddon, A. Stark et M.-J. Torres, «Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no 12, pp. 2275-2287, **2000**.
- [35] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott et D. R. MacFarlane, «The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts,» *New journal of chemistry*, vol. 27, no 10, pp. 1504-1510, **2003**.
- [36] K. N. Marsh, J. A. Boxall et R. Lichtenthaler, «Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review,» *Fluid phase equilibria*, vol. 219, no 1, pp. 93-98, **2004**.
- [37] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman et C. A. Angell, «Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no 42, pp. 11749-11756, **2003**.
- [38] C. Chiappe et D. Pieraccini, «Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity,» *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, no 4, pp. 275-297, **2005**.
- [39] Y. François, K. Zhang, A. Varenne et P. Gareil, «New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid--molecular solvent mixtures,» *Analytica chimica acta*, vol. 562, no 2, pp. 164-170, **2006**.
- [40] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser et R. D. Rogers, «Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid--liquid extraction,» *Chemical Communications*, no 16, pp. 1765-1766, **1998**.

- [41] R. Hagiwara et Y. Ito, «Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions,» *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 105, no 2, pp. 221-227, **2000**.
- [42] G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, A. C. Gregory et N. G. Gooden, «Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations,» *Polyhedron*, vol. 1, no 1, pp. 97-103, **1982**.
- [43] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin et D. J. Cole-Hamilton, «Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid- ionic liquid biphasic systems,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no 50, pp. 15577-15588, **2003**.
- [44] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts et B. Gilbert, «Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no 18, pp. 5264-5265, **2003**.
- [45] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas et K. Toth, «Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid p K a of imidazolium cations in aqueous solution,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no 13, pp. 4366-4374, **2004**.
- [46] A. J. Arduengo, «Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, no 11, pp. 913-921, **1999**.
- [47] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni et S. P. Zingg, «Quantitative study of the acidity of hydrogen chloride in a molten chloroaluminate system (aluminum chloride/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol% AlCl₃),» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no 14, pp. 5075-5077, **1989**.
- [48] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni et S. P. Zingg, «Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55. 0 m/o AlCl₃),» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no 2, pp. 525-530, **1989**.

- [49] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer et A. De Cian, «Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids,» *Organometallics*, vol. 17, no 5, pp. 815-819, **1998**.
- [50] J. D. Oxley, T. Prozorov et K. S. Suslick, «Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no 37, pp. 11138-11139, **2003**.
- [51] P. A. Hunt, «Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no 18, pp. 4844-4853, **2007**.
- [52] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter et T. Welton, «Molecular states of water in room temperature ionic liquids,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no 23, pp. 5192-5200, **2001**.
- [53] N. V. Shvedene, S. V. Borovskaya, V. V. Sviridov, E. R. Ismailova et I. V. Pletnev, «Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes,» *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 381, no 2, pp. 427-430, **2005**.
- [54] W. Bao, Z. Wang et Y. Li, «Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids, » *The Journal of organic chemistry*, vol. 68, n° 12, pp. 591-593, **2003**.
- [55] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no 13, pp. 965-967, **1992**.
- [56] J. D. Holbrey et R. D. Rogers, «Clean synthesis of 1, 3-dialkylimidazolium ionic liquids,» *chez Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2002**.
- [57] S. Livi, *Ionic liquids: multifunctional agents of the polymer matrices*. Diss. Lyon, INSA, **2010**.
- [58] R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo et D. Mecerreyes, «Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, no 1, pp. 208-212, **2004**.

- [59] I. J. B. Lin et C. S. Vasam, «Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety,» *Journal of organometallic chemistry*, vol. 690, no 15, pp. 3498-3512, **2005**.
- [60] M. Yoshizawa-Fujita, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett et M. Forsyth, «A new Lewis-base ionic liquid comprising a mono-charged diamine structure: A highly stable electrolyte for lithium electrochemistry,» *Electrochemistry communications*, vol. 8, no 3, pp. 445-449, **2006**.
- [61] S. Pandey, «Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 556, no 1, pp. 38-45, **2006**.
- [62] S. H. Ha, N. L. Mai et Y.-M. Koo, «Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction,» *Process Biochemistry*, vol. 45, no 12, pp. 1899-1903, **2010**.
- [63] Benamar Makhoukhi, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin, «Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization,» *Materials Letters* 62 2493–2496 (**2008**).
- [64] K. R. Srinivasan et H. S. Fogler, «Use of modified clays for the removal and disposal of chlorinated dioxins and other priority pollutants from industrial wastewaters,» **1989**.
- [65] Y.-H. Shen, «Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite,» *Water Research*, vol. 36, no 5, pp. 1107-1114, **2002**.
- [66] W. F. Jaynes et S. A. Boyd, «Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 55, no 1, pp. 43-48, **1991**.
- [67] R. Wibulswas, D. A. White et R. Rautiu, «Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays,» *Process safety and environmental protection*, vol. 77, no 2, pp. 88-92, **1999**.
- [68] B. Makhoukhi, M.A. Didi, H. Moulessehou, A. Azzouz, D. Villemin, «Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media,» *Applied Clay Science* 50 354–361(**2010**).

- [69] A. Azzouz, D. Nistor, D. Miron, A.V. Ursu, T. Sajin, F. Monette, P. Niquette, R. Hausler, «Assessment of acid–base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements,» *Thermochimica Acta* 449 27–34 (2006).
- [70] D. F. Montaña, H. Casanova, W. I. Cardona et L. F. Giraldo, «Functionalization of montmorillonite with ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium: Effect of anion and length chain,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 386-392, 2017.
- [71] J. A. Fiscal-Ladino, M. Obando-Ceballos, M. Rosero-Moreano, D. F. Montaña, W. Cardona, L. F. Giraldo et P. Richter, «Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction,» *Analytica chimica acta*, vol. 953, pp. 23-31, 2017.
- [72] S. M. S. B. B. Studzińska, «Study of sorption kinetics of some ionic liquids on different soil types,» *Chemosphere*, vol. 71, no 11, pp. 2121-2128, 2008.
- [73] C. Takahashi, T. Shirai, Y. Hayashi et M. Fuji, «Study of intercalation compounds using ionic liquids into montmorillonite and their thermal stability,» *Solid State Ionics*, vol. 241, pp. 53-61, 2013.
- [74] L. Wu, C. Yang, L. Mei, F. Qin, L. Liao et G. Lv, «Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study,» *Applied Clay Science*, vol. 99, pp. 266-274, 2014.

Chapitre II :
Préparation des échantillons et description des
équipements de mesures expérimentales

Sommaire du chapitre

II.1 Les échantillons	32
II.1.1 Origines des échantillons.....	32
II.1.1.1 <i>Choix des argiles</i>	32
II.1.1.2 <i>Synthèses des liquides ioniques</i>	34
II.1.1.2.1 Synthèse des liquides ioniques monocationiques.....	35
II.1.1.2.2 Synthèse des liquides ioniques dicationiques.....	36
II.1.1.2.3.Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	37
II.1.2 Préparation des mélanges	43
II.2 Mesures expérimentales	44
II.2.1 Expériences en rayons X	44
II.2.2 Mesure de la surface spécifique par BET	47
II.2.3 Mesures en spectroscopie optique : ATR/FTIR	51
Références	55

II.1. Les échantillons

II.1.1 Origines des échantillons

II.1.1.1 Choix des argiles

Les minéraux étudiés dans cette thèse sont les montmorillonites K10, KSF qui ont été fournies par Sigma-Aldrich et la SWy-3 Montmorillonite qui provient directement du Wyoming aux USA (Aurora, USA). Après de premières études en diffraction aux rayons X de tous ces produits achetés dans le commerce, il s'est avéré nécessaire d'effectuer une purification de chacun des matériaux avant toute étude expérimentale (Voir Chapitre III, partie III.1)

Méthodes de purification des argiles

Les analyses DRX des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 sans traitement supplémentaire ont révélé la présence de diverses impuretés (Voir chapitre III, Figure III.1). Les échantillons nécessitaient une purification préalable pour extraire la fraction d'argile. La purification de l'argile a été réalisée selon la même méthode expérimentale que celle décrite dans l'article de Haouzi et al. [1]. Ce traitement est très important, et la cohérence de nos résultats expérimentaux dépend de la qualité de celui-ci. La Figure II.1 résume le protocole permettant d'obtenir montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées.

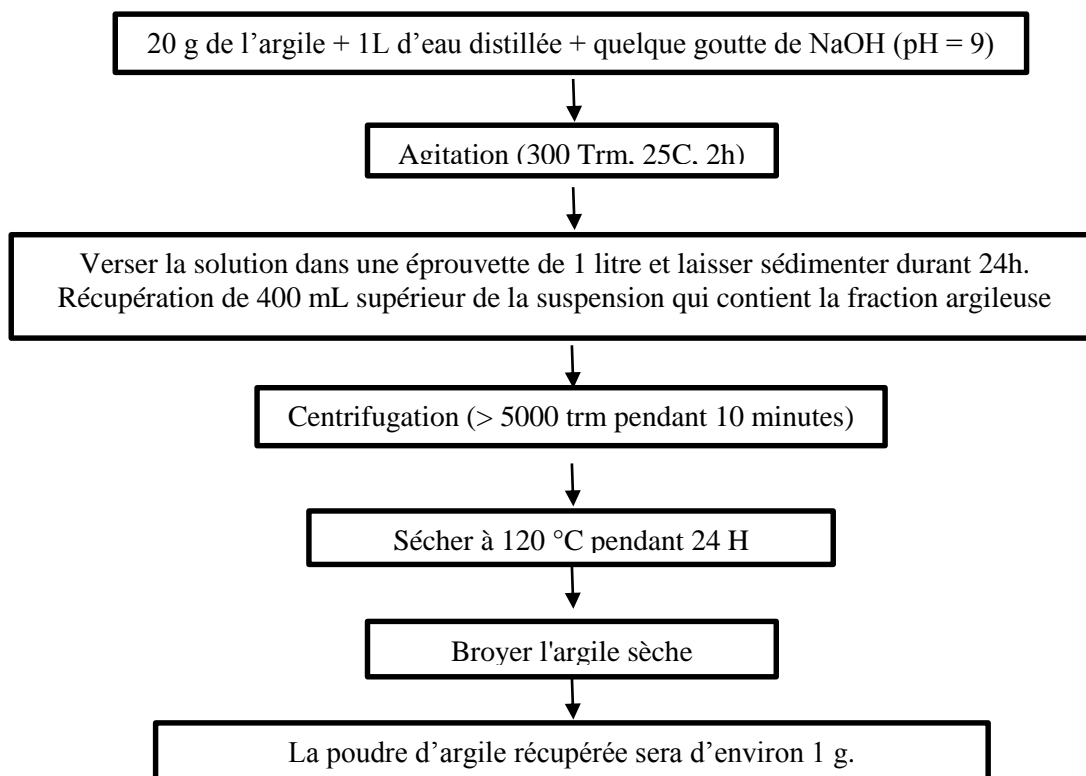


Figure II.1 : Le protocole de purification des montmorillonites K10, KSF et SWy-3.

Différences de compositions chimiques entre les montmorillonites K10, KSF et SWy-3.

Les montmorillonites K10 et KSF sont obtenues à partir d'un traitement de montmorillonites à base d'acide sulfurique. La différence entre ces deux argiles provient du traitement utilisé : pour le cas du K10, il s'agit directement d'un lavage à partir de l'acide sulfurique, pour le KSF, on ne procède pas par un lavage mais on imprègne l'argile à 900°C par l'acide sulfurique [2].

L'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques des argiles dépend des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface de l'argile pour conduire à la substitution des ions échangeables. Ainsi, les cations structuraux de l'argile (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons H^+ pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile [3]. Ces auteurs ont montré également que l'ajout d'acide sulfurique sur cette argile tunisienne peut avoir comme conséquence d'éliminer à partir d'une concentration de 1 M d'acide sulfurique à 25°C le sodium Na de la composition chimique de l'argile.

Dans la montmorillonite K10, Na se trouve en très faible portion : inférieur à 0,3 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants (SiO_2 : 79.6% ; Al_2O_3 : 15.1 % ; K_2O : 1.6 % ; MgO : 1.5 % ; CaO : 0.4 % ; Fe_2O_3 : 1.4 % ; Ti O_2 : 0.3 %) [4]. Pour la montmorillonite KSF produit par *Aldrich*, la composition est bien différente : SiO_2 : 53.35% ; Al_2O_3 : 18.8 % ; H_2SO_4 : 6 % ; MgO : 2.8 % ; CaO : 2.9 % ; Fe_2O_3 : 5.1 % ; 8,1% perdu par ignition [5]. On remarque que le fait d'imprégner à 900°C par l'acide sulfurique la montmorillonite KSF conduit à une proportion plus importante dans sa composition chimique de cations structuraux (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) et de Ca^{2+} , comparativement à la montmorillonite K10. Ces deux argiles correspondent à des acides cationiques, l'argile KSF étant plus acide que l'argile K10.

La montmorillonite de type Wyoming est un type de montmorillonite caractérisé par une petite charge nette négative d'environ -0,35 à -0,85 par $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, avec des substitutions tétraédriques causant de -0,15 à -0,50 de la charge totale et des propriétés thermiques spécifiques [5]. Ainsi, la montmorillonite SWy-3 est un acide anionique et est également enrichie en sodium Na comme le montre sa composition chimique : SiO_2 : 62.9% ; Al_2O_3 : 19.6 % ; K_2O : 0.53 % ; MgO : 3.05 % ; CaO : 1.68 % ; Fe_2O_3 : 3.35 % ; FeO : 0,32 % ; Ti O_2 : 0.09 % ; Na_2O : 1,53 % [6].

En conclusion, la montmorillonite K10 représente la montmorillonite qui comporte le taux de silicium le plus élevé comparativement à KSF et SWy-3 mais avec le taux le plus faible de cations structuraux (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) et de cation Ca^{2+} avec une présence en cation Na^+ pratiquement nulle. La montmorillonite KSF semble se placer entre les K10 et SWy-3 avec des taux intermédiaires de cations Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} mais avec un taux maximum en cation Ca^{2+} , alors la montmorillonite SWy-3 se caractérise par un taux important de cation Na^+ et son comportement anionique.

II.1.1.2 Synthèses des liquides ioniques

Dans cette partie, la préparation de quatre liquides ioniques dérivés d'imidazolium est présentée. Il s'agit des liquides ioniques monocationiques $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et des liquides ioniques dicationiques $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ dicationiques. La synthèse de ces liquides ioniques s'effectue en deux étapes : la quaternisation du noyau imidazole, puis l'échange d'anion. Dans la figure II.2, nous présentons le protocole de la synthèse des liquides ioniques monocationiques et la figure II.3, nous présentons le protocole de la synthèse des liquides ioniques dicationiques.

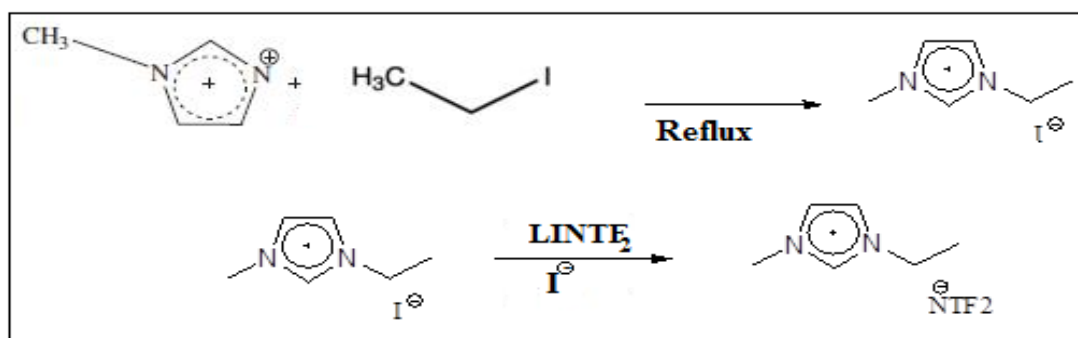


Figure II.2 : Le protocole de la synthèse et la structure des liquides ioniques monocationiques $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ [7]

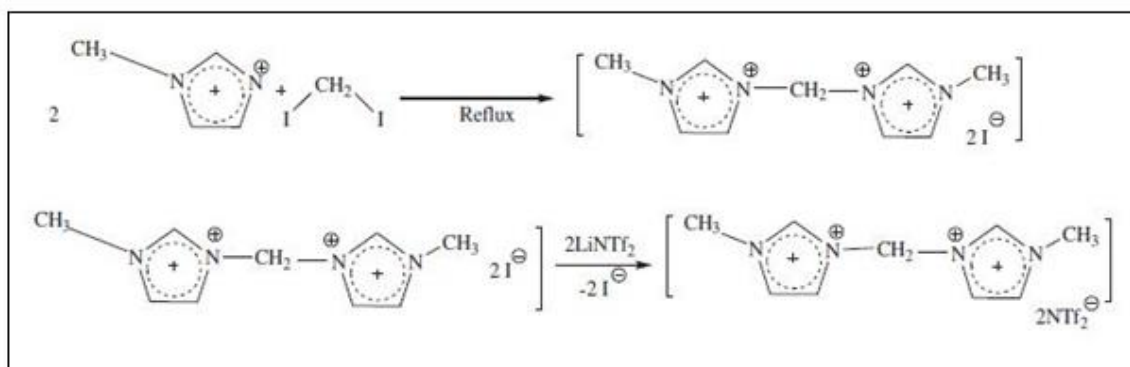


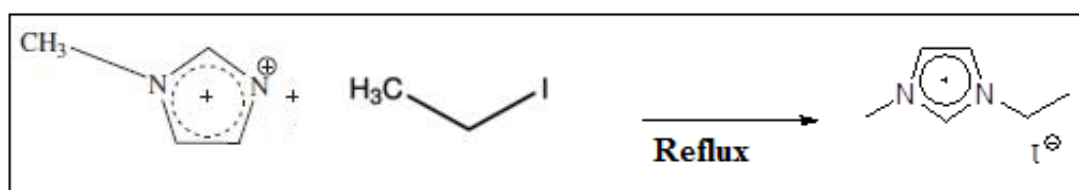
Figure II.3 : Le protocole de la synthèse et la structure des liquide ionique dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ et $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ [8,9]

II.1.1.2.1 Synthèses des liquides ioniques monocationiques

Le protocole de la synthèse du liquide ionique monocationique [EMIM⁺] [I⁻] et [EMIM⁺] [NTf₂⁻] a été réalisé conformément à celui proposé par AHMED et al. [7].

Synthèse [EMIM⁺] [I⁻] liquide ionique monocationique

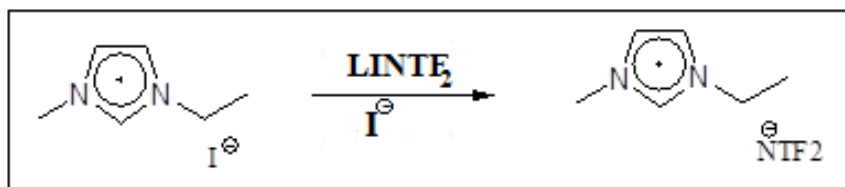
Un mélange équimolaire d'iodoethane (10 mmol, 0.804 ml) et de 1-méthylimidazole (10 mmol, 0.797 ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique. Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré sur un verre fritté de porosité N°4. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant. La figure II.4 présente le protocole de la synthèse et la structure générale de [EMIM⁺] [I⁻] monocationique liquide ionique.



La figure II.4. Le protocole de la synthèse et la structure générale de [EMIM⁺] [I⁻] monocationique liquide ionique

Synthèse [EMIM⁺] [NTf₂⁻] liquide ionique monocationique

Nous avons utilisé deux fioles. Dans la première fiole, on dissout 5 mmol de [EMIM⁺] [I⁻] dans 20 mL d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, 5 mmol du bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure de lithium (LiNTf₂) est dissous dans 15 mL d'eau permutée. Ensuite, les contenus des deux fioles sont placés dans une même centrifugeuse dont la vitesse de rotation choisie est de 3000 tr/mn, pendant 5 min. Nous avons obtenu deux phases. La phase supérieure correspond au liquide ionique, la phase inférieure correspond à la phase aqueuse. Après isolation des deux parties, le liquide ionique est placé dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium afin de le sécher. Dans la figure II.5, nous présentons le protocole de la synthèse et la structure générale de [EMIM⁺] [NTf₂⁻].



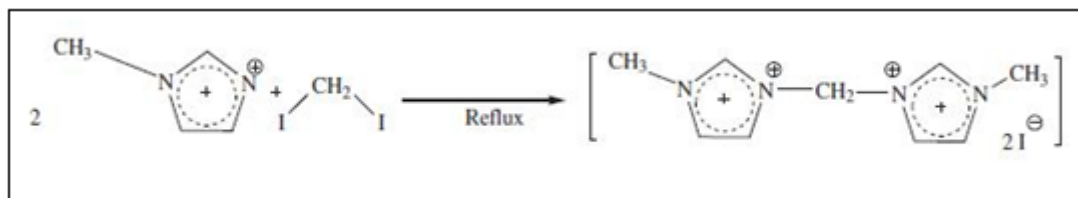
La figure II.5. Le protocole de la synthèse et la structure générale de $[EMIM]^+ [NTf_2]^-$ monocationique liquide ionique

II.1.1.2.2 Synthèses des liquides ioniques dicationiques

Le protocole de la synthèse des liquides ioniques dicationiques $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ et $[M(CH_2)IM_2]^{2+} [2NTf_2]^-$ a été réalisé selon celui proposé par Moumene *et al.*, [8,9].

Synthèse $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ liquide ionique dicationique

Dans un ballon de 100 mL, on dissout (9.07 mL, 100 mmol) de 1-méthyle imidazole et (5.07 mL, 50mmol) de 1-2- diiodométhane avec 15 ml de toluène. Ce mélange est agité à 70°C pendant 5 heures (le mélange réactionnel a évaporé sous vide). Le produit a été lavé (5x 20 ml) avec l'éther diéthylique. Nous avons obtenu (13.20g, 31.86 mmol) de $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ qui a été solide jaunâtre. La figure II.6, nous présentons la préparation de $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ dicationique liquide ionique.

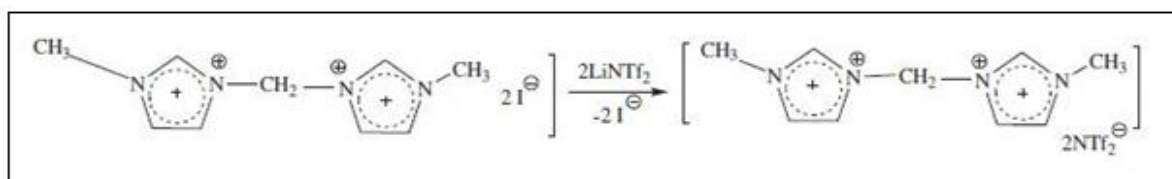


La figure II.6. Le protocole de la synthèse et la structure générale de $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ dicationiques liquide ionique

Synthèse $[M(CH_2)IM_2]^{2+} [2NTf_2]^-$ liquide ionique dicationiques

Nous avons utilisé deux fioles. Dans la première fiole, (2.07 g, 5 mmol) de $[M(CH_2)IM_2]^+ [2I]^-$ est dissous dans 20 mL d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, (2.87 g, 10 mmol) de bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium est dissous dans un 15 mL d'eau permutée. Le contenu de chacune des fioles est versé dans une centrifugeuse qui tourne à la vitesse de 3000 tr/min durant 5 min. Deux phases différentes apparaissent alors. La phase supérieure correspond liquide ionique, la phase inférieure correspond à la phase aqueuse. Après isolation des deux parties, comme dans le cas des liquides ioniques monocationiques, le liquide ionique dicationique est placé dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium pour le sécher. La

figure II.7 présente le protocole de la synthèse et la structure générale de liquide ionique dicationique $M(CH_2) IM^{2+} [2NTf_2^-]$ obtenu.



La figure II.7. Le protocole de la synthèse, la structure générale de $M(CH_2) IM^{2+} [2NTf_2^-]$ dicationique liquide ionique

II.1.1.2.3 Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹H (600MHz) et RMN ¹³C (150.93 MHz) pour les 4 échantillons ont été réalisés au laboratoire LG2A de l'Université Picardie Jules Verne avec comme appareil un spectromètre Bruker Biospin Avance III équipé avec une sonde TXI de 5 mm. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne solvant D₂O.

RMN ¹H pour [EMIM⁺] [I⁻]

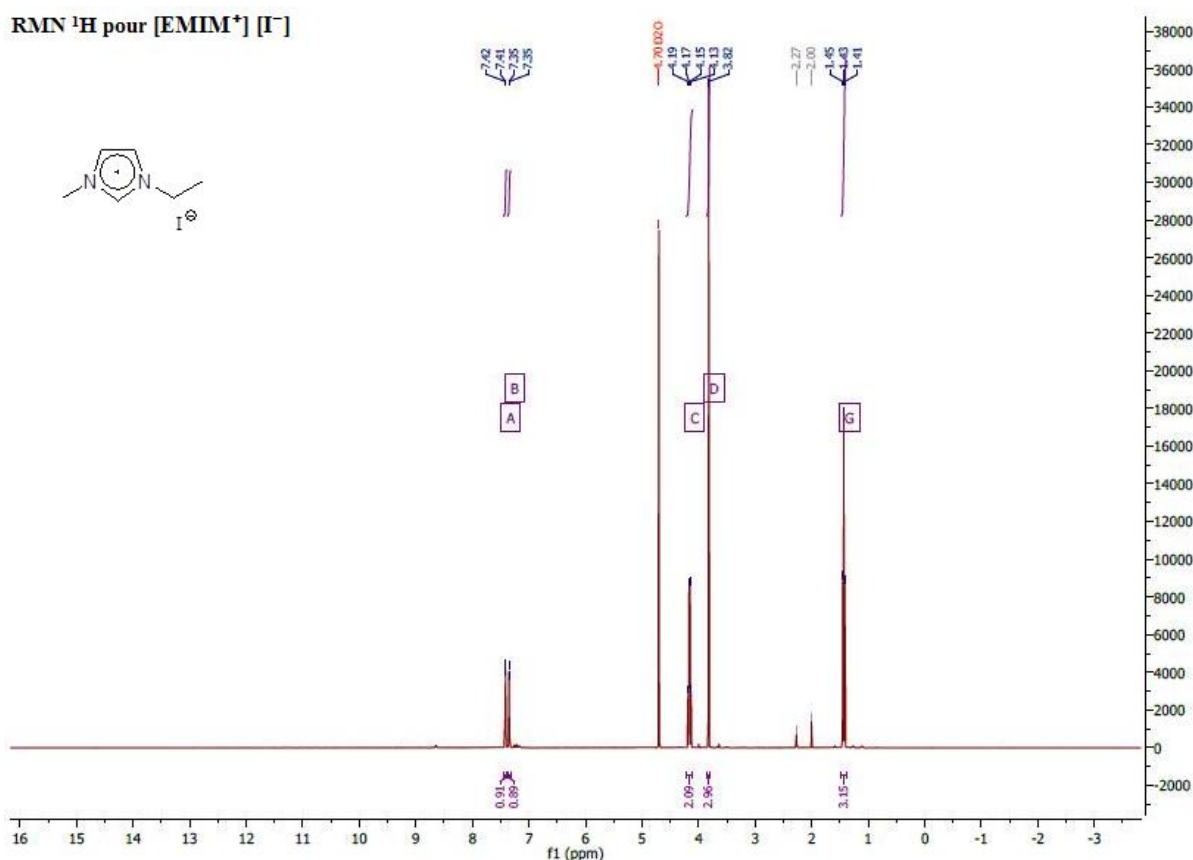


Figure II.8 : Spectre RMN ¹H pour [EMIM⁺] [I⁻]

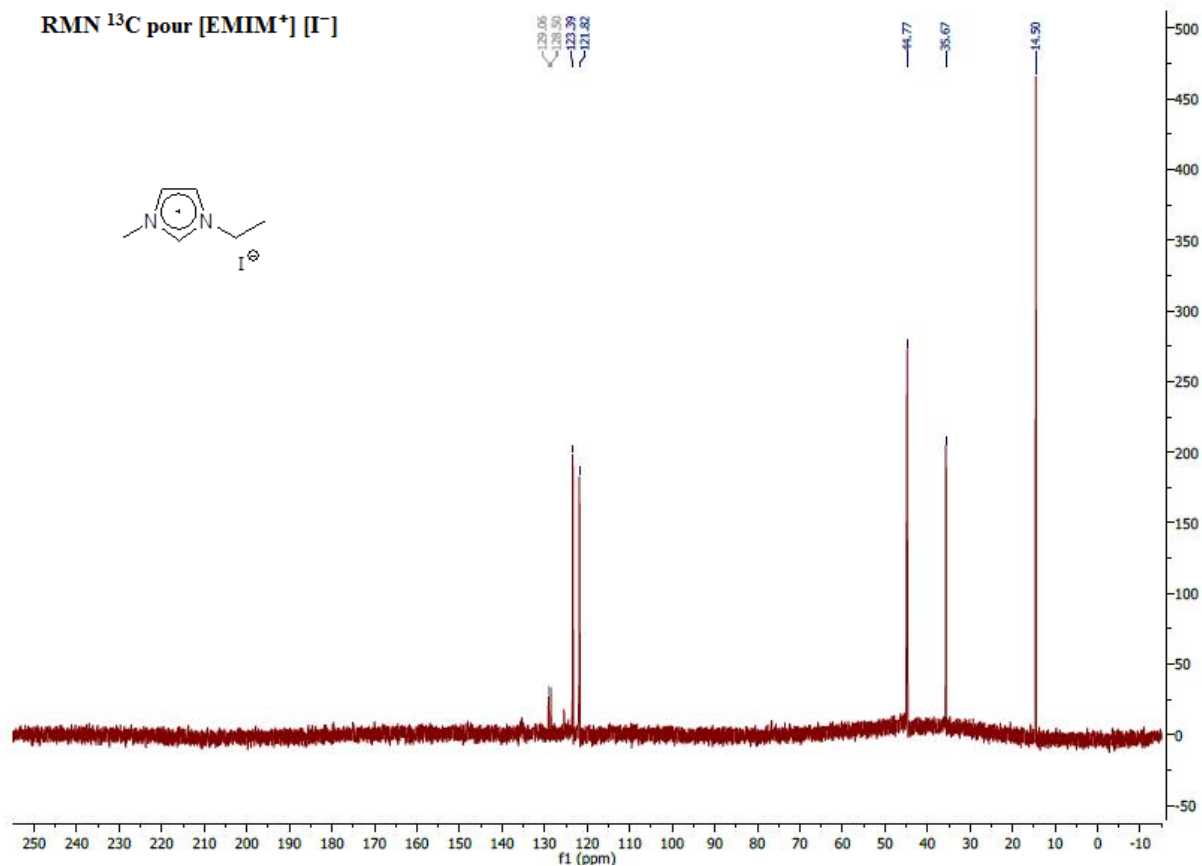


Figure II.9 : Spectre RMN ^{13}C pour [EMIM $^+$] [I $^-$]

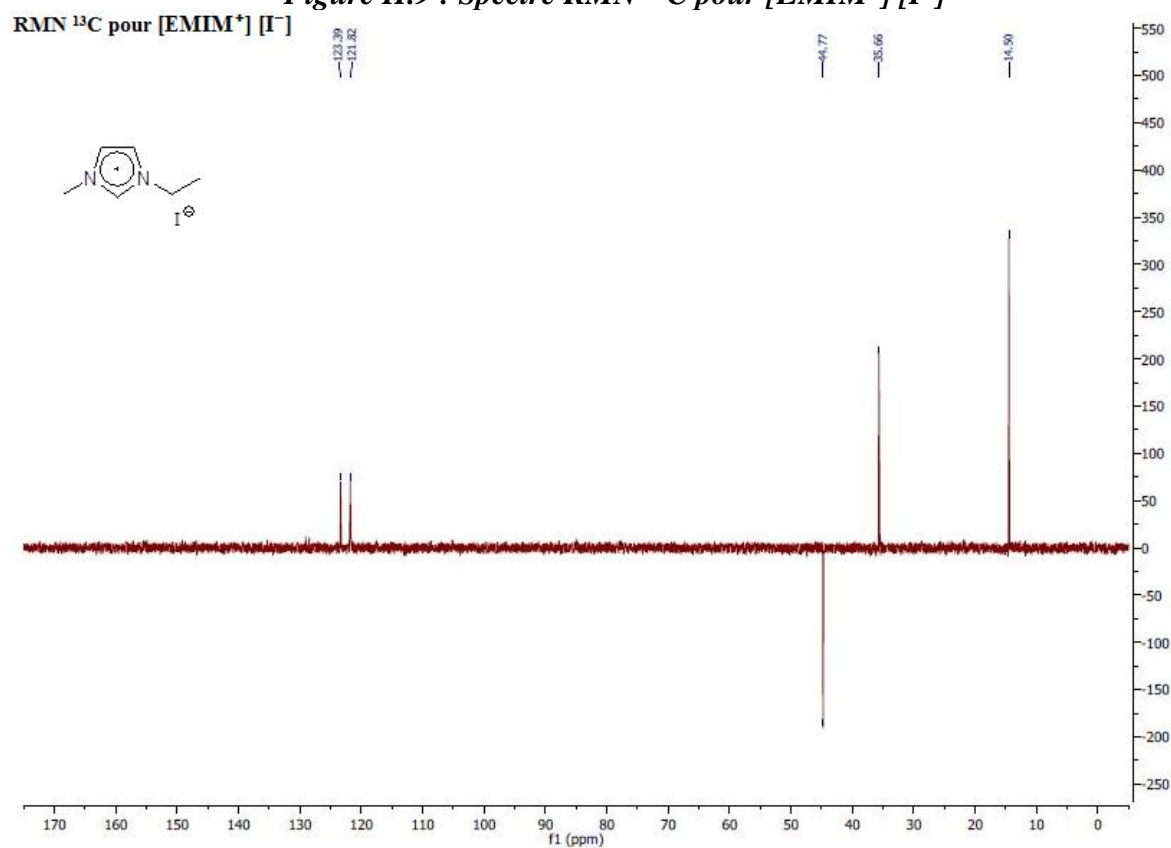


Figure II.10 : Spectre RMN ^{13}C avec la séquence DEPT-135 pour [EMIM $^+$] [I $^-$]. Les groupes CH et CH $_3$ sont positifs alors que les groupes CH $_2$ sont négatifs.

RMN ^1H pour [EMIM $^+$] [NTf $_2^-$]

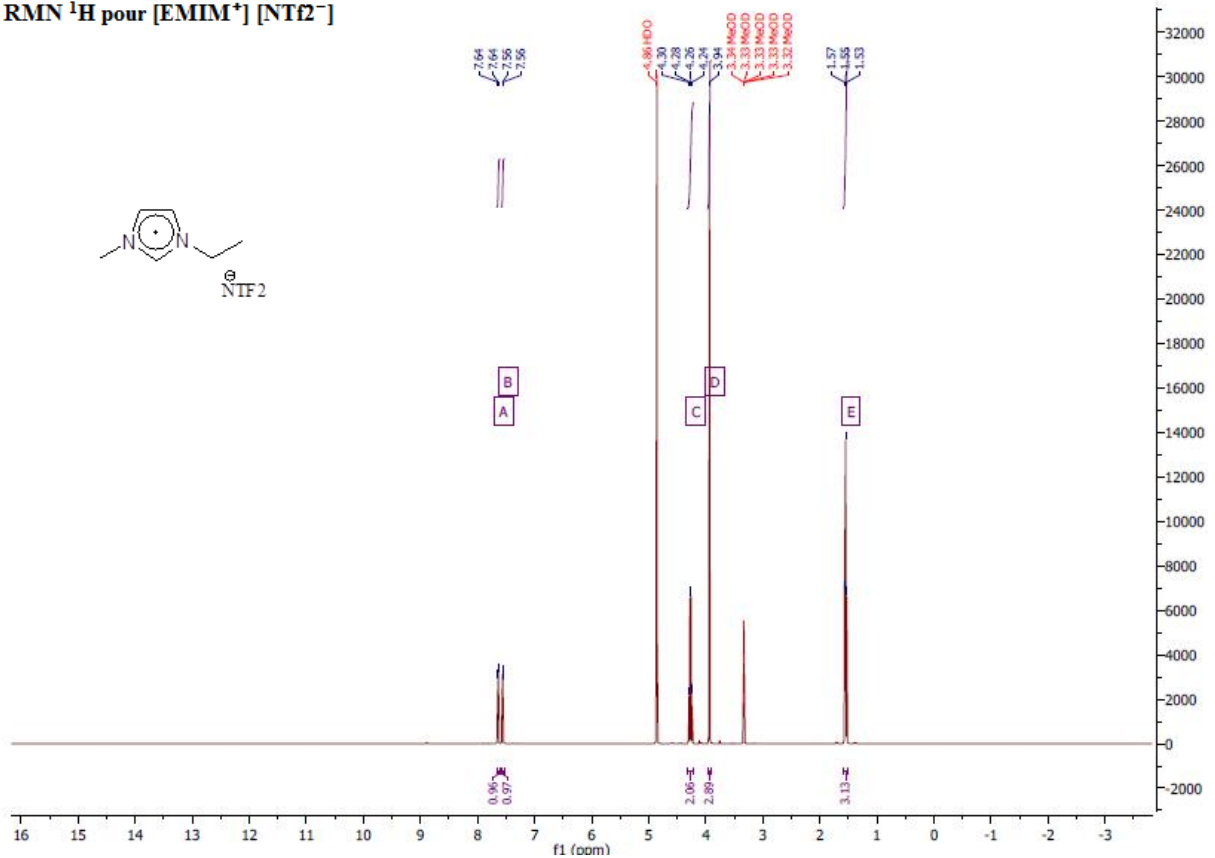


Figure II.11 : Spectre RMN ^1H pour [EMIM $^+$] [NTf $_2^-$]

RMN ^{13}C pour [EMIM $^+$] [NTf $_2^-$]

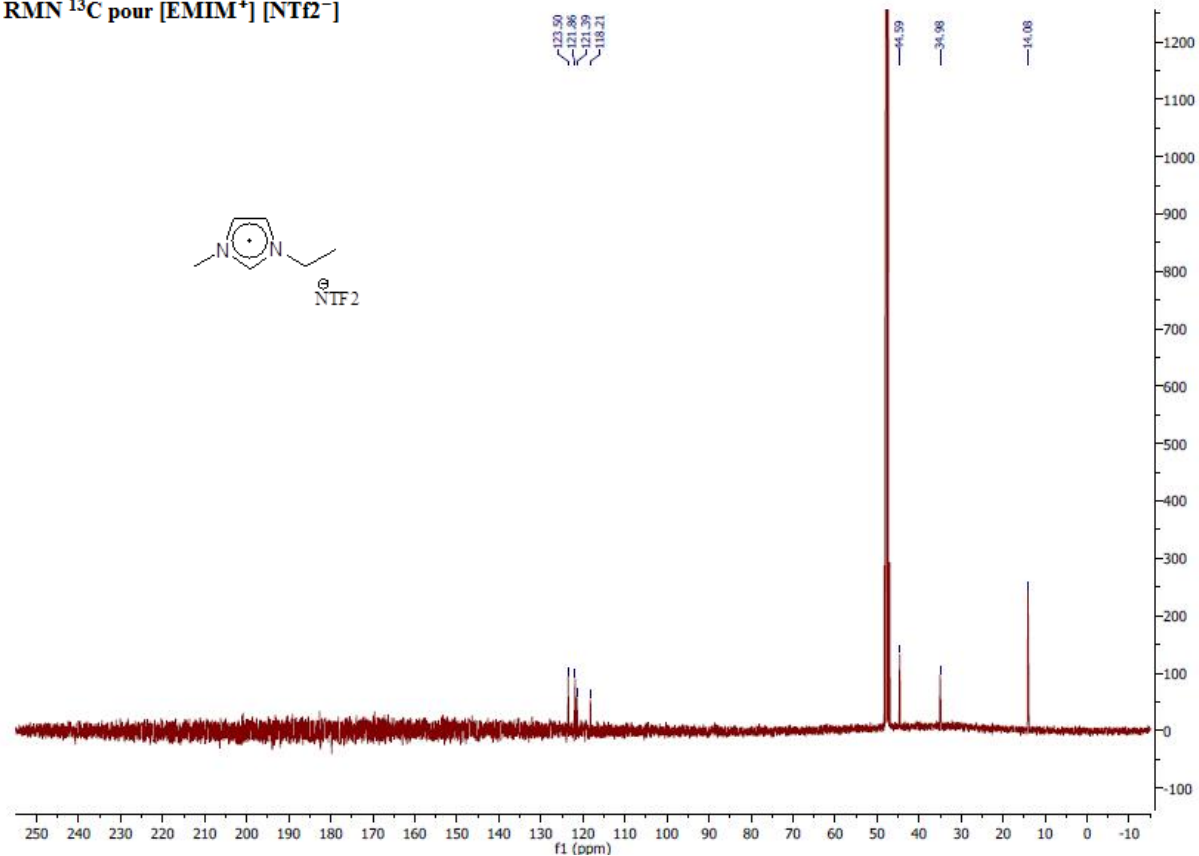


Figure II.12 : Spectre RMN ^{13}C pour [EMIM $^+$] [NTf $_2^-$]

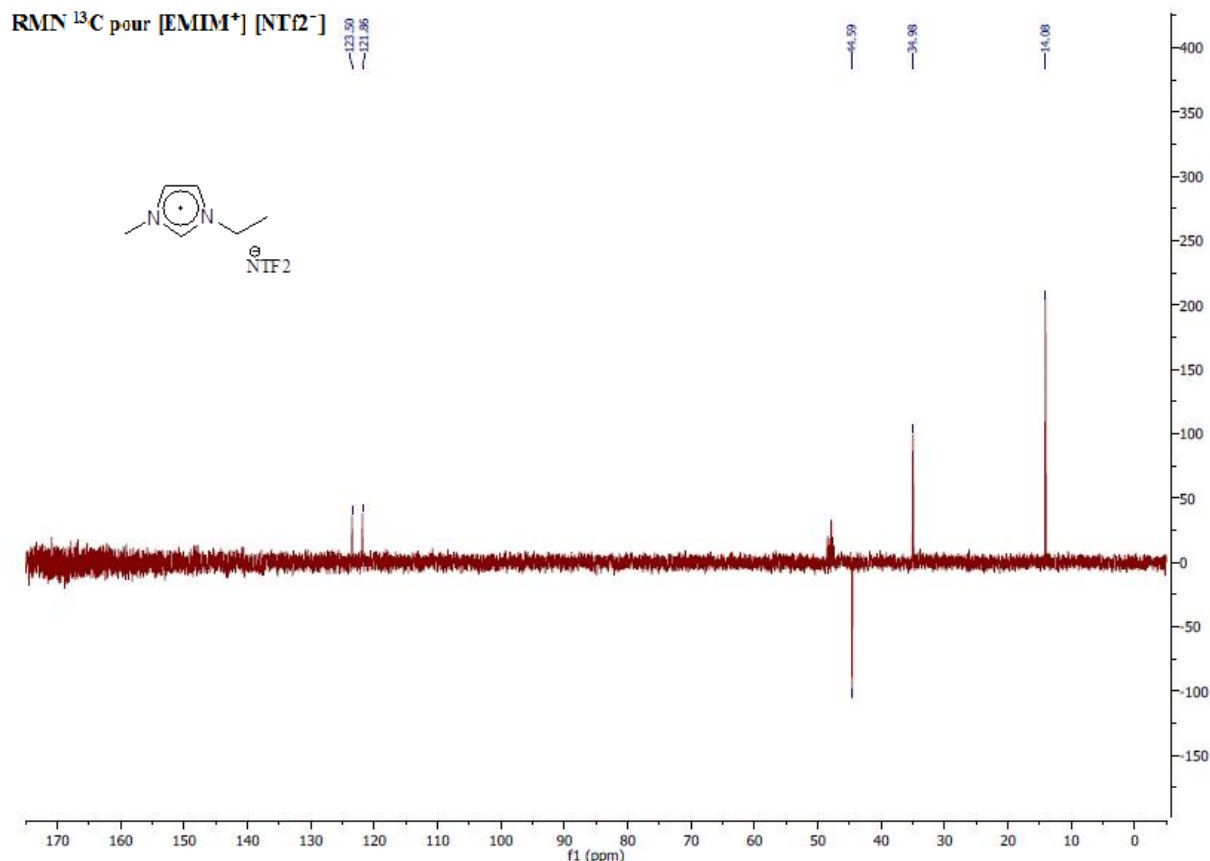


Figure II.13 : Spectre RMN ^{13}C avec la séquence DEPT-135 pour $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$. Les groupes CH et CH₃ sont positifs alors que les groupes CH₂ sont négatifs.

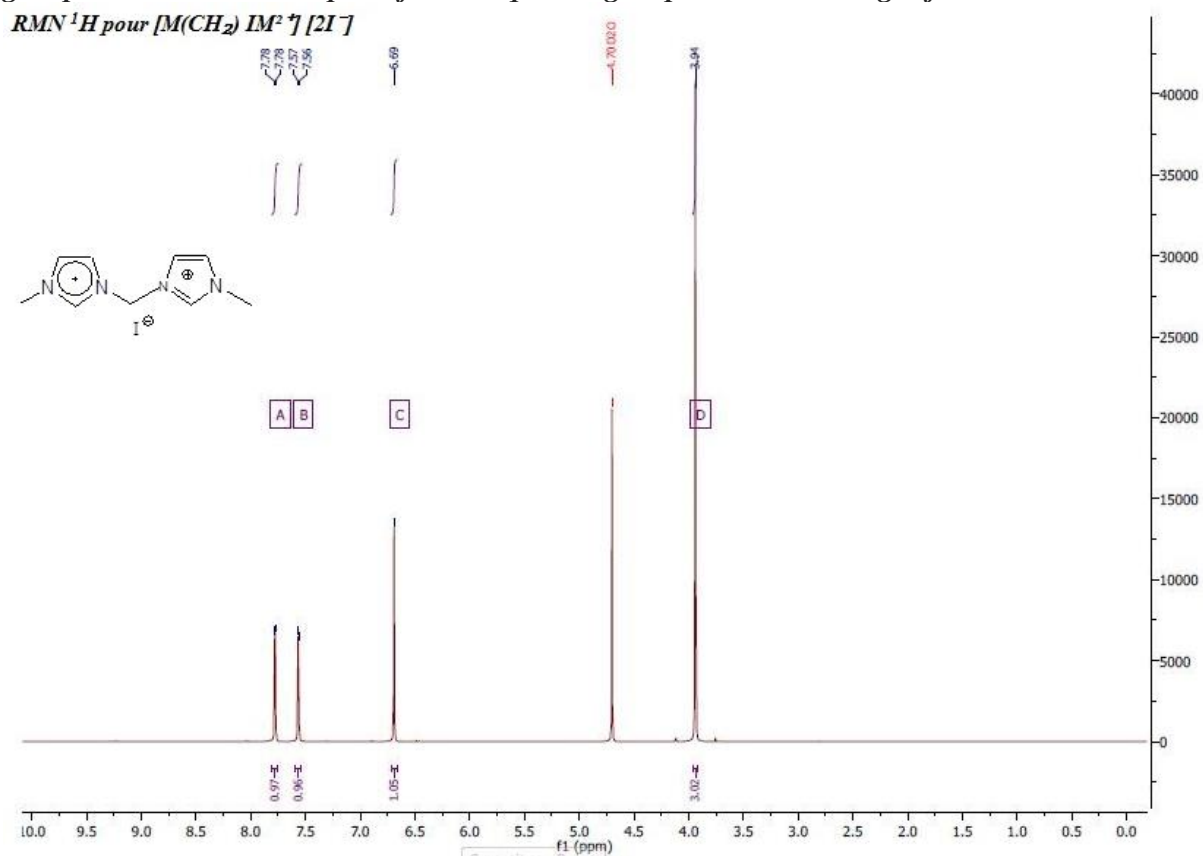


Figure II.14 : Spectre RMN ^1H pour $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^2]^+[\text{I}^-]$

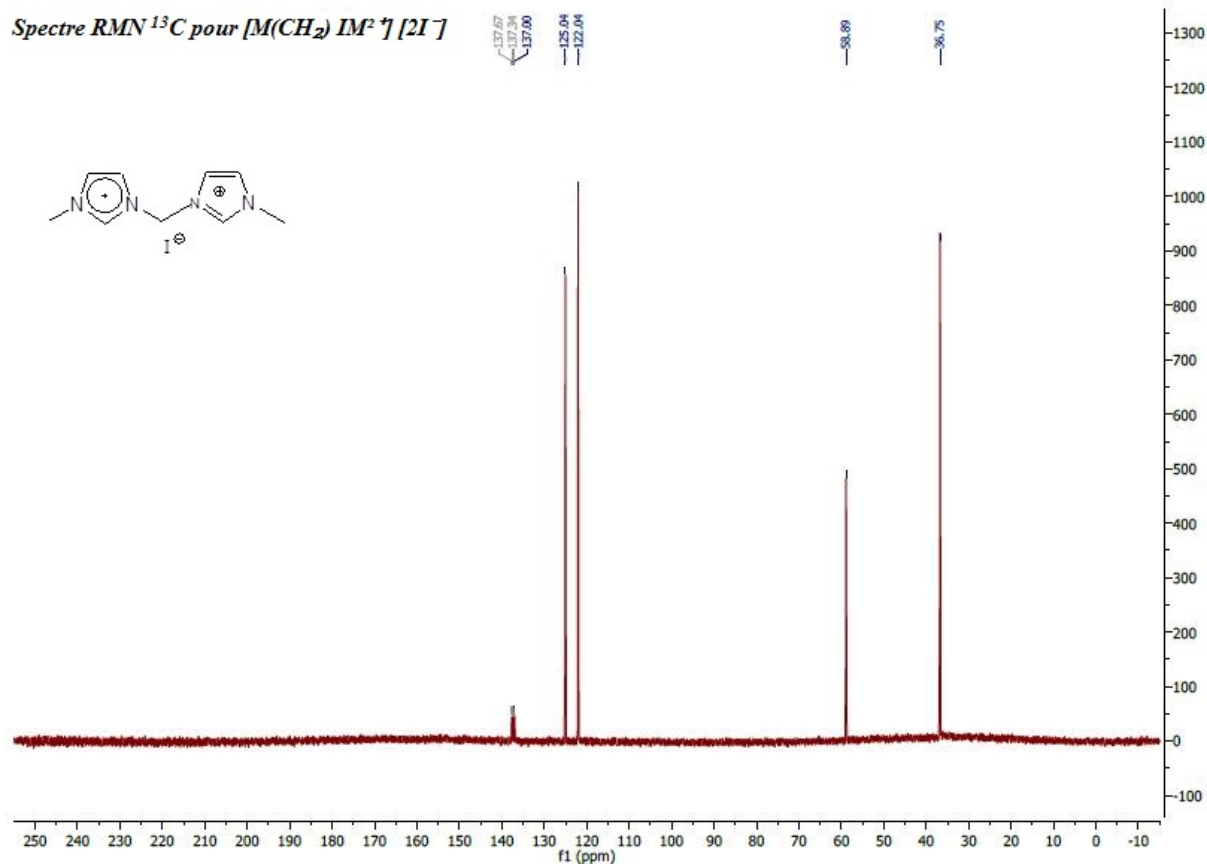


Figure II.15 : Spectre RMN ^{13}C pour $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^2]^+ [\text{I}^-]$

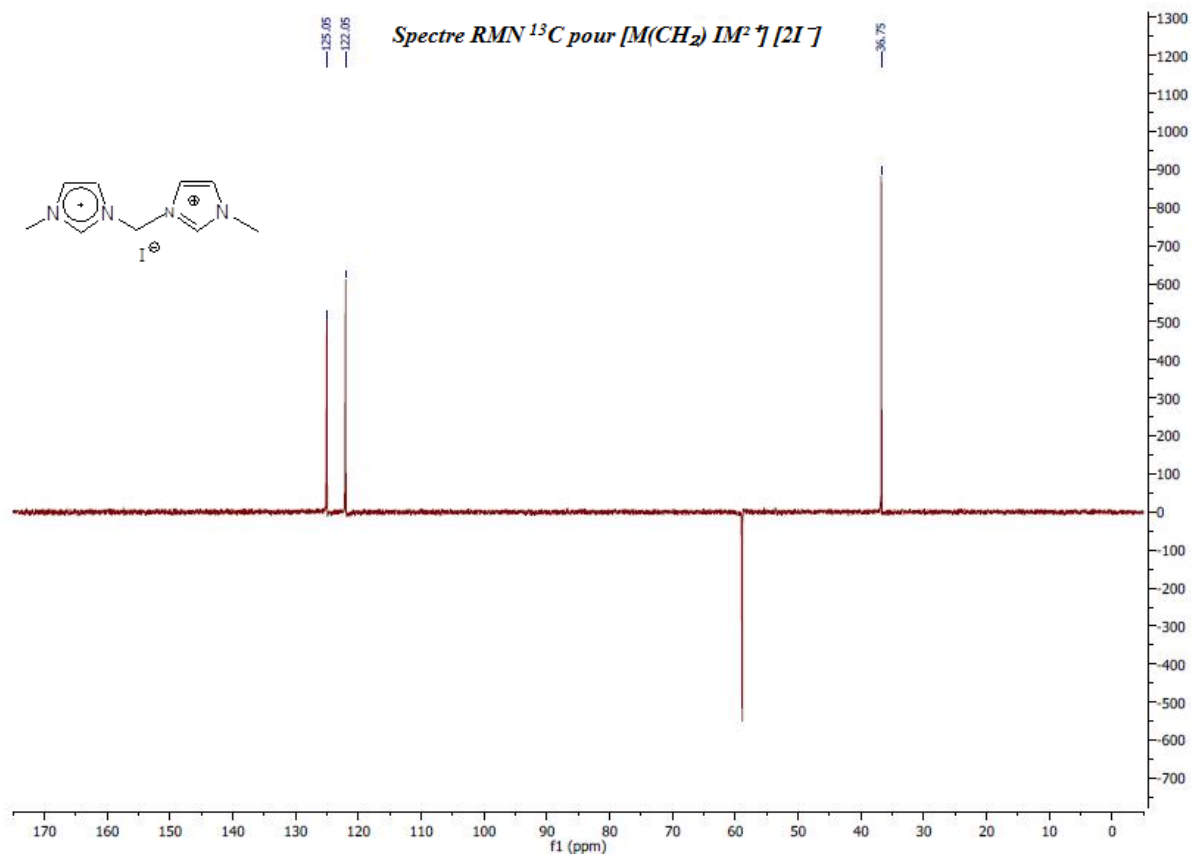


Figure II.16 : Spectre RMN ^{13}C avec la séquence DEPT-135 pour $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^2]^+ [\text{I}^-]$.

RMN ^1H pour $[\text{M}(\text{CH}_2 \text{IM}^2)^+][2\text{NTf}_2^-]$

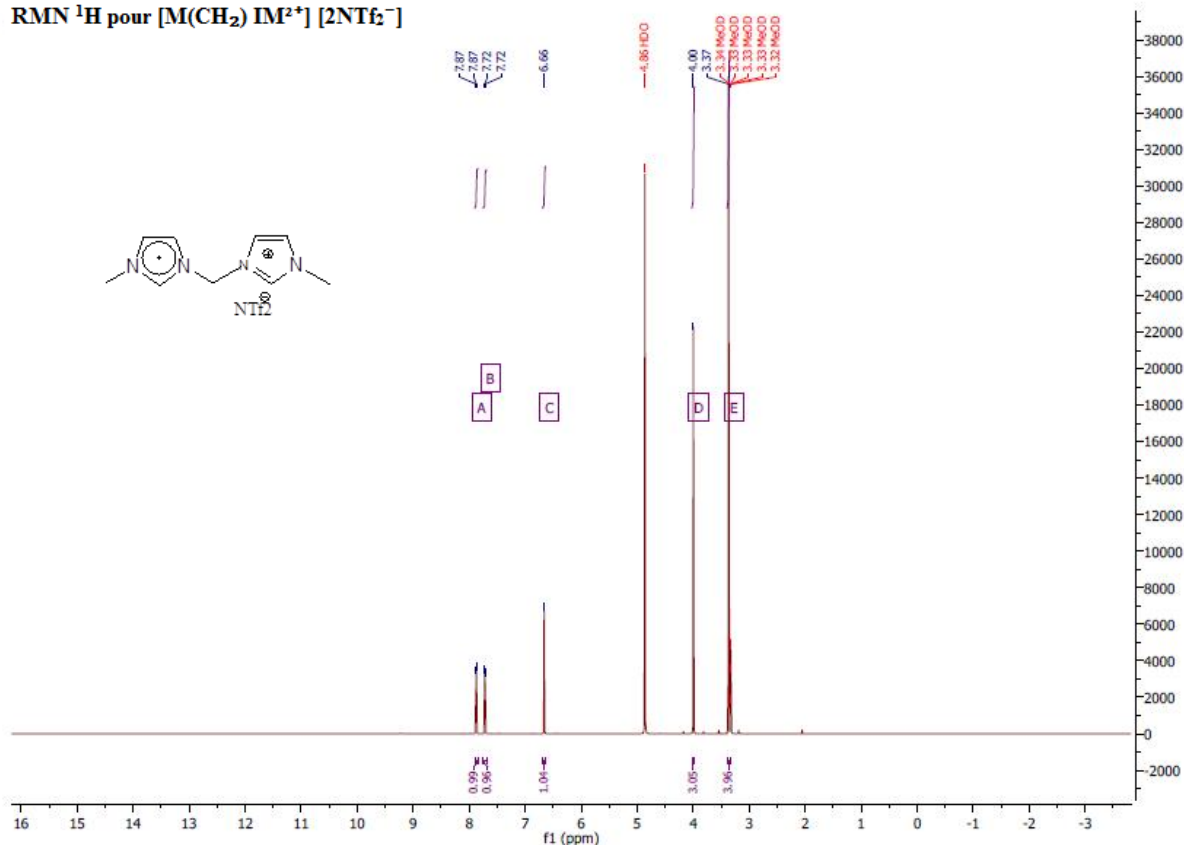


Figure II.17 : Spectre RMN ^1H pour $[\text{M}(\text{CH}_2 \text{IM}^2)^+][2\text{NTf}_2^-]$

RMN ^{13}C pour $[\text{M}(\text{CH}_2 \text{IM}^2)^+][2\text{NTf}_2^-]$

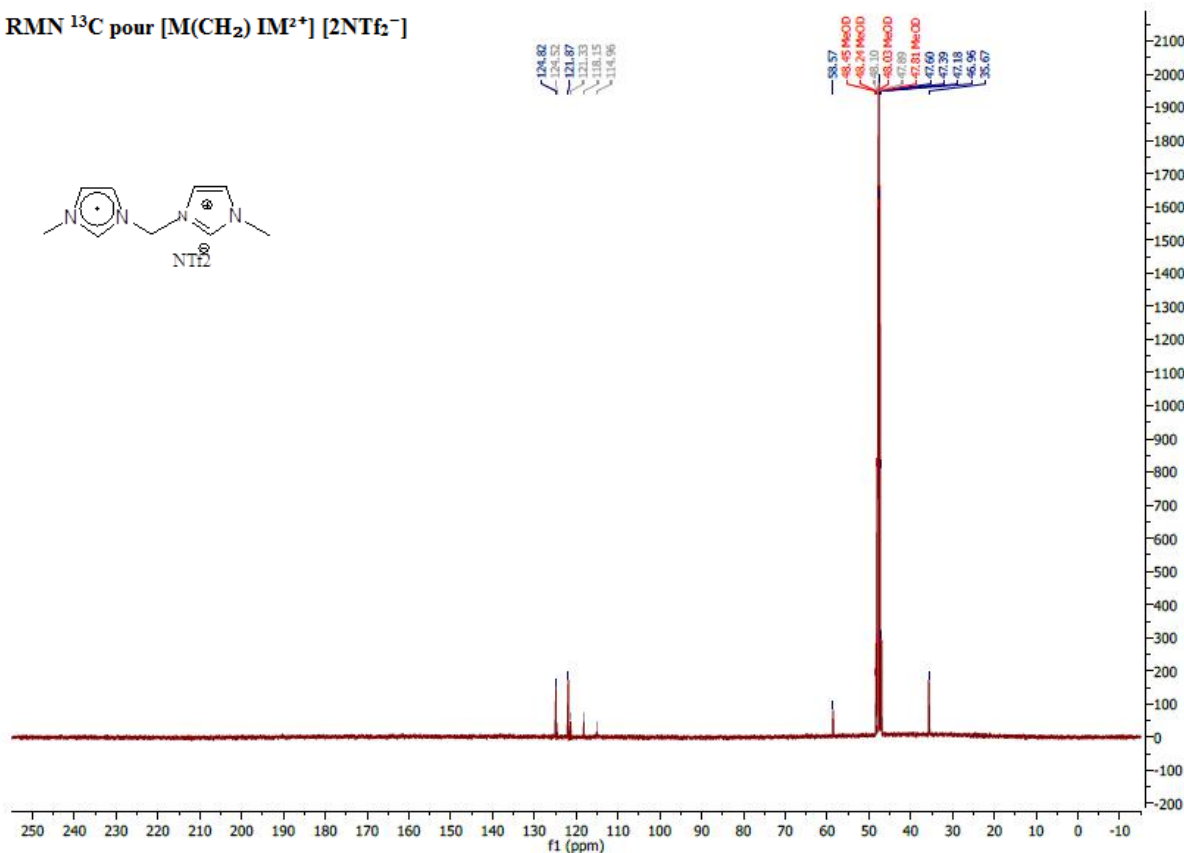


Figure II.18 : Spectre RMN ^{13}C pour $[\text{M}(\text{CH}_2 \text{IM}^2)^+][2\text{NTf}_2^-]$

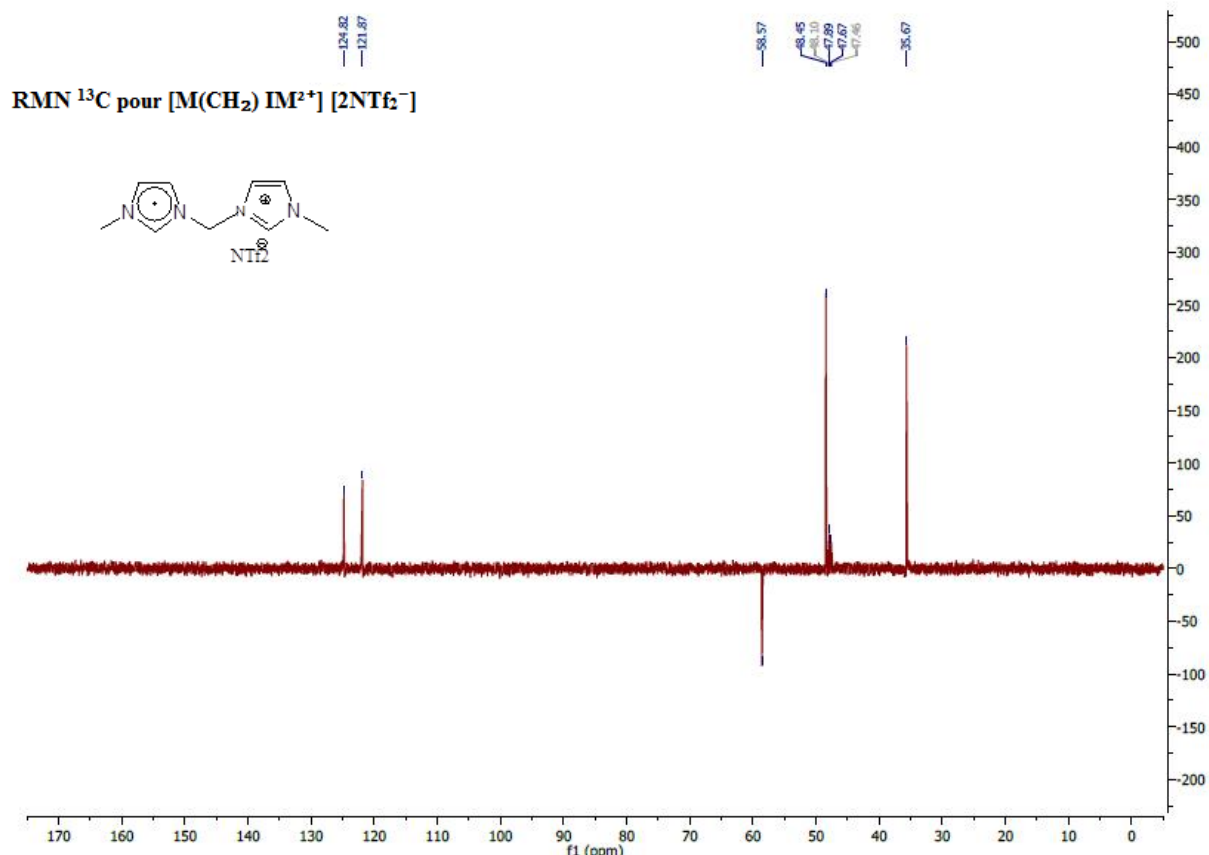


Figure II.19 : Spectre RMN ^{13}C avec la séquence DEPT-135 pour $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$

À partir des Figures II.8 à II.19, nous pouvons ainsi confirmer les structures recherchées pour les 4 liquides ioniques

II.1.2 Préparation des mélanges

Cette partie décrit le protocole permettant le mélange des trois types de montmorillonite K10, KSF, SWy-3 purifiées avec les quatre liquides ioniques choisis pour notre étude : $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$, $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ monocationiques et $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ dicationiques. L'objectif de la modification de la surface de l'argile est d'améliorer ses propriétés physico-chimiques ou de lui conférer de nouvelles propriétés [7]. L'intercalation du liquide ionique dans l'argile par échange cationique a été effectuée de la manière suivante.

On disperse 10 g d'argile dans 250 mL d'eau chaude sous agitation continue. Puis on y ajoute 20 mmol de liquide ionique. Le mélange est alors agité avec une vitesse de rotation de 400 Tr/min pendant 24h à 25°C, puis centrifugé à 5000 Tr /min pendant 3 min. Le produit obtenu est séché dans un four conventionnel à 75°C pendant 24h et finalement broyé dans un mortier.

II.2. Mesures expérimentales

II.2.1. Expériences en rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant d'identifier et de déterminer la structure des cristaux. Les propriétés des cristaux sont utilisées pour diffracter le rayonnement X qui correspond à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde comprise entre 10 et 0,01 nm (voir la figure II.20). Ces rayonnements ont été découverts par Wilhelm Roentgen, physicien allemand en 1895, mais le phénomène de diffraction des cristaux n'a été découvert qu'en 1912 par Max Von Laue qui a utilisé un cristal de sulfate de cuivre comme réseau de diffraction (prix Nobel 1914). Pour générer des rayons X, il faut :

- Une source d'électrons
- Un moyen d'accélérer les électrons à grande vitesse
- Un matériau cible pour recevoir l'impact des électrons et interagir avec eux.

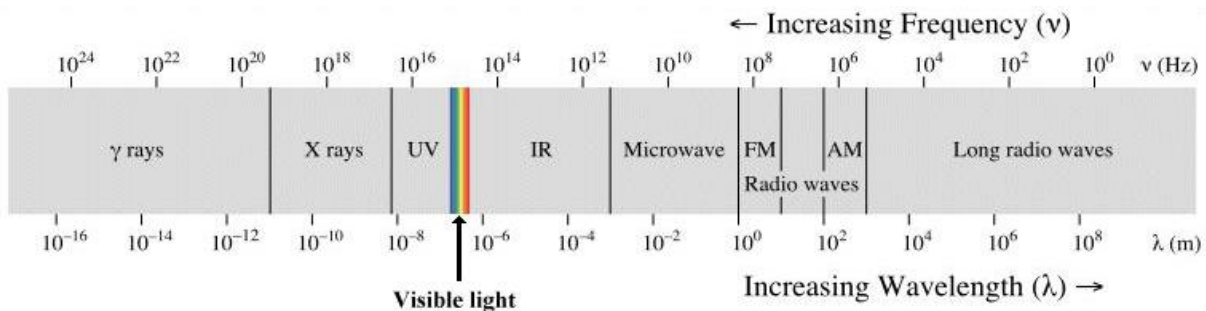


Figure II.20. Les différentes ondes électromagnétiques

II.2.1.1 Production des Rayons X

La figure II.21 présente la production des Rayons X par l'interaction d'électrons avec une cible métallique dans des tubes sous vide. Les électrons sont émis par un filament chauffé par une basse tension (la cathode). Puis, ces électrons sont accélérés par une importante différence de potentiel et attirés vers une cible métallique (anode) portée à une très forte tension positive. Il se produit alors une décélération rapide des électrons lors de leur arrivée sur la cible (l'anode), ce qui conduit à la production de photons X. Il est à noter que l'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur par dissipation à des températures élevées et par la production de photons X de faible énergie. Ainsi, il est nécessaire d'un système de refroidissement et d'utiliser pour l'anode des matériaux de température de fusion élevée et de bons conducteurs thermiques.

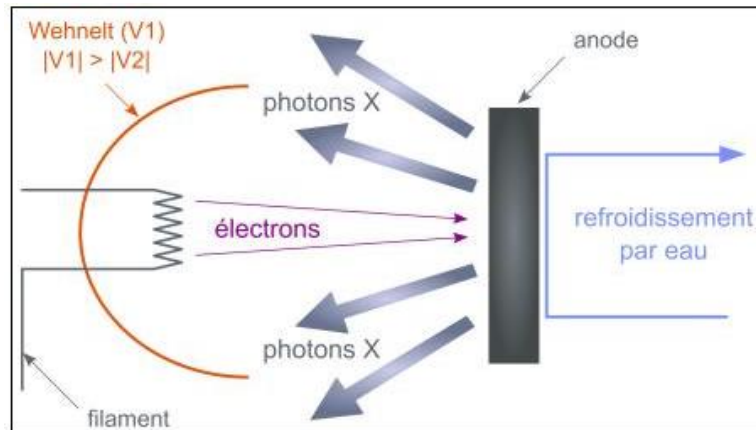


Figure II.21. Schéma de principe de la production des rayons X [10].

II.2.1.2 Aspect théorique

Lorsque des faisceaux de rayons X monochromatiques de longueur d'onde appropriée atteignent un plan cristallin, les rayons X sont réfléchis par les atomes du cristal (Figure II.22). L'espace entre des plans cristallins est mesuré à partir la loi de Bragg [11] :

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

Où d correspond à l'espace entre les plans atomiques (espacement de base), λ = la longueur d'onde, θ = l'angle entre le faisceau et le plan atomique et n = l'ordre de diffraction (nombre entier). Tous les plans d'un cristal diffractent les rayons X lorsque le cristal est incliné selon certains angles θ du faisceau incident de longueur d'onde λ conformément à la loi (II.1). Les angles θ sont liés à la longueur d'onde λ et à la distance d , qui sont exprimés en angströms ou en nanomètres. Si la longueur d'onde est connue, la mesure de l'angle de réflexion permet de déterminer les espacements de base.

On peut relier chaque pic à un plan atomique par la loi de Bragg. Ces plans sont identifiés par des indices de Miller (hkl). On peut aussi relier ces indices (hkl) aux pics de diffraction qu'on peut caractériser par trois paramètres, sa position, son intensité et sa forme (voir figure II.22).

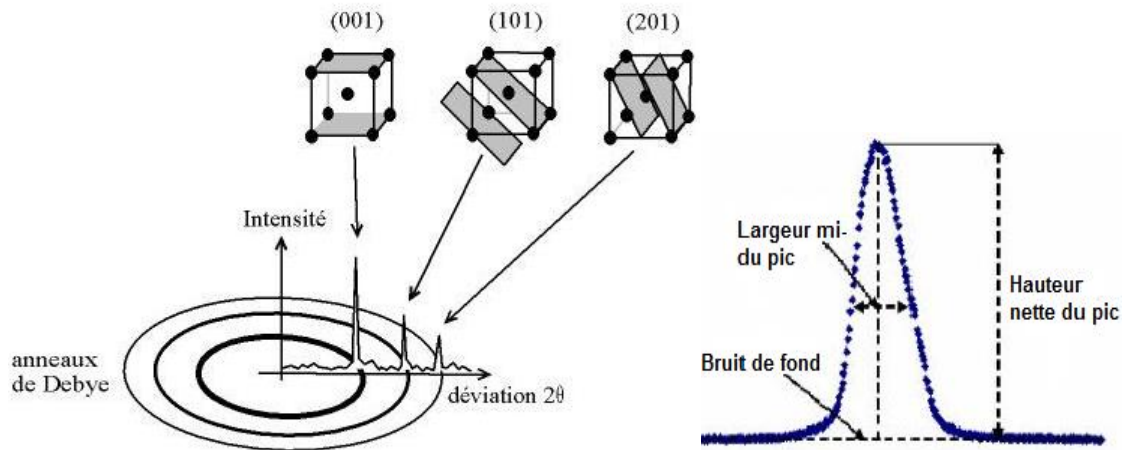


Figure II.22 : Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) et quelques paramètres d'un pic [10]

La Figure II.23 montre qu'on peut mesurer des distances inter-réticulaires par la mesure de plusieurs d_{hkl} :

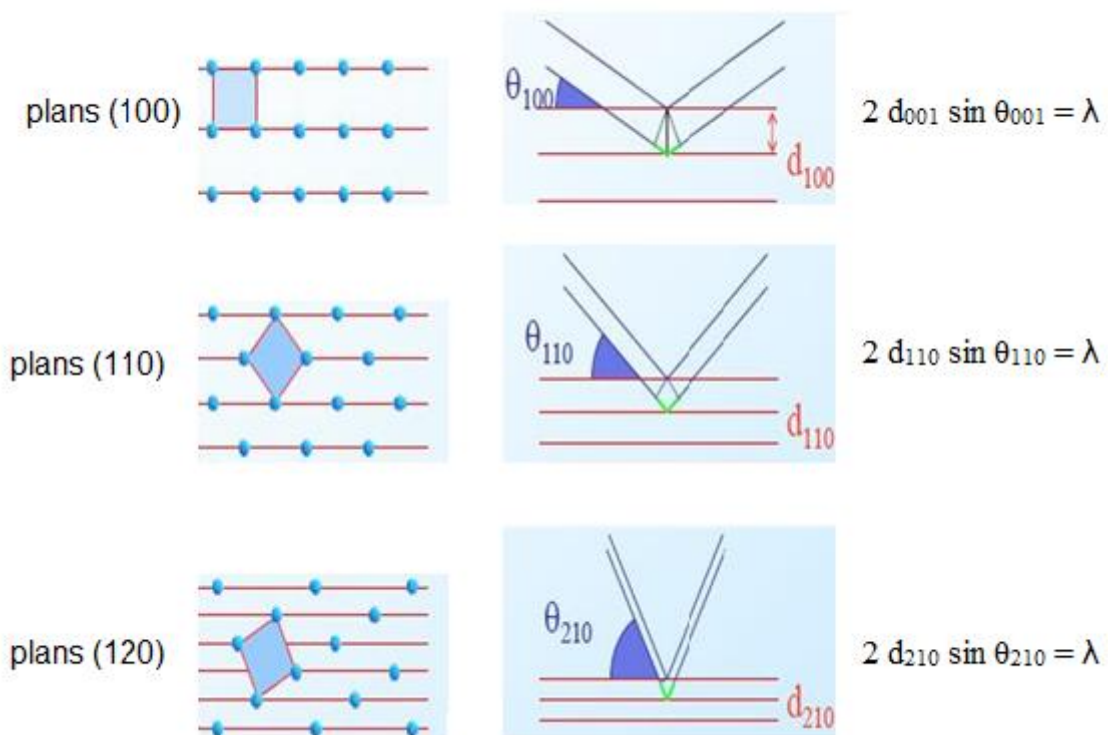


Figure II.23 : En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X.

II.2.1.3 Dispositif et conditions de mesure :

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens en France. Les schémas de diffraction XRD des composés préparés par diffraction de rayons X ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre

Bruker D8-Advance avec rayonnement Cu-K α ($\lambda_1 = 1,5556 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur LynxEye ou un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un détecteur Vantec fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Les modèles de poudre ont été raffinés en utilisant la méthode Rietveld telle que mise en œuvre dans le programme FullProf. Les données de diffraction monocristallines ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Venture à 293 K en utilisant une optique multicouche à rayonnement Mo K α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. La collecte de données, le raffinement des cellules et la réduction des données ont été effectués à l'aide de la suite de programmes APEX2.

II.2.2. Mesure de la surface spécifique par BET

Par définition, *la surface spécifique d'un objet* appelée aussi « Aire Massique » représente le rapport de sa surface totale par unité de sa masse.

La méthode de caractérisation BET (les noms des auteurs de cette méthode sont à l'origine de de l'abréviation BET : Brunauer, Emmet et Teller) est une extension du modèle de Langmuir.

Sa théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules de gaz se comportent idéalement
- Une seule forme monocouche
- Tous les sites en surface sont égaux
- Aucune interaction adsorbat-adsorbat
- La molécule adsorbée est immobile
- Surface homogène
- Pas d'interactions latérales entre les molécules
- La couche la plus haute est en équilibre avec la phase vapeur
- On suppose une adsorption thermique entre la première couche et la couche supérieure
- Tous les sites de surface ont la même énergie d'adsorption pour l'adsorbat
- L'adsorption sur l'adsorbant se produit en couches infinies
- La théorie peut être appliquée à chaque couche

L'équation de Langmuir est donnée selon l'équation suivante :

$$\frac{P}{Y} = \frac{P}{aP(1 + bP)}$$

Avec

a et b : constantes,

P : la pression,

Y : la masse de gaz adsorbée par unité de surface.

Cette équation permet de relier la pression P et la masse de gaz par unité de surface et décrit l'évolution du volume adsorbé avec la pression pour une adsorption monocouche.

La surface spécifique peut être obtenue en réalisant des mesures d'adsorption isotherme d'un gaz sur une surface minérale. Le principe de la méthode BET permet ainsi une mesure sans changer de la texture géométrique de l'échantillon et la détermination de la surface totale des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques, accessibles aux molécules de gaz extérieures. **Le calcul de surface spécifique** repose sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, ensuite il est possible de déterminer la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer la surface spécifique de la poudre ou du solide (Voir Figure II.24).

Trois types de surfaces sont identifiés :

- Les surfaces externes aux feuillets.
- Les surfaces internes aux feuillets.
- Les surfaces latérales mais elles sont négligeables devant les autres surfaces.

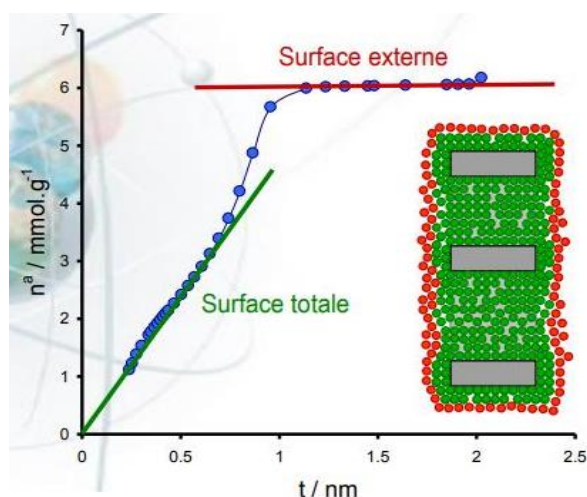


Figure II.24 : Exemple de courbe isotherme d'adsorption. Exploitation de la courbe pour déterminer les surfaces totale et externe.

II.2.2.1. Les différents types d'isothermes

Les mesures expérimentales effectuées pour l'analyse BET présentent les variations du volume de gaz adsorbé par l'échantillon poreux en fonction de la pression relative P/P_0 où P représente la pression d'équilibre de la substance adsorbée et P_0 la pression de vapeur saturante de gaz utilisé.

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classé les isothermes d'adsorption en six catégories, présentés sur la Figure II.25. Les différents types d'isothermes sont associés à des interactions et des types de porosité différents. Les explications sur les isothermes sont fournies dans le tableau II.1.

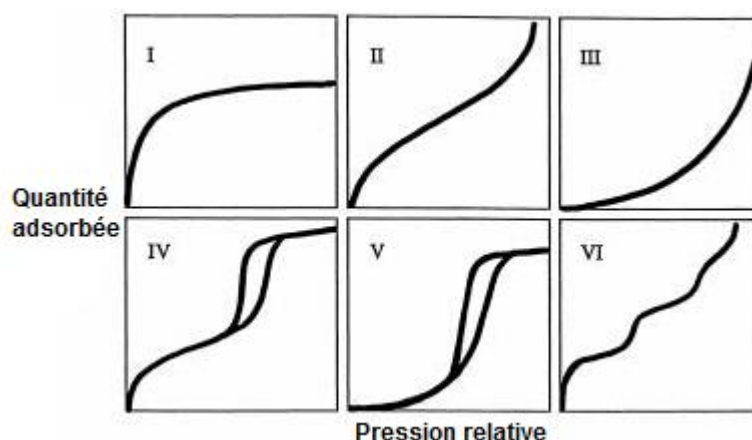


Figure II.25 : Différents types d'isothermes d'adsorption classés par l'IUPAC [12,13].

Tableau II.1- Classification des types d'isothermes et leurs interprétations

Types	Les interprétations des isothermes
I	Ce type d'isotherme est aussi appelé isotherme de Langmuir. Ce type de courbes correspond généralement à des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites (par exemple, des charbons actifs, des zéolithes à tamis moléculaire et certains oxydes poreux) ; l'adsorption limite étant déterminée par le volume de micropores accessibles plutôt que par la surface interne [12]
II	Ce type d'isotherme correspond à la forme normale d'isotherme obtenue avec un adsorbant non poreux ou macroporeux. Ce type représente une adsorption monocouche-multicouche sans restriction [12]
III	Ce type d'isotherme décrit les interactions adsorbat-adsorbat macroporeux avec des interactions d'adsorbants faibles [13]
IV et V	Ces types d'isotherme représentent une adsorption mono et multicouche plus une condensation capillaire [13].
VI	Ce types d'isotherme représente une adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse.

En raison de l'importance de la structure des pores, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit les pores de manière stricte en fonction de leur taille, comme suit (voir la figure II.26) :

- Macropores plus grands que 50 nm
- Mésopores entre 2 et 50 nm
- Micropores inférieurs à 2 nm.

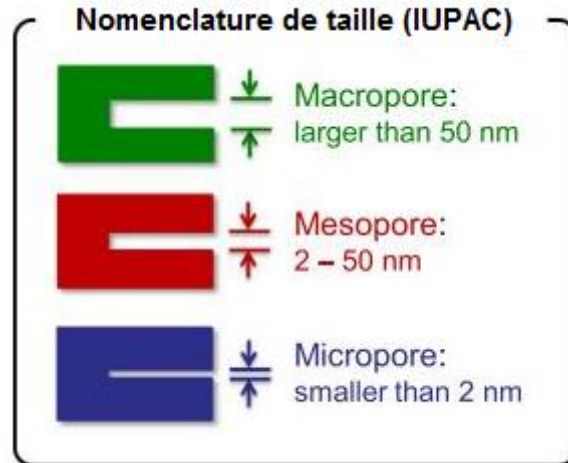


Figure II.26 : Nomenclature des pores selon IUPAC [14]

Analyse d'adsorption volumétrique d'azote : aspect théorique

À partir de la capacité de recouvrement V_m , la surface spécifique S_{BET} peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{aV_m N}{W} \quad [15] \quad \text{avec}$$

- a : Surface occupée par une molécule d'adsorbât.
- N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- W : Volume occupé par une mole de gaz, le cas l'azote ($W = 22.414 \text{ cm}^3 / \text{g}$)
- V_m : Volume de la monocouche de gaz.

La capacité de recouvrement V_m s'obtient à partir de l'équation de BET suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad [16] \quad \text{avec}$$

- P : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.
- P_0 : Pression de vapeur saturante de gaz, pour l'azote à 77K
- V : Volume du gaz adsorbé.
- C : paramètre constant pour un adsorbant donné, défini par : $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$
- E_1 = enthalpie d'adsorption de la première couche
- E_L = enthalpie de liquéfaction du gaz (pour N_2 , $E_L = 719,3 \text{ J}$)

V_m et C sont deux paramètres qui sont déterminés à partir de données expérimentales de la

courbe représentant $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$: la valeur à l'origine et la valeur de la pente de la droite qui modélise la courbe pour une pression relative $\frac{P}{P_0}$ inférieure à 0,30.

II.2.2.2. Dispositif et conditions de mesure :

Les mesures de surfaces spécifiques pour nos échantillons ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens en France. Pour mesurer la surface spécifique par la méthode BET, il est nécessaire de faire dégazer les échantillons à température voisine de celle de son point d'ébullition car il faut retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces de notre matériau soient disponibles aux molécules d'azote N₂ qui est le gaz utilisé pour nos expériences. Les échantillons argileux (100 mg environ) ont subi au préalable un dégazage à 150°C sous vide pendant 3 heures, avant la mesure. L'analyse d'un point d'adsorption d'azote à 77K est déterminée pour avoir la surface spécifique BET dans un appareil type Porosimètre (Micromeritics ASAP 2020).

II.2.3. Mesures en spectroscopie optique : ATR/FTIR

La spectroscopie vibrationnelle est une méthode d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la composition chimique et les liaisons chimiques d'une molécule. Cette technique est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et la molécule étudiée par l'intermédiaire de l'étude des vibrations occasionnées à la molécule par l'excitation. Les techniques expérimentales liées à la spectroscopie vibrationnelle sont complémentaires à d'autres méthodes de caractérisation de la matière comme la diffraction aux rayons X et la RMN. Elles donnent aussi des informations sur la structure et sur l'environnement immédiat d'une molécule vis-à-vis d'autres molécules pour différentes phases de la matière que l'on ne pourrait pas d'obtenir par d'autres techniques.

II.2.3.1 Description de la spectroscopie ATR-FTIR

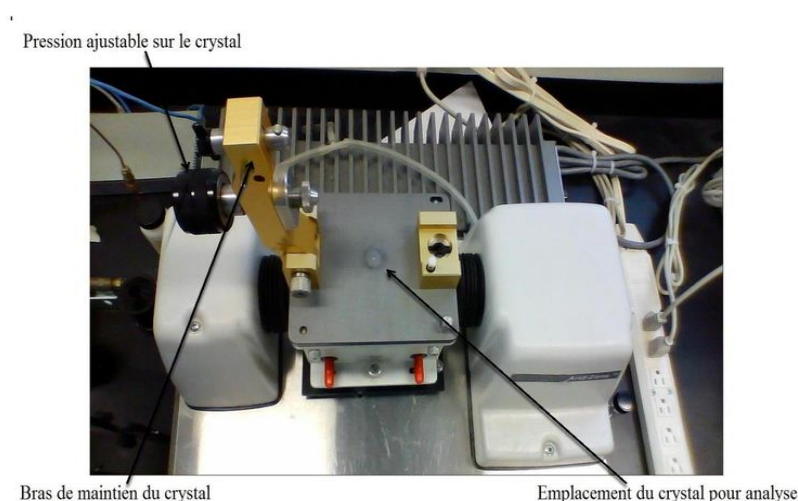
La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse très utilisée dans le domaine de la caractérisation physico-chimique de matériaux [17]. Il s'agit principalement d'une méthode complémentaire à la diffraction des rayons X (DRX) et à d'autres méthodes utilisées pour étudier les argiles et les minéraux argileux. C'est une technique économique, rapide et courante, car un spectre peut être obtenu en quelques minutes et les instruments sont suffisamment bon marché pour être disponibles dans de nombreux laboratoires.

Un spectre IR est composé de plusieurs zones spectrales exploitables caractérisant l'intensité vibrationnelle de nombreuses liaisons composant la molécule étudiée. Certaines de ces zones servent d'empreinte digitale pour l'identification des minéraux. D'autres peuvent également fournir des informations uniques sur la structure minérale, y compris la famille de minéraux à laquelle appartient le spécimen et le degré de régularité de la structure, la distinction de l'eau moléculaire de l'hydroxyle constitutionnel et présence d'impuretés cristallines et non cristallines [18,19].

La spectrométrie infrarouge (IR) a considérablement changé au cours des 50 dernières années. Les méthodes d'analyse et d'exploitation des données ont été considérablement améliorées par des instruments à transformée de Fourier (FT) plus rapides et plus sensibles [20]. La plus grande sensibilité des spectromètres FTIR est liée à la détection continue de toute l'énergie transmise simultanément, en utilisant des interféromètres, et à la transformation de Fourier rapide de l'interférogramme en spectre [21]. La sensibilité accrue des spectromètres FTIR a conduit au développement et à la large application récente de technique de réflectance, telles qu'ATR [11,22].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique bien établie basée sur l'idée de l'interférence du rayonnement entre deux faisceaux pour produire un interférogramme. Ce dernier est un signal produit en fonction du changement de longueur de trajet entre les deux faisceaux. Les deux domaines de distance et de fréquence sont interconvertibles par la méthode mathématique de transformation de Fourier [23].

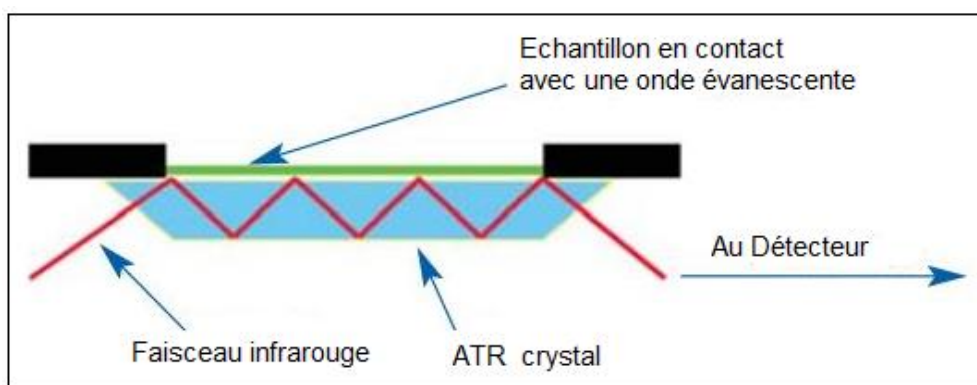
La réflectance totale atténuée (ATR) est l'un des accessoires permettant de mesurer les spectres IR [20]. Sur la figure II.27, on présente un exemple de spectromètre FTIR à fixation de réflectance totale atténuée (ATR).



La figure II.27. Spectroscopie Infrarouge munie d'un accessoire ATR à simple réflectance.

II.2.3.2. Principes du spectromètre ATR-FTIR

Un accessoire à réflexion totale atténuée fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau infrarouge totalement réfléchi de manière interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon (Voir la figure II.28). Un faisceau infrarouge est dirigé sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal et pénètre dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal. Cette onde évanescente ne dépasse que de quelques microns (0.5μ à 5μ) au-delà de la surface du cristal et dans l'échantillon. Par conséquent, il doit exister un bon contact entre l'échantillon et la surface du cristal. Dans les régions du spectre infrarouge où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente sera atténuée ou modifiée. L'énergie atténuée de chaque onde évanescente est renvoyée au faisceau IR, qui sort ensuite de l'extrémité opposée du cristal et est transmise au détecteur dans le spectromètre IR [24]. Le système génère ensuite un spectre infrarouge.



La figure II.28. Un système ATR à réflexion multiple [24]

II.2.3.3 Modes de vibration

L'interaction de la matière avec le rayonnement infrarouge (IR) permet de caractériser les énergies de vibration des molécules. Il existe deux modes de vibration (voir la figure II.29) :

- **les vibrations d'élongation (ou de valence) en anglais *stretching*** : il existe deux modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique notée ν_s et une asymétrique notée ν_{as} [25]
- **les vibrations de déformation en anglais *bending*** : il existe deux modes de vibrations de déformation : les déformations dans le plan et les déformations hors du plan des liaisons [25].

- Les déformations dans le plan sont caractérisées par la modification de l'angle de liaison liée à une rotation (en anglais rocking) notée ρ ou à un cisaillement (scissoring) noté δ .
- Les déformations hors du plan sont caractérisées par un balancement (wagging) noté ω et la torsion (twisting) noté τ .






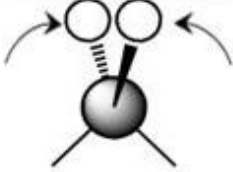
Vibration d'élongation (de valence)	
 <p>symétrique</p>	 <p>asymétrique</p>
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 <p>asymétrique (rotation plane)</p>	 <p>asymétrique (balancement)</p>
 <p>symétrique (cisaillement)</p>	 <p>symétrique (torsion)</p>

Figure II.29. Exemples des modes de vibration.

II.2.3.4. Dispositif et conditions de mesure :

Les mesures ont été effectuées au Centre de recherche agronomique wallon (CRA-W) (Belgique). Les mesures de réflectance totale atténuée dans l'infrarouge moyen (ATR / FTIR) à transformée de Fourier ont été acquises sur un spectromètre Bruker Vertex II-70 RAM II (Bruker Analytical, Madison, WI) équipé d'un accessoire ATR Golden Gate Diamond TM (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Les spectres ATR / FTIR [4000-600 cm^{-1}] ont été recueillis avec une résolution de 1 cm^{-1} par co-addition de 64 scans pour chaque spectre. Le logiciel OPUS 6.0 pour Windows a été utilisé pour la collecte de spectres.

Références

- [1] A. Haouzi, M. Kharroubi, H. Belarbi, S. Devautour-Vinot, F. Henn et J. C. Giuntini, «Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model» *Appl Clay Sci*, vol. 27, no 1-2, pp. 67-74, **2004**.
- [2] U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta et others, «A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 168, no 1-2, pp. 247-256, **2001**.
- [3] Soumaya Bouguerra Neji, Mahmoud Trabelsi, Mohamed Hédi Frikha, « Activation d'une argile smectique tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile », *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, , 11, 191-203, **2009**
- [4] Fen-Fen Wang, Jie Liu, Hao Li, Chung-ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong, « Conversion of cellulose to lactic acid catalyzed by erbium-exchanged montmorillonite K10 » *Green Chemistry*, 17, pp 2455-2463, **2015**
- [5] Davood Habibi , Omid Marvi, « Montmorillonite KSF clay as an efficient catalyst for the synthesis of 1,4-dioxo-3,4-dihydrophthalazine-2(1H)-carboxamides and -carbothioamides under solvent-free conditions using microwave irradiation », *Catalysis Communications* 8, 127–130, **2007**
- [6] Physical and Chemical data of source Clays, http://www.clays.org/sourceclays_data.html
- [7] A. Ahmed, Y. Chaker, E. H. Belarbi, O. Abbas, J. N. Chotard, H. B. Abassi, A. N. Van Nhien, M. El Hadri et S. Bresson, «XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1173, pp. 653-664, **2018**.
- [8] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa et S. Bresson, «Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, pp. 86-92, **2014**.
- [9] B. Haddad, T. Moumene, D. Villemin, J.-F. Lohier et E.-H. Belarbi, «Bis-methyl imidazolium methylidene bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, crystal structure, thermal and dielectric studies,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, no 3, pp. 797-801, **2016**.
- [10] P. Lours, Au cœur des matériaux cristallins, Transvalor-Presses des Mines, 2016.
- [11] C. D. Barton, «Clay minerals,» *In: Rattan Lal, comp., ed. Encyclopedia of Soil Science. New York, New York: Marcel Dekker: 187-192., 2002.*

- [12] K. S. W. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),» *Pure and applied chemistry*, vol. 57, no 4, pp. 603-619, **1985**.
- [13] M. D. Donohue et G. L. Aranovich, «Classification of Gibbs adsorption isotherms,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 76, pp. 137-152, **1998**.
- [14] S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser et P. M. Biesheuvel, «Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,» *Progress in Materials Science*, vol. 58, no 8, pp. 1388-1442, **2013**.
- [15] J. Brame et C. Griggs, «Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Standard Operating Procedure Series: SOP-C,» **2016**.
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers,» *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no 2, pp. 309-319, **1938**.
- [17] M. L. McKelvy, T. R. Britt, B. L. Davis, J. K. Gillie, L. A. Lentz, A. Leugers, R. A. Nyquist et C. L. Putzig, «Infrared spectroscopy,» *Analytical Chemistry*, vol. 68, no 12, pp. 93-160, **1996**.
- [18] H. Van Olphen et J. J. Fripiar, «Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals,» *Soil Science*, vol. 131, no 1, p. 62, **1981**.
- [19] J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods,» *Clays and clay minerals*, vol. 49, no 5, pp. 410-432, **2001**.
- [20] L. Rintoul, H. Panayiotou, S. Kokot, G. George, G. Cash, R. Frost, T. Bui et P. Fredericks, «Fourier transform infrared spectrometry: a versatile technique for real world samples,» *Analyst*, vol. 123, no 4, pp. 571-577, **1998**.
- [21] J. D. Russell et A. R. Fraser, «Infrared methods,» chez *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Springer, pp. 11-67, **1994**.
- [22] E. Knozinger, «PR Griffiths, JA de Haseth: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 83 aus der Reihe: Chemical Analysis—A Series of Monographs of Analytical Chemistry and Its Applications, John Wiley+ Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1986. 656 Seiten, Preis:\pounds 76.75.,» *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 90, no 12, pp. 1240-1241, **1986**.
- [23] M. F. Atitar, H. Belhadj, R. Dillert et D. W. Bahnemann, «The relevance of ATR-FTIR spectroscopy in semiconductor photocatalysis,» chez *Emerging Pollutants in the Environment-Current and Further Implications*, InTech, **2015**.
- [24] H. Yang et A. M. Mouazen, «Vis/near-and mid-infrared spectroscopy for predicting soil N and C at a farm scale,» chez *Infrared spectroscopy-life and biomedical sciences*, InTech, **2012**.

- [25] M. Pansu et J. Gautheyrou, Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods, Springer Science \& Business Media, **2007**.

Chapitre III :
Caractéristiques physico-chimiques des argiles

Sommaire du chapitre

III.1 Étude structurale : DRX pour les 3 argiles	58
III.2 Étude de la porosité des argiles : surface spécifique pour les 3 argiles.....	61
III.3 Études vibrationnelles en ATR/FTIR à température ambiante	63
III.3.1 Présentation générale des spectres pour K10, KSF et SWy-3.....	63
III.3.2 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 3800-2600 cm ⁻¹	65
III.3.3 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	67
III.3.4 Étude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1300-600 cm ⁻¹	68
Références.....	72

III.1. Étude structurale : DRX pour les 3 argiles

Des analyses DRX ont été effectuées sur les trois montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens avec la collaboration de Jean-Noël Chotard responsable des équipements DRX du laboratoire.

Afin de bien montré l'efficacité de la purification de nos échantillons, nous présentons sur la Figure III.1, les diffractogrammes de la montmorillonite KSF sans traitement (brut) et après purification. On remarque bien les améliorations sur le diagramme en diffraction : l'élimination de certains pics dus aux impuretés.

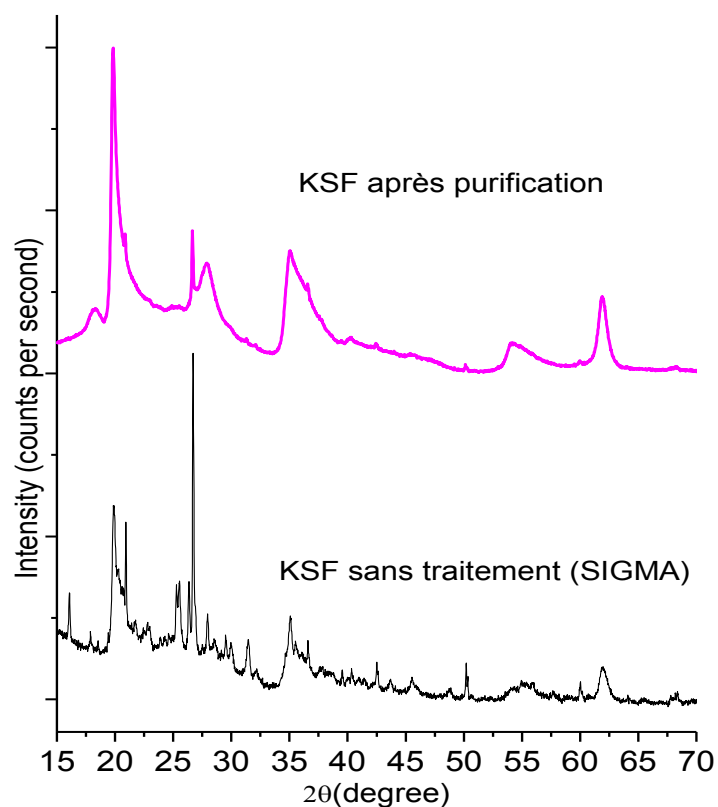


Figure III.1 : Diffractogrammes de KSF sans traitement et KSF purifié avec des angles larges, 15-70°

Nous présentons ici les diagrammes de diffraction des rayons X de K10, KSF et SWy-3 purifiés à grand angle (15–70°) sur la figure III.2.a et sur petit angle (6–10) sur la figure III.2.b.

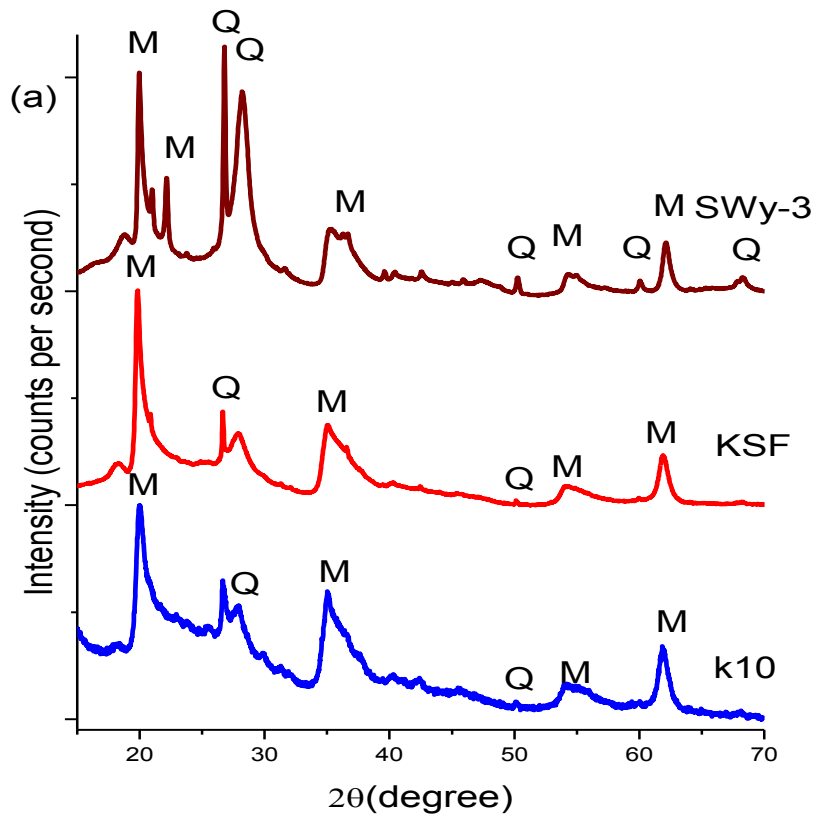


Figure III.2a : Diffractogrammes de K10, KSF et SWy-3 purifiés avec des angles larges, 15-70°.

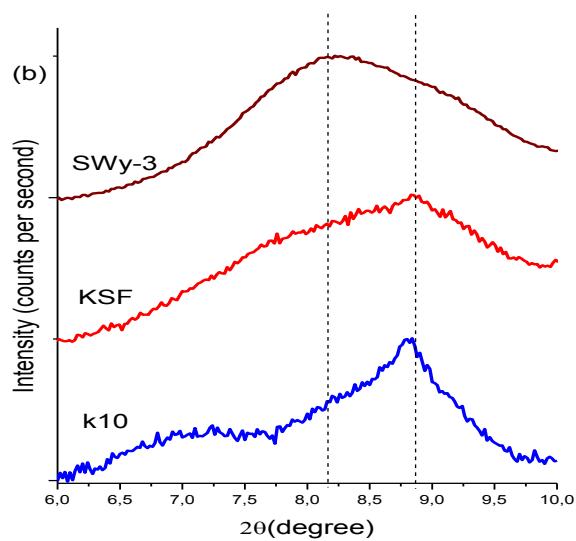


Figure III.2b : Diffractogrammes de K10, KSF et SWy-3 purifiés avec des angles faibles, 6-10°.

Comme le montre le tableau III.1, les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées ont des structures cristallines presque identiques. Nous avons observé des valeurs de pic très similaires entre les trois argiles, avec des différences ne dépassant pas 0.6°.

Cependant, nous avons noté une différence significative pour SWy-3 avec un pic à 22.15°. L'analyse du diagramme indique qu'elle est composée de Montmorillonite et de Quartz (SiO₂). Ce dernier élément est identifié comme une impureté majeure dans les échantillons. Parmi les trois argiles, on retrouve les mêmes pics correspondant à la montmorillonite avec de légers décalages sans pics intermédiaires parasites ce qui prouve que les échantillons sont propres.

Dans la figure III.2.b, on observe des pics caractéristiques des phyllosilicates à 8.15°, 7.83°, 8.08° correspondant respectivement aux distances réticulaires 11.74, 11.28, 10.95 Å pour K10, KSF et SWy-3. Cette distance est assignée à la distance basale d₀₀₁ de la Montmorillonite [1].

Dans la figure III.2.a, on observe des pics à 18.22° (4.86 Å), à 19.97° (4.44 Å), à 20.90° (4.25 Å), à 35.26° (2.54 Å), 54.22° (1.68 Å) et 61.85° (1.50 Å), avec des différences ne dépassant pas 0.6° entre les 3 argiles. Tous ces pics sont assignés à la montmorillonite [2-4].

Tableau III.1 : DRX de montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées .

K10		KSF		SWy-3		Signatures de référence (Structure cristalline)
2θ (deg)	d (Å)	2θ (deg)	d (Å)	2θ (deg)	d (Å)	
8.15*(sh)	11.74	7.83	11.28	8.04*(sh)	10.95	Montmorillonite
8.82	10.48	8.92	9.90	8.99	9.81	Montmorillonite
18.22	4.86	18.19	4.87	18.81	4.71	Montmorillonite
20.02	4.39	19.82	4.47	19.97	4.44	Montmorillonite
20.93*sh	4.26	20.87	4.25	20.99	4.23	Montmorillonite
***	***	***	***	22.15	4.01	Montmorillonite
26.66	3.34	26.66	3.33	26.79	3.33	Quartz
27.90	3.20	***	***	28.19	3.16	Quartz
35.02	2.56	35.26	2.54	35.19	2.55	Montmorillonite
50.18	1.82	50.14	1.82	50.30	1.81	Quartz
54.13	1.69	54.49	1.68	54.22	1.69	Montmorillonite
60.04	1.54	59.96	1.54	60.07	1.54	Quartz
61.85	1.50	61.92	1.50	62.11	1.49	Montmorillonite
***	***	***	***	68.35	1.37	Quartz

III.2. Etude de la porosité des argiles : surface spécifique pour les 3 argiles

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour K10, KSF et SWy-3 par la méthode BET sont illustrées sur les Figures III.3.a et III.3.b. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens avec la collaboration de Matthieu Courty responsable de l'équipement BET du laboratoire (pour les conditions expérimentales cf. Chapitre II, partie II.2.2).

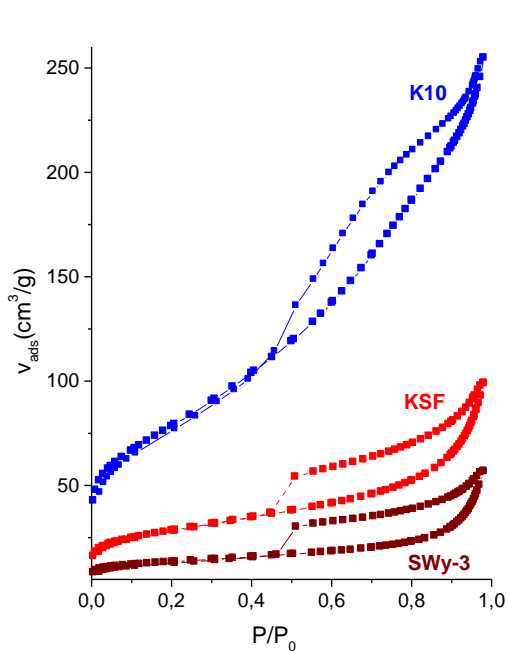


Figure III.3.a : Isothermes d'adsorption-désorption pour K10, KSF et SWy-3 MTs.

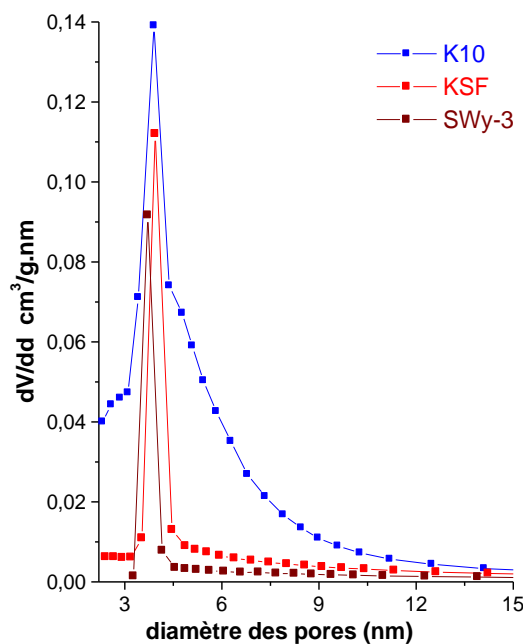


Figure III.3.b : Distribution de la taille de pores pour K10, KSF et SWy-3 MTs.

À partir de la Figure III 3.a, on remarque que pour les trois montmorillonites, les isothermes sont de type IV, avec une boucle d'hystérésis de type H4, selon la classification de l'IUPAC [5]. L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants poreux qui ont des tailles de pores compris entre 15 – 100 Å. D'autre part, la boucle d'hystérésis de type H4 est représentée pour des solides qui ont des distributions de petite taille de pores.

Les résultats obtenus par la méthode BET sur K10, KSF et SWy-3 sont présentés dans le tableau III.2. Les surfaces spécifiques sont respectivement de 280, 97.51, 44.73 m²/g pour K10, KSF et SWy-3, tandis que les volumes de pores sont de 0.139 cm³/g pour K10, 0.112 cm³/g pour KSF et 0.0916 cm³/g pour SWy-3.

Ainsi, on remarque que la montmorillonite K10 a une capacité d'adsorption bien supérieure que KSF ou SWy-3 : pratiquement le triple de capacité d'adsorption comparativement à KSF et le sextuple par rapport à SWy-3. Ces mesures sont en accord avec celles fournies dans la littérature : pour K10 sans traitement la société Aldrich affiche une surface spécifique entre 200 et 250 m²/g, S. Kawi *et al* estime à 197 m²/g la surface spécifique de leur montmorillonite K10 [2] ; pour KSF, la société Aldrich préconise une surface spécifique entre 20 et 40 m²/g alors que S.B. Neji *et al* mesure une surface spécifique pour leur montmorillonite KSF de 68,25 m²/g [4] ; et enfin « Physical and Chemical Data of Source Clays » estime la surface spécifique de SWy à 31,82 m²/g [6].

Tableau III.2 : Résultats obtenus par la méthode BET sur les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées (S_{BET} = surface spécifique BET et V = Les volumes de pores)

Montmorillonites	K10	KSF	SWy-3
S_{BET} (m ² /g)	280	97.51	44.73
V_{pores} (cm ³ /g)	0.394	0.153	0.088
d_{pores} (nm)	3.90	3.94	3.71

On peut alors mettre en parallèle la faible surface spécifique de la montmorillonite SWy-3 comparativement aux les montmorillonites K10 et KSF par le fait que SWy-3 comporte dans sa structure beaucoup plus de sodium Na (Pour K10, le pourcentage en poids de Na₂O est inférieur à 0.3 % alors que SWy-3 est voisin de 1.6 %). D'autre part, le traitement par l'acide sulfurique de la montmorillonite a pour conséquence le remplacement des cations structuraux de l'argile (Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺) par des protons H⁺ qui va s'accompagner d'une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile. C'est ce phénomène qui semble être la cause d'une meilleure adsorption pour la montmorillonite K10 comparativement à KSF et SWy-3.

Comme on peut l'observer sur la figure III. 3. b, la distribution de la taille des pores a une forme gaussienne, et le diamètre de pores semble peu varié entre les trois montmorillonites de 3.90, 3.94 et 3,71 nm pour K10, KSF et SWy-3.

En conclusion, les traitements par acide sulfurique utilisé pour la réalisation des montmorillonites K10 et KSF à des concentrations différentes montrent à partir de la mesure de la surface spécifique par BET que l'adsorption sur la surface de l'argile est trois fois plus importante entre le K10 et le KSF (280 m²/g pour K10 contre environ 98 m²/g) et six fois plus importante entre K10 et SWy-3 (280 m²/g pour K10 contre environ 45 m²/g) et enfin deux fois plus importante entre KSF et SWy-3 (98 m²/g pour K10 contre environ 45 m²/g). Il semblerait

également que l'aspect anionique de la montmorillonite SWy-3 qui s'accompagne d'un taux élevé de sodium Na soit un frein à cette adsorption sur sa surface.

III.3. Études vibrationnelles en ATR/FTIR à température ambiante

III.3.1. Présentation générale des spectres pour K10, KSF et SWy-3

Les spectres FTIR / ATR [4000-500 cm^{-1}] des trois montmorillonites purifiées K10, KSF et SWy-3 sont illustrés à Figure III.4. Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, nous avons choisi de normaliser les spectres sur le pic le plus intense à 1000 cm^{-1} . Les assignations des modes observés dans cette région spectrale sont énumérées dans le tableau III.3. Toutes les valeurs pour lesquelles il n'y a pas une * sont des valeurs pointées prises sur le maximum du pic. Celles marquées par * sont des valeurs ajustées. Les valeurs d'ajustement de courbe et de fréquence ajustée marquées * ont été effectuées conformément à Bresson *et al.* [7].

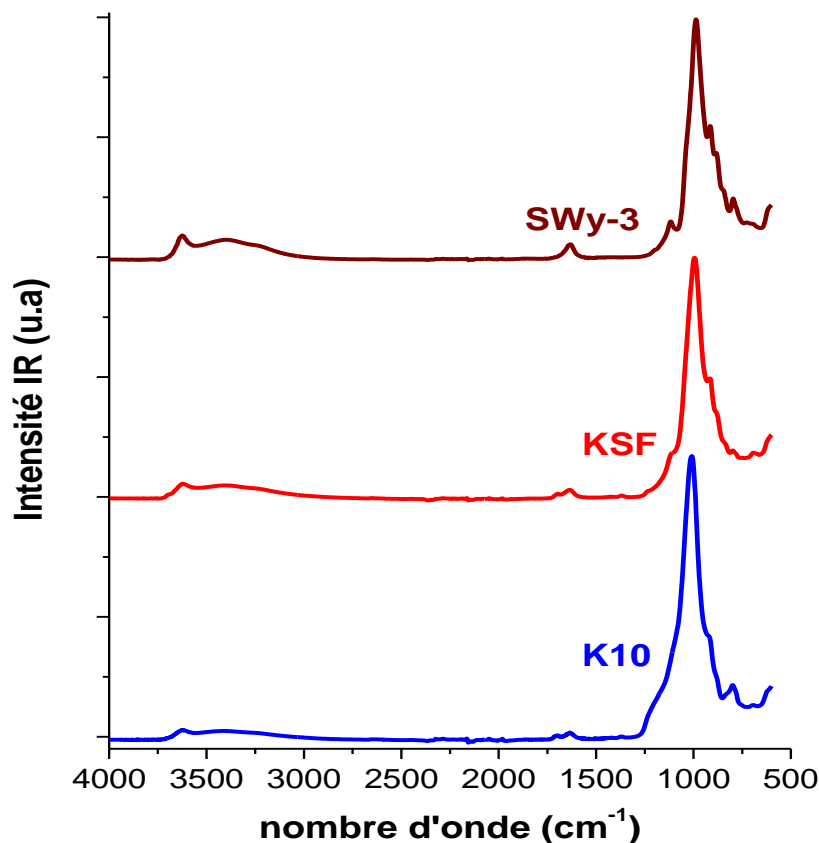


Figure III.4 : Spectres ATR/FTIR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 purifiées dans le domaine spectral 4000-500 cm^{-1} .

Pour les trois montmorillonites différentes, le pic à 1000 cm^{-1} a l'intensité la plus élevée. Tous les échantillons présentent des spectres similaires avec des caractéristiques spécifiques, à savoir

des intensités relatives et des positions de bande IR, comme décrit ci-dessous. De petits changements dans les positions des bandes ont été observés, en particulier pour la montmorillonite SWy-3 (voir le tableau III.3).

Tableau III.3. : Assignations des bande FTIR/ATR de K10, KSF et SWy-3 MTs. (*w = weak; vw = Very weak; m = medium, s = strong; vs = Very strong; * = value of fit; *(sh) = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; s = symmetric; as = antisymmetric; oop = out-of-plane def).*

K10	KSF	SWy-3	Assignment
Zone 4000-2500 cm⁻¹			
3622 (w)	3626(w)	3620 (m)	ν(OH)vibrations of hydroxyl
3416 (w)	3405(w)	3400 (m)	ν(OH) of water
3236*(sh)	3231*(sh)	3231*(sh)	ν(OH) of water
Zone 1800-1300 cm⁻¹			
***	***	1735 (vw)	δ(H-O-H)
1714*(sh)	1713*(sh)	1716*(sh)	δ(H-O-H)
1699 (vw)	1698 (vw)	1697 (vw)	δ(H-O-H)
1650*(sh)	1660*(sh)	1650*(sh)	δ (OH) of water
1630 (w)	1632(w)	1628 (w)	δ (OH) of water
1424 (vw)	1424 (vw)	***	δ (O-H) vibration
1370 (vw)	1369 (vw)	***	δ (O-H) vibration
Zone 1300-600 cm⁻¹			
1209*(sh)	1198*(sh)	***	δ (O-H) ip vibration
1171*(sh)	***	1170*(sh)	ν(Si-O) dans le plan
1106*(sh)	1118 (m)	1118 (m)	ν(Si-O) dans le plan
1035*(sh)	1034*(sh)	1037*(sh)	ν(Si-O) hors plan
1005 (vs)	993 (vs)	988* (vs)	ν(Si-O) dans le plan
915 (m)	911 (m)	913 (m)	δ(Al-Al-OH)
881*(sh)	879 (m)	880 (m)	δ(AlFeOH)
831*(sh)	838*(sh)	844 (m)	δ(AlMgOH)
798 (m)	795 (m)	798 (m)	ν(Si-O)
***	***	785 (sh)	ν(Si-O)
693*(vw)	690*(w)	704* (vw)	ν(Si-O)
605 (m)	605 (m)	605 (m)	δ(Al-O), δ(Si-O) out of plane

Afin de faciliter l'exploitation des résultats, nous présentons l'étude en spectroscopie IR de nos échantillons suivant 3 régions spectrales distinctes :

- La région 3800-2600 cm⁻¹ (région d'étirement O-H).
- La région 1800-1300 cm⁻¹ (région des déformations des O-H)
- La région 1300-600 cm⁻¹ (région des déformations AlAlOH, AlFeOH et AlMgOH et des étirements Si-O)

III.3.2. Etude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 3800-2600 cm^{-1}

Dans cette région spectrale caractérisée par les modes d'étirement O-H (figures III.5), tous les spectres ont été normalisés sur le pic à 3620 cm^{-1} . Trois modes vibrationnelles semblent plus ou bien définis : un pic à 3620 cm^{-1} , assigné au mode d'étirement O-H des groupes hydroxyles internes liés aux cations octaédriques et deux autres pics à 3405 et 3230 cm^{-1} correspondant au mode d'étirement O-H de l'eau [8-13].

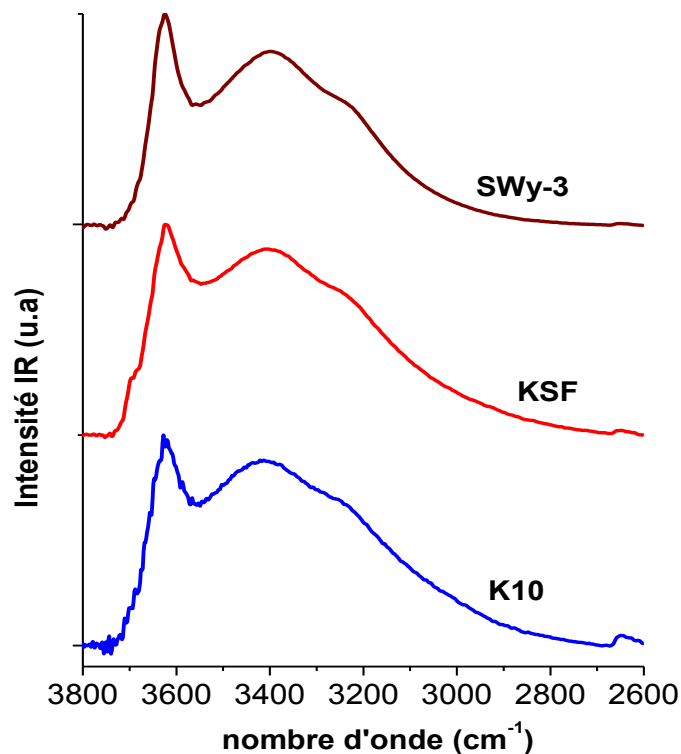


Figure III.5 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées dans le domaine spectral 3800-2600 cm^{-1}

L'allure des spectres semble également être identique entre les trois montmorillonites avec des valeurs de nombre d'onde qui varient légèrement. Néanmoins, on observe de petites différences d'intensité entre les trois pics entre les argiles.

Le Tableau III.4 présente les trois rapports d'intensité différents entre les trois composantes de l'argile observées définies par $I_{3405}/I_{3620} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles})$, $I_{3235}/I_{3620} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles})$ et $I_{3405}/I_{3235} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau})$.

Tableau III.4 : Rapports d'intensité de plusieurs modes vibrationnels pour K10, KSF et SWy-3 purifiés dans la région spectrale 4000-1600 cm^{-1} .

Clays	I_{3405}/I_{3620}	I_{3235}/I_{3620}	$(I_{3405} + I_{3235}) / I_{3620}$	I_{3405}/I_{3235}
K10	0.88± 0.02	0.67± 0.02	1.55± 0.02	1.31± 0.02
KSF	0.88± 0.02	0.67± 0.02	1.55± 0.02	1.31± 0.02
SWy-3	0.83± 0.02	0.57± 0.02	1.40± 0.02	1.46± 0.02

Nous notons dans ce tableau que les K10 et KSF purifiés ont des rapports d'intensité similaires, tandis que le SWy-3 purifié se distingue par des valeurs plus différentes de rapports d'intensités. Les deux types d'étirement O-H pour l'eau étudiés ont des réponses vibrationnelles différentes à une excitation électromagnétique extérieure car elles sont liées à des positions d'eau différentes dans la structure des argiles : $\nu(O-H)$ de l'eau correspondrait plus à la réponse de molécules d'eau situées à la surface extérieure de l'argile alors que $\nu(O-H)$ groupements hydroxyles serait plus assignée à des molécules d'eau placées entre les feuillets avec les cations échangeables. Ainsi, on peut noter une différence importante dans le rapport entre les intensités pour K10 et KSF entre I_{3405}/I_{3620} (0.88 valeur) et I_{3235}/I_{3620} (0.67 valeur) alors qu'ils sont affectés au même mode vibrationnel. Ceci semble indiquer qu'il existe sur la surface externe de ces argiles deux répartitions différentes des molécules d'eau. D'autre part, si on regarde la contribution des modes vibrationnels liés aux molécules d'eau à la surface externe ($I_{3405} + I_{3235}$) par rapport à celle du mode vibrationnel des molécules d'eau emprisonnées entre les feuillets (I_{3620}), on remarque pour K10 et KSF le rapport entre ces deux contributions est le même à 1.55, mais qu'il reste plus élevé que celui obtenu pour l'argile SWy-3 (1.40). On peut également remarquer que le taux des rapports d'intensité I_{3405}/I_{3620} et I_{3235}/I_{3620} est plus faible entre les montmorillonites K10 et KSF comparativement à SWy-3, ce qui semble indiquer que l'apport du cation Na^+ pour SWy-3 a pour conséquence de mieux retenir les molécules d'eau entre les feuillets de l'argile. Aussi, par l'étude des rapports d'intensité des 3 modes principaux identifiés dans cette région spectrale, on ne distingue pas de comportement différent entre K10 et KSF malgré un traitement en acide sulfurique différent. Cependant, ce traitement a bien un impact sur la capacité de ces deux argiles à capter sur leurs surfaces externes des molécules d'eau comparativement à l'argile SWy-3 qui n'a pas subi ce traitement acide. Par contre, l'argile SWy-3 semble favoriser sa capacité à attirer des molécules d'eau entre les feuillets par l'apport du cation Na^+ , par rapport à K10 et KSF.

III.3.3. Etude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1800-1300 cm^{-1}

Dans cette région spectrale caractérisée par des modes de déformation OH des molécules d'eau (Figure III.6). Nous observons de réelles différences vibrationnelles entre SWy-3 MT et les deux autres. Le spectre a été normalisé sur le mode à 1630 cm^{-1} . Les pics à 1424 et 1370 cm^{-1} affectés à la vibration de déformation de (OH) dans le plan sont présents pour K10 et KSF mais pas pour SWy-3 alors que les pics à 1714, 1700 et 1630 cm^{-1} également affectés au mode $\delta(\text{OH})$ apparaissent pour tous les échantillons [14]. Dans le tableau III.5, on présente le rapport d'intensité $k = I_{1700}/I_{1630} = I(\delta(\text{O-H}))/ I(\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau})$ selon les échantillons. Nous remarquons deux phénomènes : ce rapport d'intensité n'est pas égal à 1, ce qui permet de conclure que l'intensité de ces deux pics ne résulte pas des mêmes molécules d'eau et que le nombre important de cations Na^+ dans la structure de SWy-3 modifie le comportement vibratoire des molécules d'eau au niveau du mode de flexion OH ($k = 0.62$ pour K10 et KSF mais 0.32 pour SWy- 3).

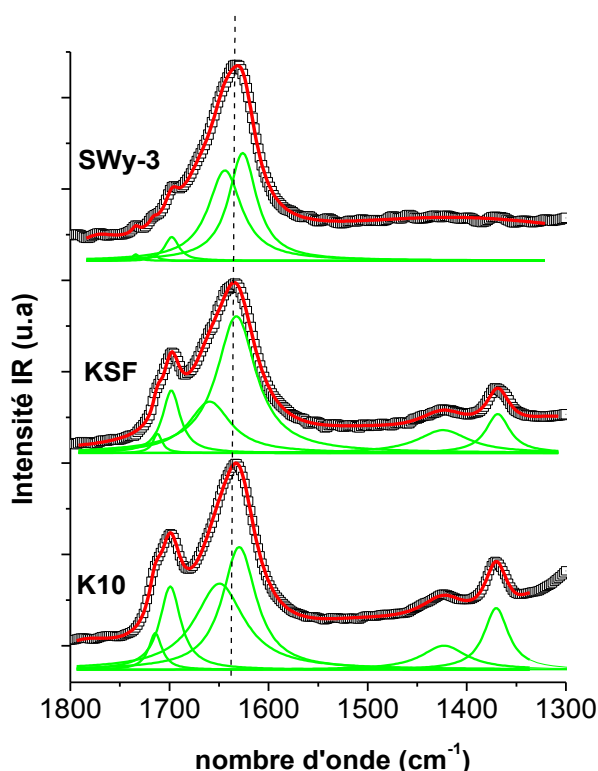


Figure III.6 : Spectres ATR/FTIR des argiles K10, KSF et SWy-3 purifiées dans la région spectrale 1800 – 1300 cm^{-1} . Les courbes vertes correspondent à l'ajustement des modes vibrationnels existant dans cette région spectrale par des fonctions Lorentziennes. La courbe rouge correspond à l'ajustement global : on remarque que cette courbe épouse très bien la courbe expérimentale en noire.

III.3.4. Etude des spectres pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 dans la région spectrale 1300-600 cm^{-1}

Dans cette région spectrale caractérisée par les nombreux modes (Figure III.7), nous observons de réelles différences vibratoires entre tous les échantillons. Le spectre a été normalisé sur le pic à 1000 cm^{-1} . Les spectres ATR / FTIR dans cette région spectrale sont ajustés par les fonctions d'ajustement de Lorentziennes afin de mieux comprendre la contribution de chaque mode par rapport à la réponse totale de l'échantillon. La méthode d'ajustement est celle décrite par S. Bresson [7].

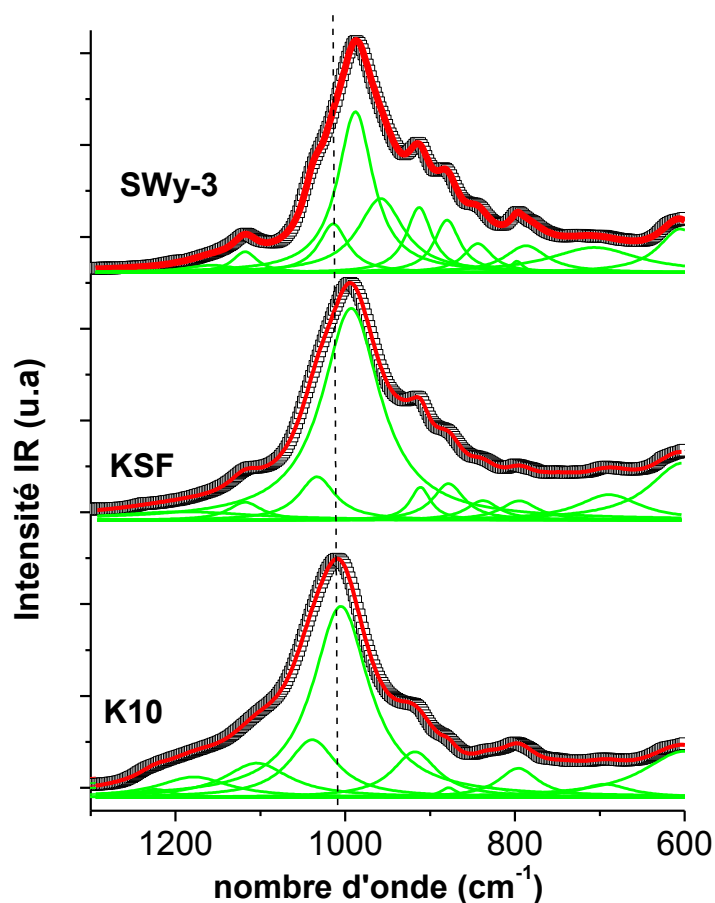


Figure III.7 : Spectres ATR/IFTR des argiles K10, KSF et SWy-3 purifiées dans le domaine spectral 1300-600 cm^{-1} . Les courbes vertes correspondent à l'ajustement des modes vibrationnels existant dans cette région spectrale par des fonctions Lorentziennes. La courbe rouge correspond à l'ajustement global : on remarque que cette courbe épouse très bien la courbe expérimentale en noire.

Pour les montmorillonites K10 et SWy-3, nous avons dénombré 11 composants alors que pour KSF Mt, nous avons observé 10 composants. 7 pics sont affectés au mode d'étirement de la silice Si-O : 1171, 1118, 1035, 1000, 798, 785 et 700 cm^{-1} . Les déformations AlAlOH, AlFeOH et AlMgOH correspondent respectivement à des pics à 915, 880 et près de 840 cm^{-1} [8-10,15,16]. Le pic situé à 605 cm^{-1} est simultanément affecté à la déformation hors plan d'Al-O et de Si-O. Le dernier pic à 1210 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{O-H})$ dans le plan [9,10,14].

On peut noter également une variation importante du nombre d'onde entre les argiles pour le pic le plus intense à 1000 cm^{-1} :

- 1005 cm^{-1} pour K10,
- 993 cm^{-1} pour KSF
- 988 cm^{-1} pour SWy-3

On observe donc un écart d'environ 15 cm^{-1} . Ce mode à 1000 cm^{-1} attribué à l'étirement Si-O dans le plan est très sensible à son environnement proche lié à la composition structurale de l'argile et peut servir de témoin du type d'argile [17-19]. En effet, C.T. Johnston *et al* ont montré qu'entre deux échantillons d'une même argile de SWy-1 en suspension aqueuse et l'autre dans un air sec, le nombre d'onde du mode d'étirement Si-O était abaissé de 3 cm^{-1} . L'évolution que nous observons ici pour nos échantillons trouverait donc sa source dans la capacité à nos argiles de capter des molécules d'eau. Ce décalage en nombre d'onde est donc à mettre en parallèle avec la surface spécifique mesurée dans le chapitre III partie 2 : 280 m^2/g pour K10, 98 m^2/g pour KSF et 45 m^2/g pour SWy-3. On peut alors calculer un écart relatif pour la surface spécifique entre K10 et KSF de 65%, entre K10 et SWy-3 de 84% et entre KSF et SWy-3 de 54%. En ce qui concerne le décalage en nombre d'onde pour le pic à 1000 cm^{-1} , on aura comme écart relatif : entre K10 et KSF 12%, entre K10 et SWy-3 17% et entre KSF et SWy-3 0,5%. On remarque donc que l'évolution de ces deux écarts relatifs (surface spécifique et décalage en nombre d'onde) sont les mêmes avec une sensibilité beaucoup plus accrue pour la mesure de la surface spécifique. Ainsi, le mode vibrationnel d'étirement Si-O à 1000 cm^{-1} est un témoin privilégié de la capacité de l'argile à absorber des molécules d'eau.

Nous avons observé également de petites différences d'intensité entre les quatre pics à 1035, 1000, 915 et 880 cm^{-1} par rapport aux argiles étudiées. Dans le tableau III.5, nous présentons quatre rapports d'intensité $\eta_1 = I_{1035}/I_{1000} = I(\text{v}(\text{Si-O}) \text{ hors plan})/I(\text{v}(\text{Si-O}) \text{ dans le plan})$, $\eta_2 = I_{915}/I_{1000} = I(\text{v}(\text{AlAlOH}))/I(\text{v}(\text{Si-O}) \text{ dans le plan})$, $\eta_3 = I_{880}/I_{1000} = I(\delta(\text{AlFeOH}))/I(\text{v}(\text{Si-O}) \text{ dans le plan})$ et $\eta_4 = I_{840}/I_{1000} = I(\text{v}(\text{AlMgOH}))/I(\text{v}(\text{Si-O}) \text{ dans le plan})$ selon les échantillons. Yan *et*

al. et Johnston *et al* ont montré que les positions et les intensités relatives du mode d'étirement Si-O hors plan sont influencées par la teneur en eau [18,19]. Ce couplage entre la présence des molécules d'eau placées sur la surface externe dans la structure de l'argile et une intensité importante du pic à 1035 cm⁻¹ être respecté en ce qui concerne les variations du rapport d'intensité η_1 : η_1 passe de 0.81 pour K10 à 0.52 for SWy-3. Ainsi, il semblerait que les variations d'intensité de pic à 1035 cm⁻¹ assigné $\nu(\text{Si-O})$ hors plan soient plus sensibles aux molécules d'eau placées à la surface externe de la structure de l'argile alors que les variations d'intensité de pic à 1000 cm⁻¹ assigné $\nu(\text{Si-O})$ dans le plan soient plus liées aux molécules d'eau plan dans les bandes interfaciales. On remarque également que les rapports d'intensité η_2 , η_3 et η_4 augmentent en fonction du type d'argile (K10, KSF et SWy-3). Pour ces trois ratios d'intensité et pour un même échantillon, $\eta_3 = I(\delta(\text{AlFeOH}))/I(\nu(\text{Si-O}))$ est le plus faible. Il semblerait que la différence de poids moléculaire entre Al, Fe et Mg ait un impact sur ces valeurs (Fe ayant le poids moléculaire le plus lourd).

Tableau III.5 : Rapports d'intensité de plusieurs modes vibrationnels pour K10, KSF et SWy-3 purifiés dans la région spectrale 1800-600 cm⁻¹.

Clays	I ₁₇₀₀ /I ₁₆₃₀	I ₁₀₃₅ /I ₁₀₀₀	I ₉₁₅ /I ₁₀₀₀	I ₈₈₀ /I ₁₀₀₀	I ₈₄₀ /I ₁₀₀₀
K10	0.62± 0.02	0.81± 0.02	0.37± 0.02	0.22± 0.02	0.21± 0.02
KSF	0.62± 0.02	0.66± 0.02	0.50± 0.02	0.37± 0.02	0.41± 0.02
SWy-3	0.32± 0.02	0.52± 0.02	0.56± 0.02	0.46± 0.02	0.50± 0.02

Au final, l'étude en ATR/FTIR de nos trois argiles a mis en évidence des modes vibrationnels particuliers qui sont des témoins directs de l'adsorption de l'eau dans la structure argileuse avec pour certains une distinction des molécules d'eau suivant le site : soit à la surface externe de la structure soit entre les feuillets :

- Le mode à 3620 cm⁻¹, assigné au mode d'étirement O-H des groupes hydroxyles internes liés aux cations octaédriques dans la bande interfaciale
- Les modes à 3405 et 3230 cm⁻¹ correspondant au mode d'étirement O-H des molécules d'eau situées sur la surface externe
- Les modes à 1700 et 1630 cm⁻¹ liés aux déformations O-H
- Le mode à 1035 cm⁻¹ assigné aux étirements de valence de Si-O hors plan lié aux molécules d'eau placées sur la surface externe

- Le mode à 1000 cm^{-1} assigné aux étirements de valence de Si-O dans le plan lié aux molécules d'eau placées entre les feuillets.

Tous ces modes pourront également s'avérer être des témoins importants de la modification des argiles par des liquides ioniques.

Références

- [1] S.Maiti, A.Pramanik, S. Chattopadhyay, G. De, S. Mahanty, "Electrochemical energy storage in montmorillonite K10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte". *Journal of colloid and interface science*, 464, 73-82. **2016**
- [2] S. Kawi, Y.Z. Yao, « Silica bonded K10 montmorillonite (SBM): a high surface area catalytic clay material », *Microporous and Mesoporous Materials* 28, 25–34, **1999**
- [3] F. Bergaya ; Raluca Pleșa Chicinaș, H. Bedeleian, R. Stefan, A. Maicaneanu. "Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions". *Journal of Molecular Structure*, 1154, 187-195, **2018**
- [4] Soumaya Bouguerra Neji, Mahmoud Trabelsi, Mohamed Hédi Frikha, « Activation d'une argile smectique tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile », *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, , 11, 191-203, **2009**
- [5] M. D. Donohue, G. L. Aranovich, "Classification of Gibbs adsorption isotherms" *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 137-152, **1998**
- [6] Physical and Chemical data of source Clays, http://www.clays.org/sourceclays_data.html
- [7] S.Bresson, M. El Marssi, B. Khelifa, "Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides". *Chemistry and physics of lipids*, 134(2), 119-129, **2005**
- [8] W.Gates, J. T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya, "*Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*" (Vol. 8). Elsevier. **2017**
- [9] J. F.Madejova, "FTIR techniques in clay mineral studies." *Vibrational spectroscopy*, 31(1), 1-10, **2003**
- [10] J. Madejova, P. Komadel, "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods". *Clays and clay minerals*, 49(5), 410-432, **2001**
- [11] Raluca Pleșa Chicinaș, H. Bedeleian, R. Stefan, A. Maicaneanu, "Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions." *Journal of Molecular Structure*, 1154, 187-195, **2018**.
- [12] M. Klinkenberg, R. Dohrmann, S. Kaufhold, H. Stanjek, "A new method for identifying Wyoming bentonite by ATR-FTIR", *Applied Clay Science* 33, 195–206 (**2006**).
- [13] Z. P. Tomić, Z. P. A. D. Tomić, S. Antić-Mladenović, V. Poharc-Logar et P. Makreski, «NIR and MIR spectroscopic characteristics of hydrophilic and hydrophobic bentonite treated with sulphuric acid,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 58, pp. 95-103, **2012**.
- [14] G. Socrates,. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, **2004**.
- [15] Y. Ma, J. Zhu, H. He, P. Yuan, W. Shen et D. Liu, «Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 76, no 2, pp. 122-129, **2010**.

- [16] Y. Liu, G. Wu, H. Fu, Z. Jiang, S. Chen et M. Sha, «Immobilization and melting point depression of imidazolium ionic liquids on the surface of nano-SiO_x particles,» *Dalton Transactions*, vol. 39, no 13, pp. 3190-3194, **2010**.
- [17] Qingze Chen, Runliang Zhu, Lingya Ma, Qing Zhou, Jianxi Zhu, Hongping He, « Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite », *Applied Clay Science* 135, 129–135, **2017**.
- [18] C. T. Johnston, G. S. Premachandra, "Polarized ATR-FTIR study of smectite in aqueous suspension". *Langmuir*, 17(12), 3712-3718, **2001**.
- [19] L. Yan, J. W. Stucki, "Effects of Structural Fe Oxidation State on the Coupling of Interlayer Water and Structural Si- O Stretching Vibrations in Montmorillonite". *Langmuir*, 15(13), 4648-4657, **1999**.

**Chapitre IV :
Études vibrationnelles des nouveaux liquides
ioniques étudiés**

Sommaire du chapitre

IV.1 Études des liquides ioniques avec l'anion I⁻ en ATR/FTIR : comparaison entre les liquides ioniques monocationique [EMIM⁺][I⁻] et dicationique [M(CH₂)IM₂⁺] [2I⁻] à la température ambiante	74
IV.1.1 Présentation globale	74
IV.1.2 Étude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm ⁻¹	76
IV.1.3 Étude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm ⁻¹	77
IV.1.4 Étude dans la région spectrale 1300 - 600 cm ⁻¹	79
IV.1.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique.....	80
IV.2 Études des liquides ioniques avec l'anion NTf₂⁻ en ATR/FTIR : comparaison entre les liquides ioniques monocationique [EMIM⁺][NTf₂⁻] et dicationique [M(CH₂)IM₂⁺] [2NTf₂⁻] à la température ambiante	81
IV.2.1 Présentation globale	81
IV.2.2 Étude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm ⁻¹	83
IV.2.3 Étude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm ⁻¹	84
IV.2.4 Étude dans la région spectrale 1300 - 600 cm ⁻¹	85
IV.2.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique.....	87
IV.3 Comparaison des réponses vibrationnelles de ces liquides ioniques en fonction de l'anion	88
Références	94

Dans cette partie, on propose une étude comparative par spectroscopie vibrationnelle ATR / FTIR entre quatre liquides ioniques à base d'imidazolium, deux sont des monocationiques ($[EMIM^+][I^-]$ et $[EMIM^+][NTf_2^-]$) et deux sont des liquides ioniques dicationiques ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ et $[M(CH_2)IM_2^+][2NTf_2^-]$) que nous avons synthétisés et caractérisés. Dans cette partie, nous étudions :

- L'influence du nombre de cycle sur les propriétés vibrationnelles des liquides ioniques : passage de monocationique à dicationique
- L'influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des différents liquides ioniques mono et dicationiques : I^- ou NTf_2^- .

IV.1. Etudes des liquides ioniques avec l'anion I^- en ATR/FTIR : comparaison entre les liquides ioniques monocationique $[EMIM^+][I^-]$ et dicationique $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ à la température ambiante

IV.1.1 Présentation globale

Sur la figure IV.1, la structure des deux liquides ioniques étudiés est rappelée.

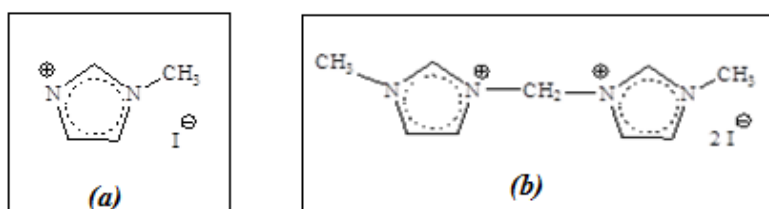


Figure IV.1. : Formules développées de (a) $[EMIM^+][I^-]$ et (b) $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$

Sur la figure IV.2, nous présentons le spectre ATR / FTIR de $[EMIM^+][I^-]$ monocationique et de $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ dicationique dans la région spectrale $3800-600\text{ cm}^{-1}$. On peut noter que la région spectrale la plus intense correspond dans les deux cas à la région spectrale $1200-600\text{ cm}^{-1}$. Le tableau IV.1 présente les bandes ATR / FTIR et leurs assignations. À partir de ce tableau, nous comptons 45 pics pour le monocationique et 55 pics pour le dicationique. Le spectre du liquide ionique dicationique contient plus de pics dans les plages spectrales de $3200-3000$ et $1700-1300\text{ cm}^{-1}$. Parmi tous pics, un correspond à la signature de l'anion I^- : c'est le pic à 780 cm^{-1} .

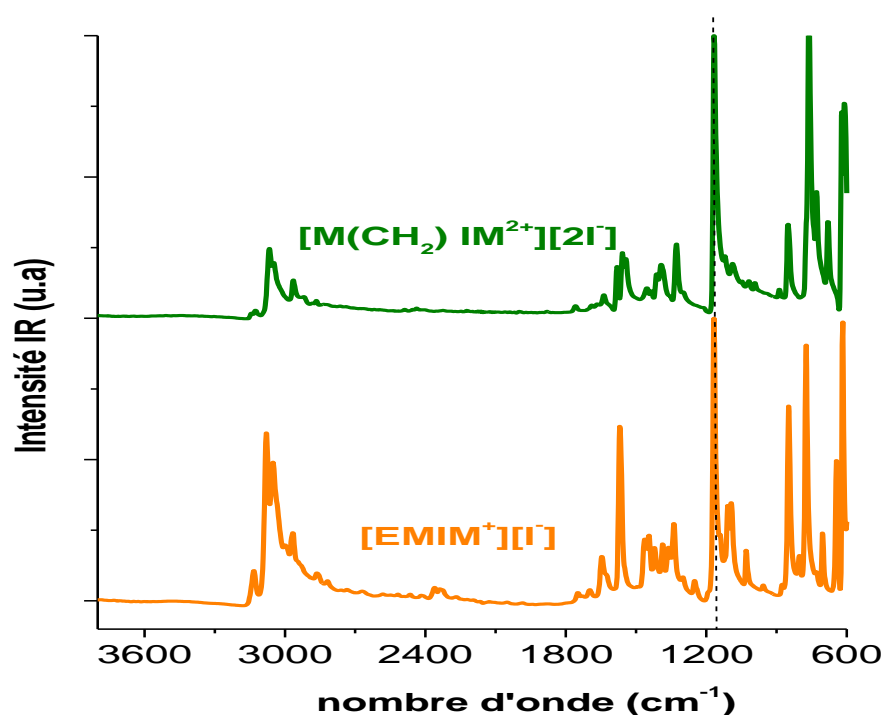


Figure IV.2. : Le spectre ATR/IFTR de $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ et $[EMIM^+][I^-]$ Ils dans le domaine spectral $3700-600\text{ cm}^{-1}$

Tableau IV.1. Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour $[EMIM^+][I^-]$ et $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ Ils (Lettre avant le groupe caractéristique, représente le type de vibration: ν : stretching, δ : bending, τ : twisting, ρ : rocking, ω : wagging. Les lettres indiquent les intensités relatives des bandes observées; vw: very weak, w: weak, m: medium, ms: medium strong, s: strong, vs: very strong, sh: shoulder). (ip: in phase, op: out of phase, s: symmetric, as: asymmetric)).

$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$	Assignment
Zone 4000-2500 cm^{-1}		
3133 (vw)	3144 (vw)+3126 (vw)	$\nu(\text{N-H})$
3078*(sh)	***	$\nu(\text{N-H})$
3052 (w)	3066 (m)+3049 (w)	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$
3032*(sh)	3044*(sh)+3030*(sh)	$\nu(\text{C-H})$
2995 (w)	2994*(sh)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2967 (w)	2964 (w)	$\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH}),$
2938 (vw)	2931*(sh)+2917 (vw)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2898*(sh)	2883 (vw)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2859	2866	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
***	2820	$\nu_s(\text{CH}_2)$
Zone 1800-1300 cm^{-1}		
1750 (vw)	1757 (vw)	Overtone $\nu(\text{C}=\text{C-H})$
***	1736+1703*(sh)(vw)	Overtone $\nu(\text{C}=\text{C-H})$
1698 (vw)	1685(vw)+1668(vw)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{N}=\text{C}-\text{N}),$
1647 (w)	1637 (vw)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{N}=\text{C}-\text{N}),$
1625 (vw)	1617+1606*(sh)(vw)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{N}=\text{C}-\text{N}),$
1569 (m)	1581 (vw)	$\nu_{as}(\text{CH}_2(\text{N})), \nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$

1546*(sh)(vw)	1558 (vw) + 1543 (w)	ν (N=C)
1520 (vw)	1525 *(sh) (vw)	ν (C=N)
1463 (w) +1445 (w)	1454 (vw)	δ (CH ₂), δ_{as} (CCH HCH)
1421 (w)	1435 (vw) + 1412 (w)	CH ₂ (N), ν (CH ₃ (N)CN)
1386 (w)	1392 (w)+1382*(sh)	CH ₂ (N), ν (CH ₃ (N)CN)
1361 +1338(w)	1350 (w)+1326(m)	CH ₂ (N), ν (CH ₃ (N)CN)
Zone 1300-600 cm ⁻¹		
1299 (vw)+1293*(sh)	1292* (vw)	δ (C-H)
1250 (vw) + 1235*(sh)	1232 (vw)	δ (C-H)
1166(s)+1159*(sh)	1164(s) +1156*(sh)(s)	Ring ν_{as} (CH ₂ (N), ν (CH ₃ (N)CN)
1140 (w)	1133*(sh) (m)	ρ (CH ₃)
1109 (w)	1119 (vw)	ν (C-C)
1095*(sh)+1092 (w)	1088 (vw)	ν (C-C)
1030 (w) + 1023*(sh)	***	ν CH ₃ N), ν (CH ₂ N)
***	1017*(sh)	ν (C-C)
957 (vw)	993 (vw)	ν (C-C)
877(w)	889 (w)	ρ (CH ₂)
850* (m)+845*(m)	852*(w) + 845*(w)	ω (CH ₂)
802 (w)	792*(sh)	NC(H)N bend, CCH bend
775(s)	774*(sh) +760 (s)	δ (HCCH), Ring HCCH asym
735*(sh)	741*(sh)	CH ₃ (N), CH ₂ (N) bend
702(w)	728 (m)	anion interaction
***	680 (w)	ω (C-H) + ω (N-H)
658 *(sh)	653 (vw)	ω (N-H), ν (CH ₃ (N)CN)
644 (m)+ 617 (s)	621 (m)+607 (s)	ω (N-H), ν (CH ₃ (N)CN)

IV.1.2 Etude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm⁻¹

Dans cette région spectrale, nous observons des modes assignés aux modes de valence des C-H et N-H [1-3]. Dans la figure IV.3, on remarque que le spectre obtenu du liquide ionique dicationique contient plus de pics que celui du monocationique et que les deux spectres sont dominés par les vibrations des N-H et =C-H du cycle (région spectrale 3200 – 3000 cm⁻¹).

C'est dans la région spectrale des modes de valence N-H que se fait le plus sentir le passage d'un cycle d'imidazolium à deux cycles. En effet, on note un dédoublement de pics : Le pic à 3133 cm⁻¹ pour le cation [EMIM⁺] se divise en deux pour donner naissance à deux pics 3144 et 3126 cm⁻¹ pour le cation [M(CH₂) IM²⁺]. Nous notons le même phénomène pour le pic à 3052 cm⁻¹ qui se transforme en deux pics à 3066 et 3049 cm⁻¹ pour le cation [M (CH₂) IM²⁺], attribuée aux modes de valence de CH₂(N) et pour CH₃(N) CN dans le cycle de l'imidazolium [4]. La différence de comportement entre mono et dicationic peut s'expliquer par l'enrichissement dans la structure de groupement N-H.

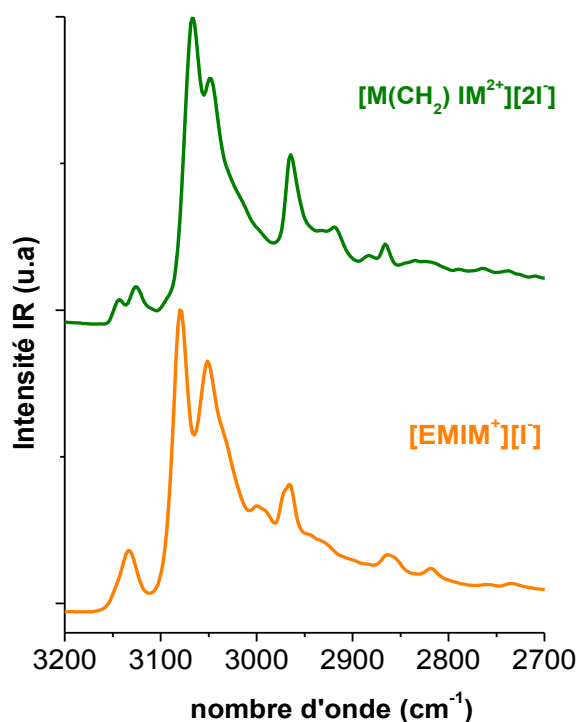


Figure IV.3 : Les spectres ATR/IFTR de $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ et $[EMIM^+][I^-]$ ILs dans le domaine spectral $3200-2700\text{cm}^{-1}$.

IV.1.3 Etude dans la région spectrale $1800 - 1300\text{cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale (Figure IV.4), nous observons de nombreux changements vibrationnels dans deux sous-régions spectrales :

- $1700-1600\text{cm}^{-1}$ assignée aux modes de valence des C=C des cycles (Ring $\nu(C=C)$) et des liaisons N=C-N également dans les cycles (Ring $\nu(N=C-N)$) [5,6].
- $1600-1500\text{cm}^{-1}$ attribuée aux modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $CH_2(N)$ et pour $CH_3(N)$ CN dans le cycle de l'imidazolium [7,8].

En effet, nous notons deux phénomènes : la duplication des pics et un décalage de nombre d'onde.

Pour le cation $[EMIM^+]$, nous avons un pic à 1698cm^{-1} qui se transforme en deux pics à 1685 et 1668cm^{-1} pour le cation $[M(CH_2)IM^{2+}]$. Il en est de même pour le pic à 1625cm^{-1} qui est divisé en deux parties en 1617 et 1606cm^{-1} .

Dans le même temps, le comportement du mode à 1546cm^{-1} diffère fortement entre mono et dicationique. Pour le premier, on n'observe qu'un pic à 1546cm^{-1} alors que l'on observe deux

pics à 1558 et 1543 cm^{-1} , pour le second. Ces modes sont assignés à des modes de valence des liaisons $\text{CH}_2(\text{N})$ et $\text{CH}_3(\text{N})$ CN du cycle symétrique/ antisymétrique dans le plan.

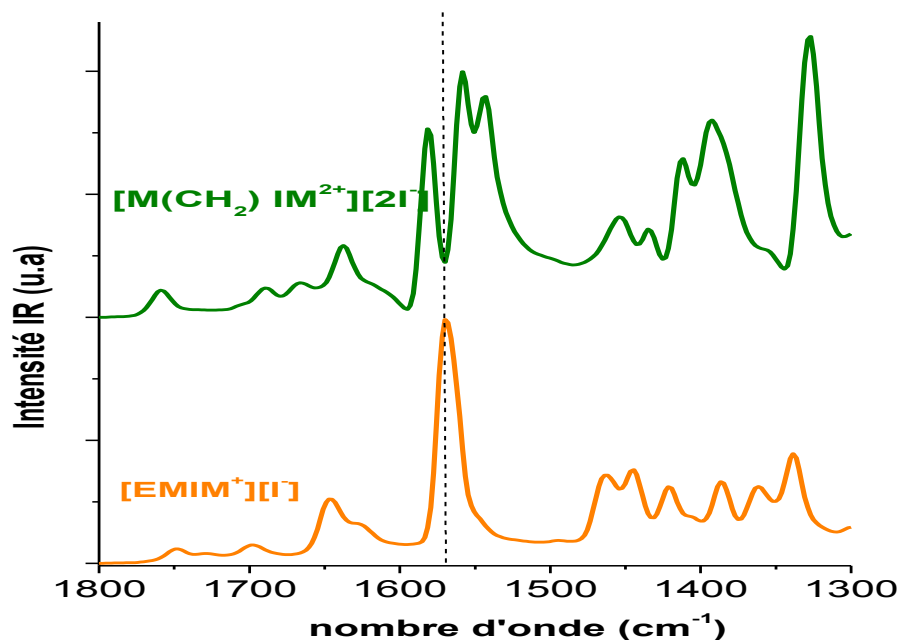


Figure IV.4 : Les spectres ATR/IFTR de $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ ILs dans le domaine spectral 1800-1300 cm^{-1} .

La liaison $\text{CH}_2(\text{N})$ semble donc avoir une plus grande liberté de mouvements pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ (lié au $\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{N})$). Pour le cas du cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, la liaison entre les deux cations ($\text{N-CH}_2\text{-N}$) semble exercer une contrainte plus grande permettant l'apparition de nouveaux modes à 1558 et 1543 cm^{-1} .

De plus, nous avons noté quelques décalages en nombre d'onde : soit une augmentation ou soit une diminution de valeur suivant que l'on ait un cycle ou deux cycles d'imidazolium :

- Le pic à 1569 cm^{-1} observé pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ se déplace d'environ +12 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$ à 1581 cm^{-1} .
- Inversement, le pic à 1647 cm^{-1} pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ apparaît pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ à 1637 cm^{-1} (soit -10 cm^{-1}).

Ainsi, les modes de valence $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{C-H}$, $\text{CH}_2(\text{N})$ et $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ liées aux cycles d'imidazolium peuvent servir de marqueur de changements vibrationnels entre les deux liquides ioniques mono et dicationiques.

IV.1.4 Etude dans la région spectrale 1300 - 600 cm^{-1}

Dans cette région spectrale (Figure IV.5), on peut remarquer que le mode le plus intense à 1165 cm^{-1} assigné à un mode de valence antisymétrique des liaisons ($\text{CH}_2(\text{N})$) et $\text{CH}_3(\text{N})$ CN du cycle [7] est invariant entre les deux liquides ioniques mono et dicationiques. Il peut donc être utilisé comme une référence stable.

Par contre, les pics à 775 cm^{-1} correspondant au mode de déformation NC(H) et à 617 cm^{-1} assigné à un mode de balancement ω (N-H) et de valence de $\text{CH}_3(\text{N})$ CN [7,9,10] sont sensibles au passage de mono à dicationique :

- Pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}]$, le pic à 775 cm^{-1} s'est décalé à 760 cm^{-1} (-15 cm^{-1}),
- Les pics à 644 et 617 cm^{-1} observés pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ se sont déplacés à 621 (-23 cm^{-1}) et 607 cm^{-1} (-10 cm^{-1}) pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}]$.

En ce qui concerne le seul mode caractéristique de l'anion I^- , on observe entre le liquide ionique monocationique et le liquide ionique dicationique associé un déplacement en nombre d'onde très important : il est passé de 702 cm^{-1} à 728 cm^{-1} (+26) cm^{-1} [7,8]. Tous ces changements significatifs trouvent leur source dans le passage de $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ à $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$.

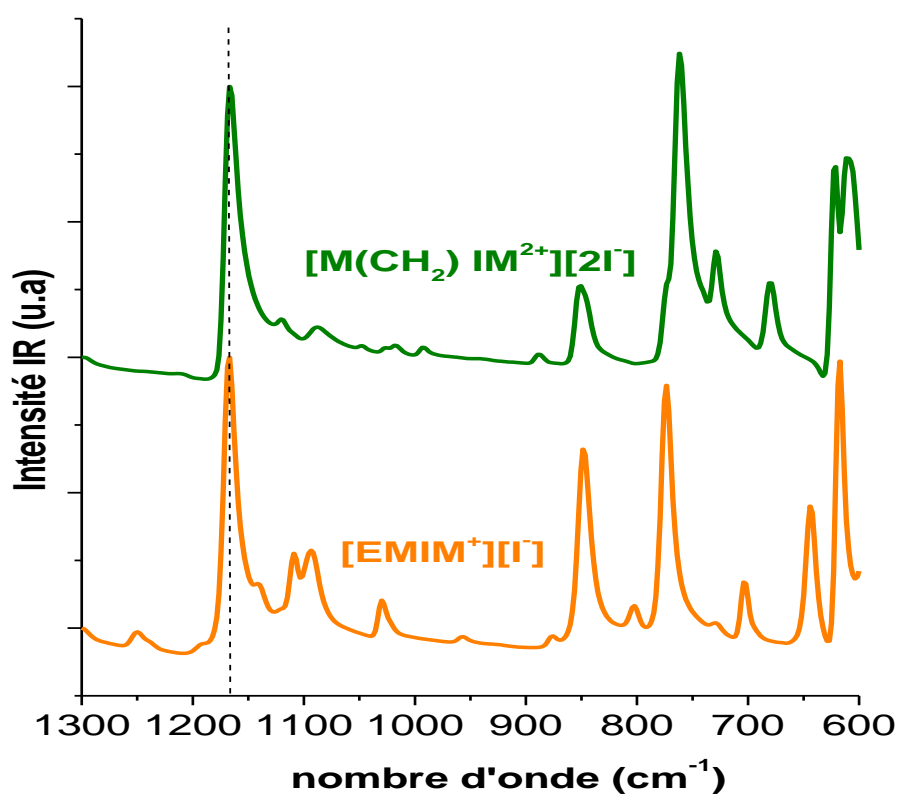


Figure IV.5 : Les spectres ATR/IFTR de $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ ILs dans la région spectrale 1300-600 cm^{-1} .

IV.1.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique

Le passage du liquide ionique monocationique à liquide ionique dicationique à base d'imidazolium avec l'anion Γ^- à la température ambiante a été la source de nombreux changements vibrationnels dans différentes régions spectrales. On a observé différents types de modifications vibrationnels :

- **Un dédoublement des pics.** Cela a été le cas pour :
 - *Les modes de valence de N-H et =C-H* : on est passé de 3133 cm^{-1} pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ à deux pics 3144 et 3126 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 3052 cm^{-1} qui se transforme en deux pics à 3066 et 3049 cm^{-1} .
 - *Les modes de valence des C=C des cycles (Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$) et des liaisons N=C-N également dans les cycles* : le pic à 1698 cm^{-1} se transforme en deux pics à 1685 et 1668 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 1625 cm^{-1} qui est divisé en deux parties en 1617 et 1606 cm^{-1} .
 - *Les modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans le cycle* : le pic à 1546 cm^{-1} se dédouble en 1558 et 1543 cm^{-1} .
- **Une augmentation importante du nombre d'onde pour un même mode vibrationnel.** Cela a été noté pour :
 - Le pic observé pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ à 1569 cm^{-1} et assigné aux modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans le cycle se déplace d'environ $+12\text{ cm}^{-1}$ pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$ à 1581 cm^{-1} .
 - Le pic assigné à l'interaction avec l'anion Γ^- à 702 cm^{-1} est passé à 728 cm^{-1} ($+26$) cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$.
- **Une diminution importante du nombre d'onde pour un même mode vibrationnel.** Cela a été observé pour :
 - Pour le cation $[\text{EMIM}^+]$, le pic à 1647 cm^{-1} assigné aux modes de valence des C=C et des liaisons N=C-N des cycles apparaît pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ à 1637 cm^{-1} (soit -10 cm^{-1}).
 - Pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, le pic à 775 cm^{-1} au mode de déformation NC(H) s'est décalé à 760 cm^{-1} (-15 cm^{-1})

- Les pics à 644 et 617 cm^{-1} observés pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ se sont déplacés à 621 (-23 cm^{-1}) et 607 cm^{-1} (-10 cm^{-1}) pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$.

Il existe d'autre part un pic qui ne subit aucun changement et qui peut servir de référence : c'est le pic à 1165 cm^{-1} assigné à un mode de valence antisymétrique des liaisons $(\text{CH}_2(\text{N}))$ et $\text{CH}_3(\text{N})$ CN du cycle.

IV.2. Etudes des liquides ioniques avec l'anion NTf_2^- en ATR/FTIR (comparaison entre les liquides ioniques monocationique ($[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$) et dicationique ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$)

IV.2.1 Présentation globale

Pour aider à la compréhension des modes vibrationnels observés, la structure des deux liquides ioniques étudiés est rappelée sur la figure IV.6.

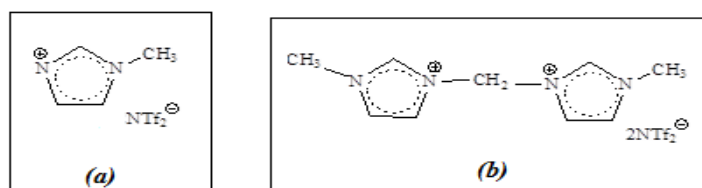


Figure IV.6. : Formules développées de (a) $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et (b) $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{NTf}_2^-]$

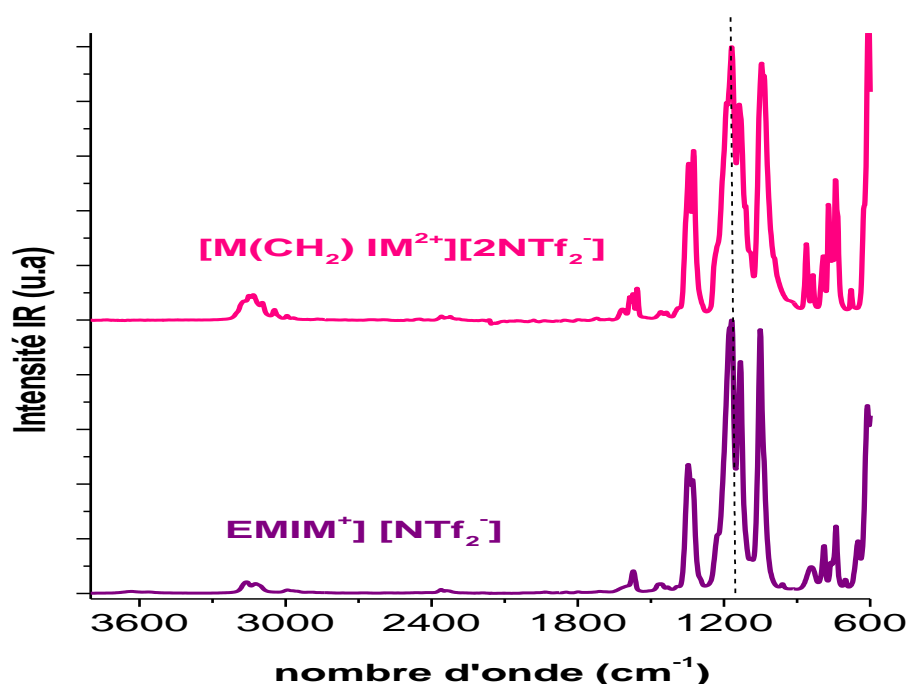


Figure IV.7 : Spectres ATR/IFTR de $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la région spectrale 3700 - 600 cm^{-1} .

Sur les figure IV.7, nous présentons le spectre ATR/ FTIR du liquide ionique monocationique [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et du liquide ionique dicationique [M (CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans la région spectrale 3800-600 cm⁻¹. Le tableau IV.2 présente les bandes ATR / FTIR et leurs assignations à température ambiante. À partir de ce tableau, nous comptons 29 pics pour le monocationique et 42 pics pour le dicationique. La majeure partie des modes vibrationnels se trouve dans la région spectrale de 1700-600 cm⁻¹ avec des intensités bien supérieures à ceux se trouvant dans la zone spectrale 3200-2000 cm⁻¹.

Tableau IV.2. Les bandes ATR/FTIR observées et leurs assignations pour les échantillons [EMIM⁺][NTf₂⁻] et [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻].

[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	Assignment
Zone 4000-2500 cm⁻¹		
***	3202*(sh)	ν (N-H)
3160(vw)	3170(vw)+ 3151 (vw)	ν (N-H)
3122(vw)+ 3104*(sh)	3132(vw)+ 3111*(sh)	ν (N-H)
***	3095 (vw)	ν (N-H)
***	3045 (vw)	ν (N-H), ν (=C-H)
***	3029*(sh)	ν (=C-H)
2993 (vw)	2994 (vw)	ν_{as} (CH ₃)
2970 (vw)	2967 (vw)	ν_{as} (CH ₂ HCH)
2949 (vw)	***	ν_{as} (CH ₃)
Zone 1800-1300 cm⁻¹		
1607*(sh)	1616 (vw)	Ring ν (C=C), ν (N=C-N),
1574 (vw)	1585 (vw)+1574(vw)	ν_{as} (CH ₂ (N))/ ν (CH ₃ (N)CN)
***	1551 (vw)	ν (C=N)
1470(vw)+1455(vw)	1471(vw)+1460(vw)	δ (CH ₂)/ CCH HCH asym bend
1431 (w)	1436 (vw)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1393 (w)	1386 (vw)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1346(m)+1330(m)	1344 (m)+1325 (m)	ν (SO ₂), CH ₂ (N)/ ν (CH ₃ (N)CN)
Zone 1300-600 cm⁻¹		
1230*(sh)	1234*(sh)	ν (SO ₂) and δ (C-H)/ ν_a (CF ₃), ν (CN)
***	1190 (m)	Ring ν_{as} (CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1176*(sh)+1168(vs)	1179*(sh)+ 1168(s)	Ring ν_{as} (CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1132 (s)	1138 (m)+ 1125*(sh)	ν_s (SO ₂), δ_a^{ip} (SO ₂)
***	1110 (w)	δ (CH)
1090 (vw)	1090 (vw)	ν (C-C), δ (CH)
1051(s)+1035*(sh)	1045 (s) +1035 (s)	ν (SO) and CH ₃ N Str/CH ₂ N Str
960 (vw)	990 (vw)	ν (C-C)
842 (w)	862 (w)+ 835 (vw)	ν (SNS)
789 (w)	793 (w)	ν (CS)/ δ_a (HCCH)
***	771 (w)	ν (N-C)
761 (w)	755 (w)	ν_s (SNS)/ δ_a (HCCH)
739 (w)	742 (w)+733*(sh)	ν (CF ₃)/ CH ₃ (N)/ ν_s (SNS)/HC-HC
702 (vw)	678 (vw)	anion interaction
649 (w)	624 (w)	δ (SNS)
611 (m)	608 (vs)	δ (SNS), δ_a^{op} (SO ₂) [11]

IV.2.2 Etude dans la région spectrale 3200 - 2700 cm^{-1}

À partir de la figure IV.8 représentant la réponse vibrationnelle des deux liquides ioniques mono et dicationique avec l'anion NTf_2^- dans la région spectrale 3200-2950 cm^{-1} , nous pouvons décomposer cette région en deux zones : 3200-2990 cm^{-1} et 2990-2800 cm^{-1} .

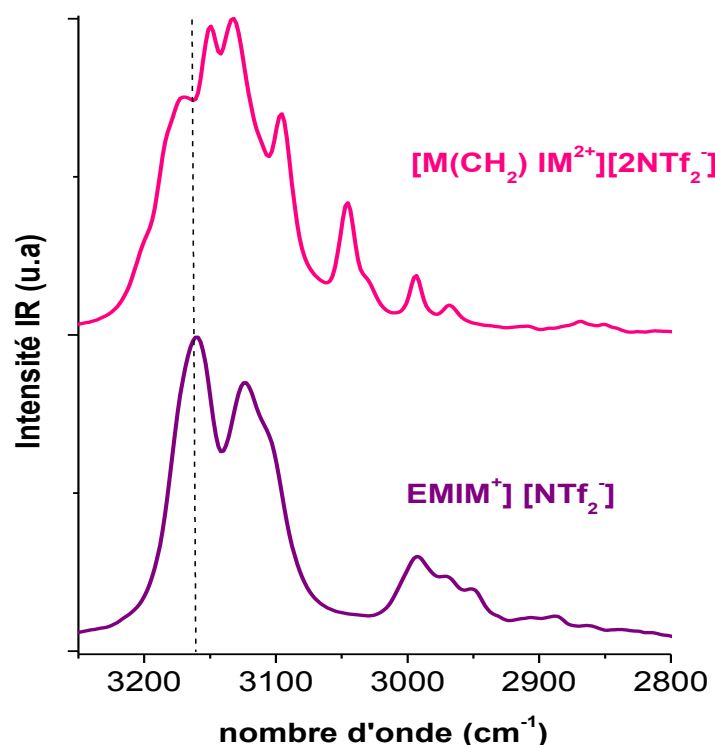


Figure IV.8. Spectres ATR/FTIR de $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ Dans la région spectrale 3300-2800 cm^{-1}

Dans la première zone, nous notons des modes assignés aux $\nu(\text{C-H})$ et $\nu(\text{N-H})$ [1-3]. Comme pour le cas de l'anion Γ^- , on note de nombreux changements :

- Le pic à 3160 cm^{-1} pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ est divisé en deux pics à 3170 et 3151 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}]$.
- De même pour le pic à 3122 cm^{-1} qui se dédouble en 2 pics à 3132 et 3045 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}]$.
- Nous remarquons aussi deux nouveaux pics pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}]$ à 3095 et 3045 cm^{-1} assigné $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(=\text{C-H})$.

- Nous notons aussi quelques décalages en fréquence : nous avons noté que le doublet à $3122-3103\text{ cm}^{-1}$ pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ passait à $3132-3112\text{ cm}^{-1}$ ($+10\text{ cm}^{-1}$) pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}^{2+}]$.

IV.2.3 Etude dans la région spectrale $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale (Figure IV.9), les changements les plus marquants sont situés dans la région spectrale $1650-1550\text{ cm}^{-1}$. En effet, nous observons deux phénomènes : la duplication des pics et l'apparition d'un nouveau pic. Lors du passage du cation $[\text{EMIM}^+]$ au le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}]$, d'une part, le pic à 1574 cm^{-1} assigné aux modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ dans le cycle se dédouble en deux pics à 1585 et 1574 cm^{-1} [3]. D'autre part, un nouveau pic pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}]$ à 1551 cm^{-1} assigné $\nu(\text{N}=\text{C})$ apparaît [3].

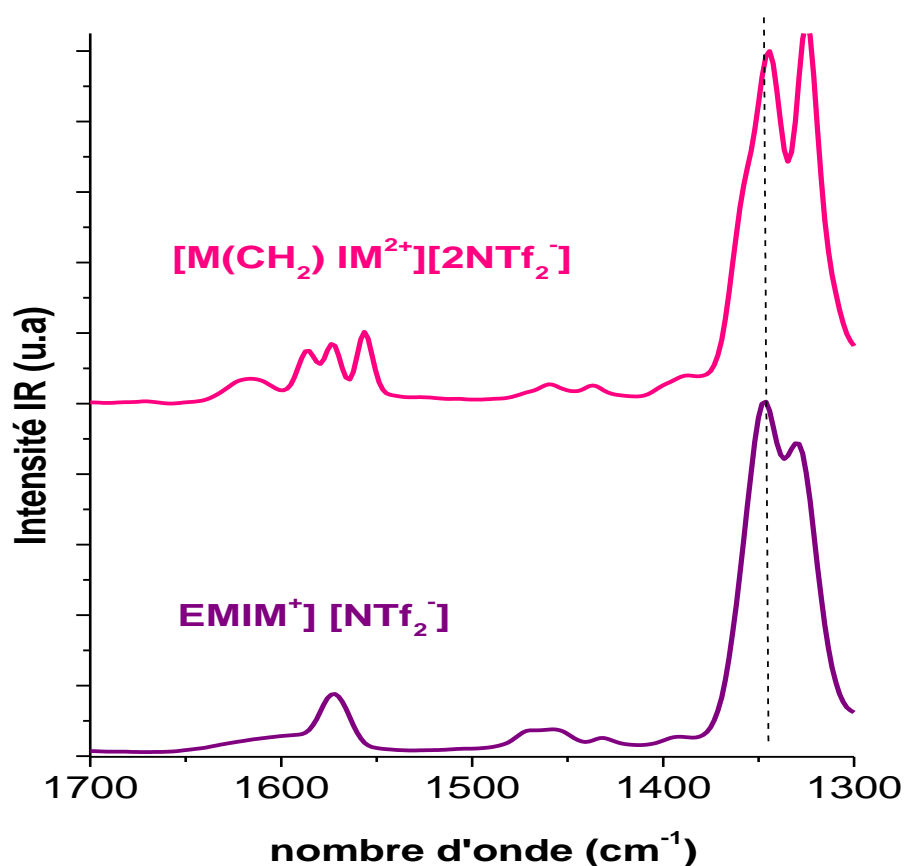


Figure IV.9 : Spectres ATR/IFTR de $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la région spectrale $1800-1300\text{ cm}^{-1}$

Dans la région spectrale 1450-1300 cm^{-1} , nous notons quelques décalages en nombre d'onde soit par une augmentation ou soit par une diminution de cette grandeur :

- Le pic à 1455 cm^{-1} assigné aux modes de déformation de CH_2 pour le cation $[\text{EMIM}^+]$, est observé pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$ à 1460 cm^{-1} (+5 cm^{-1})
- Le pic à 1431 cm^{-1} également assigné aux modes de déformation de CH_2 apparaît à 1436 cm^{-1} (+5 cm^{-1}) pour le liquide ionique dicationique.
- Inversement, le pic à 1393 cm^{-1} assigné au mode de valence $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ apparaît à 1386 cm^{-1} (-7 cm^{-1}) pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 1330 cm^{-1} correspondant au même mode vibrationnel qui est observé à 1325 cm^{-1} (-5 cm^{-1}).

IV.2.4 Etude dans la région spectrale 1300 - 600 cm^{-1}

Dans cette région spectrale (Figure IV.10), les comportements vibrationnels liés à l'interaction anion – cation sont nombreux. Alors que pour l'anion I^- , un seul mode vibrationnel était assigné à l'anion, pour l'anion NTf_2^- on observe de nombreux pics liés à sa structure (voir Figure IV.11) :

- Les pics à 1230 et 1132 cm^{-1} assignés au mode vibrationnel de valence SO_2 [2,5,7].
- Le pic à 1051 cm^{-1} assigné au mode vibrationnel de valence $\text{S}=\text{O}$ [2].
- Les pics à 862, 842 et 761 cm^{-1} assignés au mode vibrationnel de valence $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ [2].
- Le pic à 790 cm^{-1} assigné au mode vibrationnel de valence $\text{C}-\text{S}$ [2,5,7].
- Le pic à 740 cm^{-1} assigné au mode vibrationnel de valence CF_3 [2].
- Les pics à 649 et 620 cm^{-1} assignés au mode vibrationnel de déformation $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ [2].

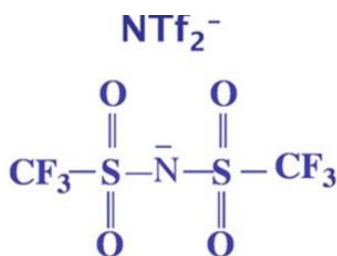


Figure IV.11 : Structure de l'anion NTf_2^-

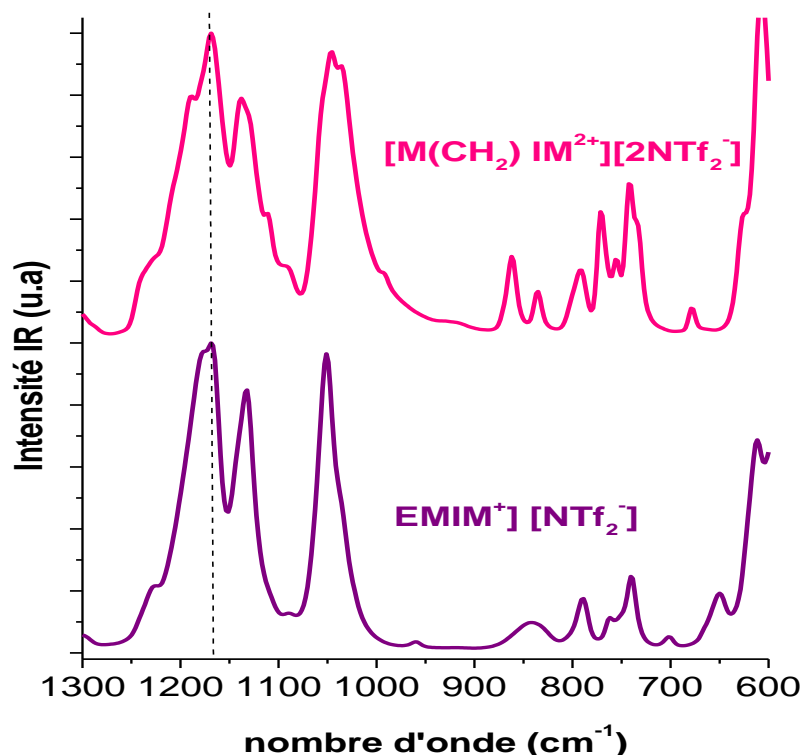


Figure IV.10 : Spectres ATR/IFTR de $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ et $[EMIM^+][NTf_2^-]$ dans la région spectrale $1300-600\text{ cm}^{-1}$.

Lors du passage du liquide ionique monocationique au dicationique, on observe de nombreux changements vibrationnels pour les modes caractéristiques de l'anion. Comme pour l'anion I⁻, on note des dédoublements de pics :

- Le pic à 1132 cm^{-1} pour le cation $[EMIM^+]$ passe à 1138 et 1125 cm^{-1} pour le cation $[M(CH_2)IM^{2+}]$
- Le pic à 842 cm^{-1} pour le cation $[EMIM^+]$ se décompose en deux pics à 862 et 835 cm^{-1} pour le cation $[M(CH_2)IM^{2+}]$.
- Le pic à 761 cm^{-1} se dédouble en deux pics à 771 cm^{-1} et 755 cm^{-1} pour le cation $[M(CH_2)IM^{2+}]$.
- Le pic à 739 cm^{-1} pour $[EMIM^+]$ est divisé en deux pics à 742 et 733 cm^{-1} pour le cation $[M(CH_2)IM^{2+}]$.

On remarque également des importants décalages en nombre d'onde :

- Le pic à 960 cm^{-1} assigné au mode de valence C-C pour le cation $[EMIM^+]$ est observé pour le cation $[M(CH)IM^{2+}]$ à 990 cm^{-1} ($+30\text{ cm}^{-1}$)

- Inversement, le pic à 702 cm^{-1} assigné au mode de déformation S-N-S apparaît à 678 cm^{-1} (-30 cm^{-1}) pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 649 cm^{-1} qui est observé à 624 cm^{-1} (-30 cm^{-1}).

IV.2.5 Récapitulatifs des différents changements vibrationnels lors du passage du monocationique au dicationique

Le passage du liquide ionique monocationique à liquide ionique dicationique à base d'imidazolium avec l'anion NTf_2^- à la température ambiante s'est accompagné des mêmes types de changements vibrationnels que pour l'anion Γ^- . Il a été la source de nombreux changements vibrationnels dans différentes régions spectrales :

- **Un dédoublement des pics.** Cela a été le cas pour :
 - Les modes de valence de N-H : le pic à 3160 cm^{-1} pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ est divisé en deux pics à 3170 et 3151 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 3122 cm^{-1} qui se dédouble en 2 pics à 3132 et 3045 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$.
 - Le pic à 1574 cm^{-1} assigné aux modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans le cycle se dédouble en deux pics à 1585 et 1574 cm^{-1}
 - Le pic à 1132 cm^{-1} assigné au mode vibrationnel de valence SO_2 pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ passe à 1138 et 1125 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$
 - Le pic à 842 cm^{-1} assigné au mode vibrationnel de valence S-N-S pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ se décompose en deux pics à 862 et 835 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$, de même pour le pic à 761 cm^{-1} se dédouble en deux pics à 771 cm^{-1} et 755 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$.
 - Le pic à 739 cm^{-1} assigné à au mode vibrationnel de valence CF_3 pour $[\text{EMIM}^+]$ est divisé en deux pics à 742 et 733 cm^{-1} pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$.
- **Une augmentation importante du nombre d'onde pour un même mode vibrationnel.** Cela a été noté pour :
 - Le pic à 960 cm^{-1} assigné au mode de valence C-C pour le cation $[\text{EMIM}^+]$ est observé pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$ à 990 cm^{-1} ($+30\text{ cm}^{-1}$)
- **Une diminution importante du nombre d'onde pour un même mode vibrationnel.** Cela a été observé pour :

- Le pic à 702 cm^{-1} assigné au mode de déformation S-N-S apparaît à 678 cm^{-1} (-30 cm^{-1}) pour le cation $[\text{M}(\text{CH})\text{IM}_2^+]$,
- De même pour le pic à 649 cm^{-1} qui est observé à 624 cm^{-1} (-30 cm^{-1}).
- **L'existence de nouveaux pics.** Cela a été noté pour :
 - Deux nouveaux pics pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$ à 3095 et 3045 cm^{-1} assigné $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(=\text{C-H})$,
 - Le pic pour le cation $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+]$ à 1551 cm^{-1} assigné $\nu(\text{N=C})$ apparaît.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer par l'effet de congestion plus important dans le cas de dicationique où les trois zones sont un témoin privilégié du passage du mono au dicationique.

IV.3. Comparaison des réponses vibrationnelles de ces liquides ioniques en fonction de l'anion

Dans cette partie, afin de bien analyser les différences vibrationnelles observées suivant le type d'anion, il faut tout d'abord noter que ces deux anions I^- et NTf_2^- se différencient sur plusieurs points :

- Le poids moléculaire entre les deux anions est différent. Par exemple, si on compare les masses molaires M de $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ et $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{NTf}_2^-]$, on constate que pour le liquide ionique dicationique avec l'anion 2I^- $M = 432,07\text{ g.mol}^{-1}$ alors que pour le liquide ionique dicationique avec l'anion 2NTf_2^- $M = 737,96\text{ g.mol}^{-1}$. Cette différence de poids a un impact direct sur l'encombrement de l'anion par rapport au cation et donc sur le comportement vibrationnel du liquide ionique.
- L'anion NTf_2^- a sa propre formule développée qui fait apparaître de nombreuses liaisons qui ont leurs propres modes vibrationnels contrairement à l'anion I^- , ce qui multiplie les marqueurs vibrationnels de cette anion dans le spectre global du liquide ionique.

Sur les figures [IV.11](#), [IV.12](#), [IV.13](#) et [IV.14](#), nous présentons les spectres de ATR/FTIR des Ils : $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$, $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ et $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{NTf}_2^-]$ respectivement, dans les régions spectrales $3250\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, $3250\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

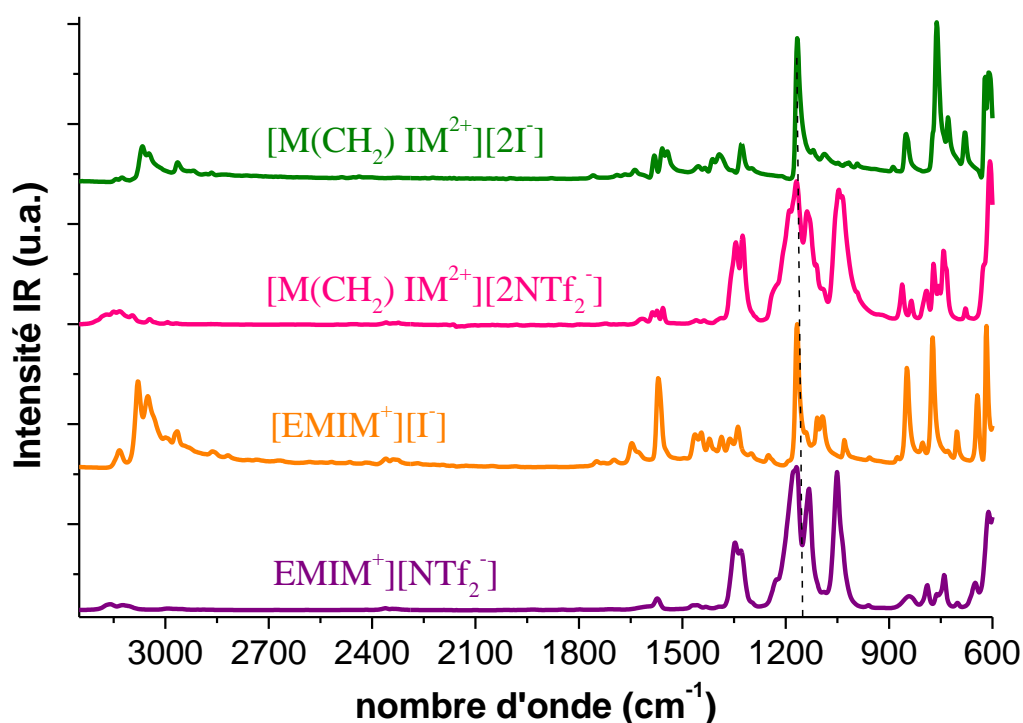


Figure IV.11 : Spectres ATR/IFTR de $[EMIM^+][I^-]$, $[EMIM^+][NTf_2^-]$, $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ et $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ dans la région spectrale 3250-600 cm^{-1}

Région 3800-2600 cm^{-1}

Nous remarquons que cette région spectrale est très sensible liée au le choix de l'anion couplé au cation et qu'elle peut être comme de signature de tel ou tel liquide ionique : chaque anion a sa particularité.

Le cas monocationique pour les anions $[I^-]$ et $[NTf_2^-]$:

Dans la figure IV.12.a, les modes vibrationnels $\nu(N-H)$ ont des intensités inversées suivant le choix de l'anion :

- Pour $[I^-]$, nous observons un pic à forte intensité dans la zone 3100-2800 cm^{-1} : 3078 cm^{-1} .
- Pour $[NTf_2^-]$, nous observons un pic à forte intensité dans la zone 3200-3100 cm^{-1} : 3160 cm^{-1} .

Le cas dicationique pour les anions $[2I^-]$ et $[2NTf_2^-]$:

Sur la figure IV.10, on observe le même phénomène avec en plus un élargissement de la zone vibrationnel des modes de valence $\nu(N-H)$ pour $[2NTf_2^-]$.

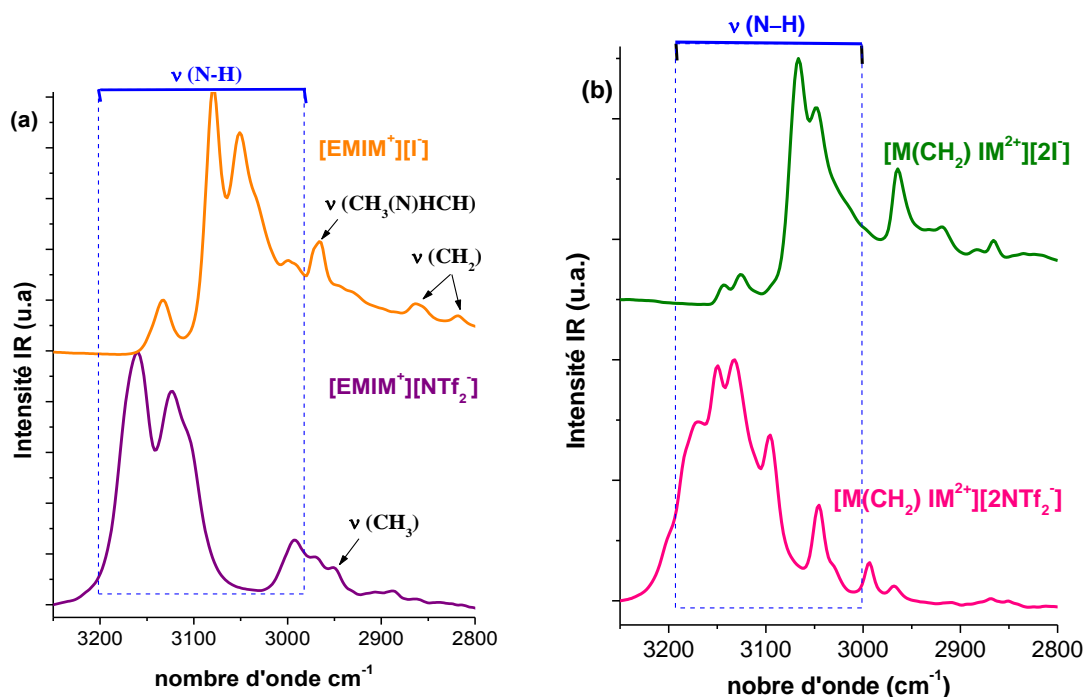


Figure IV.12 : Le spectre ATR/IFTR de (a) $[EMIM^+][I^-]$ $[EMIM^+][NTf_2^-]$ et (b) $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$, $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ ILs dans le domaine spectral 3250-2800 cm^{-1}

Région 1800-1300 cm^{-1}

Dans cette zone, nous observons une différence de richesse spectrale et de différences de comportements vibrationnels qui sont liées au le choix de l'anion.

Le cas monocationique pour les anions $[I^-]$ et $[NTf_2^-]$:

Dans la figure IV.13.a, Nous notons trois pics d'intensité faible pour l'anion $[I^-]$ qui ne sont pas observés dans le cas de l'anion $[NTf_2^-]$: 1750, 1698, 1647 cm^{-1} , correspondant aux modes de valence $\nu(C=C)$ et $\nu(N=C-N)$ dans le cycle. Nous notons un pic à 1569 pour les deux anions avec d'intensité plus important pour l'anion $[I^-]$ que l'anion $[NTf_2^-]$.

On note également que la région spectrale 1480 – 1410 cm^{-1} assignée aux modes vibrationnels de déformation des CH_2 et CH_3 est beaucoup plus riche pour l'anion $[I^-]$ comparativement à l'anion $[NTf_2^-]$. Par contre, les modes vibrationnels caractéristiques de l'anion $[NTf_2^-]$ sont prépondérants dans la zone spectrale 1400-1300 cm^{-1} .

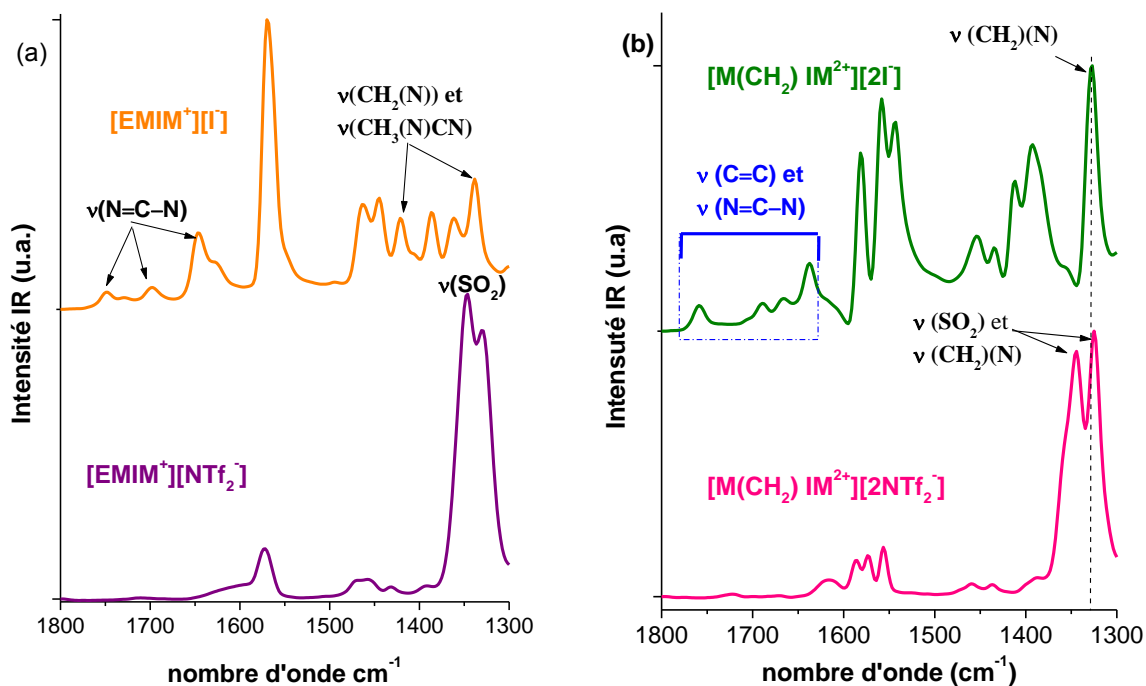


Figure IV.13 : Spectres ATR/IFTR de (a) $[EMIM^+][I^-]$ $[EMIM^+][NTf_2^-]$ et (b) $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$, $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ dans la région spectrale $1800-1300\text{ cm}^{-1}$.

Le cas dicationique pour les anions $[2I^-]$ et $[2NTf_2^-]$:

Dans la figure IV.13.b, nous notons un spectre riche en pics pour l'anion $[2I^-]$ alors que pour l'anion $[2NTf_2^-]$ nous comptons peu de pics.

Dans la zone $1800-1500\text{ cm}^{-1}$, l'anion $[2I^-]$ semble le mieux interagir avec son cation : nous remarquons 3 pics assez imposants et 4 pics d'intensités moindres à $1757, 1685, 1668, 1637, 1581, 1558$ et 1543 cm^{-1} , alors que pour l'anion $[2NTf_2^-]$, nous en remarquons que quatre pics d'intensités faible à $1161, 1585, 1574$ et 1551 cm^{-1} .

C'est également le cas dans la zone $1500-1400\text{ cm}^{-1}$, Nous remarquons deux doublets d'intensité importante à $1454, 1436$ et $1412, 1392\text{ cm}^{-1}$ pour l'anion $[2I^-]$, alors que nous comptons que deux pics pour l'anion $[2NTf_2^-]$ d'intensité très faible : 1460 et 1436 cm^{-1} .

Dans la zone $1400-1300\text{ cm}^{-1}$, nous remarquons un doublet pics à 1344 et 1325 cm^{-1} correspondant aux modes vibrationnels $\nu(SO_2)$ avec d'intensité importante. Mais pour l'anion $[2I^-]$, Nous remarquons juste un pic à 1326 cm^{-1} correspondant $\nu(CH_2(N))$ et $\nu(CH_3(N)CN)$ avec d'intensité importante.

Région $1300-600\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale, nous remarquons des comportements vibrationnels différents entre les quatre liquides ioniques selon le type d'anion choisi. On observe

- Des différences d'intensité pour un même mode vibrationnel
- Des décalages de nombres d'onde
- La présence de modes spécifiques à l'anion.

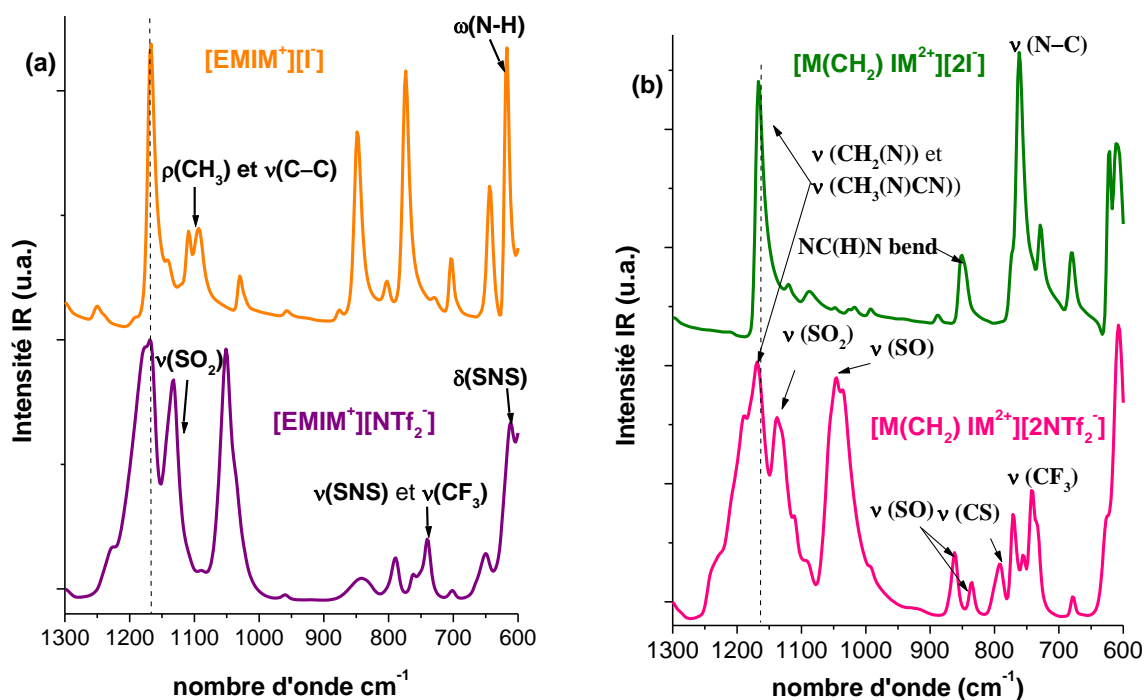


Figure IV.14 : Spectre ATR/IFTR de (a) [EMIM⁺][I⁻] [EMIM⁺][NTf₂⁻] et (b) [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] dans la région spectrale 1300-600 cm⁻¹
Le cas mono pour les anions [I⁻] et [NTf₂⁻] (figure IV.14.a) :

Dans la région 1300-900 cm⁻¹, nous observons un petit décalage en nombre d'onde pour le pic à 1168 cm⁻¹ qui est commun aux deux anions avec des intensités importantes : 1166 cm⁻¹ pour [I⁻] et 1168 cm⁻¹ pour l'anion [NTf₂⁻].

Nous observons deux pics d'intensité importante pour l'anion [NTf₂⁻] qui ne se trouve pas dans le cas de l'anion [I⁻] : 1132 et 1051 cm⁻¹, qui sont affectés aux $\nu(\text{SO})$ et $\nu(\text{SO}_2)$ respectivement [2]. Par contre, nous observons un doublet d'intensité importante pour l'anion [I⁻] qui ne se trouve pas dans le cas de l'anion [NTf₂⁻] : 1109, 1092 cm⁻¹, sont affectés aux ($\rho(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{HC-CH})$, $\nu(\text{C-C})$) [2] et $\nu(\text{C-C})$ [7,14] respectivement. Dans la région 900-700 cm⁻¹, Nous observons des pics isolés qui sont des signatures vibrationnelles pour chaque anion.

Le cas dicationique pour les anions [2I⁻] et [2NTf₂⁻] (voir la figure IV.14.b) :

Dans la région 1300-900 cm⁻¹, nous observons un pic à 1190 cm⁻¹ affectés à $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$

uniquement pour l'anion $[2NTf_2^-]$ [7]. Le pic à 1168 cm^{-1} est commun aux deux anions avec des intensités importantes et avec d'un petit décalage en fréquence : 1166 cm^{-1} pour $[2I^-]$, et 1168 cm^{-1} pour l'anion $[2NTf_2^-]$. Nous observons deux doublets d'intensité importante pour l'anion $[2NTf_2^-]$ qui ne se trouve pas dans le cas de l'anion $[2I^-]$: $1138, 1125\text{ cm}^{-1}$ et $1045, 1035\text{ cm}^{-1}$, sont affectés aux $(\nu(SO), \nu(SO))$ et $\nu(SO)$ respectivement [2].

Dans la région $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, Nous notons des pics isolés qui sont des signatures vibrationnelles pour chaque échantillon, Dans la première zone spectrale $900\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, chaque anion est caractérisé par son propre mode vibrationnel : l'anion $[2I^-]$, nous observons deux pics à $889, 852\text{ cm}^{-1}$, pour $[2NTf_2^-]$ trois pics à $862, 835$ et 793 cm^{-1} . Puis dans la deuxième zone spectrale $780\text{-}720\text{ cm}^{-1}$, pour $[2I^-]$, nous observons un large doublet pics à $728, 760\text{ cm}^{-1}$ avec deux épaulements à 774 et 741 cm^{-1} , alors que pour l'anion $[2NTf_2^-]$, nous observons un large triplet avec un pic prédominant à 742 cm^{-1} et un épaulement à 733 cm^{-1} ($771, 755$ et 742 cm^{-1}).

Dans la région $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, on observe un doublet bien résolu avec une forte intensité (624 et 608 cm^{-1}) pour l'anion $[2I^-]$ tandis que pour l'anion $[2NTf_2^-]$, nous observons un pic avec une forte intensité à 611 cm^{-1} avec un épaulement à 621 cm^{-1} .

En conclusion, nous observons de nombreux changements vibrationnels entre les liquides ioniques monocationiques et dicationique pour un même anion. Nous avons trouvé de nombreux marqueurs de ces changements dans les trois régions spectrales $4000 - 2600\text{ cm}^{-1}$, $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$ et $1300 - 600\text{ cm}^{-1}$. Si l'on compare les types d'anion utilisés, on remarque que l'anion NTf_2^- procure plus de marqueurs de différenciation que l'anion I^- surtout dans la région spectrale $1300 - 600\text{ cm}^{-1}$ où les modes vibrationnels caractéristiques de l'anion sont présents en nombre.

Après avoir caractérisé les propriétés structurales et vibrationnelles des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 et les quatre liquides ioniques monocationique et dicationique avec les anions I^- et NTf_2^- , nous allons désormais nous intéresser dans le chapitre suivant aux mélanges entre ces argiles et ces liquides ioniques. Nous allons procéder aux mêmes types de caractérisations physico-chimiques : étude en diffraction par rayons X, en BET et en spectroscopie ATR/FTIR. Nous espérons que ces tous nouveaux résultats nous permettrons de choisir le mélange qui sera le plus approprié dans la perspective du traitement des polluants.

Références

- [1] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [2] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos and V. Nikolakis, "Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 63, pp. 350-359, **2012**.
- [3] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa and S. Bresson, "Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: effect of cation alkyl chain length," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 83, no. 2, pp. 165-171, **2016**.
- [4] E. Scholtzová, J. Madejová et D. Tunega, «Structural properties of montmorillonite intercalated with tetraalkylammonium cations—Computational and experimental study,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 74, pp. 120-126, 2014.
- [5] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa and S. Bresson, "Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, pp. 179-186, **2015**.
- [6] Y. Chaker, H. Iikiti, M. Debdab, T. Moumene, E. H. Belarbi, A. Wadouachi, O. Abbas, B. Khelifa and S. Bresson, "Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1113, pp. 182-190, **2016**.
- [7] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa and S. Bresson, "Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, pp. 86-92, **2014**.
- [8] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid and A. Leipertz, "The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 42, pp. 14153-14161, **2010**.
- [9] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko and L. M. Proniewicz, "FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts," *Chemical physics*, vol. 327, no. 2-3, pp. 439-451, **2006**.
- [10] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten and J.-C. Lassègues, "Imidazolium-based ionic liquids: quantitative aspects in the far-infrared region," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 22, pp. 7587-7592, **2010**.
- [11] M. Herstedt, M. Smirnov, P. Johansson, M. Chami, J. Grondin, L. Servant and J. C. Lassègues, "Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI-)," *Journal of Raman Spectroscopy: An*

International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, vol. 36, no. 8, pp. 762-770, **2005**.

- [12] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria and M. C. C. Ribeiro, "Vibrational spectroscopy of ionic liquids," *Chemical reviews*, vol. 117, no. 10, pp. 7053-7112, **2017**.
- [13] J. Kiefer, J. Fries and A. Leipertz, "Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate," *Applied spectroscopy*, vol. 61, no. 12, pp. 1306-1311, **2007**.
- [14] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi and V. Faivre, "Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter," *European journal of lipid science and technology*, vol. 113, no. 8, pp. 992-1004, **2011**.

Chapitre V :
Études expérimentales des argiles
modifiées par les 4 liquides ioniques

Sommaire du chapitre

V.1 Étude structurale par une étude en diffraction par rayons X : influence des liquides ioniques sur la structure de l'argile	96
V.1.1 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite K10 modifiée par les 4 liquides ioniques.....	96
V.1.1.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	96
V.1.1.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	98
V.1.2 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite KSF modifiée par les 4 liquides ioniques.....	99
V.1.2.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	99
V.1.2.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	101
V.1.3 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite SWy-3 modifiée par les 4 liquides ioniques.....	102
V.1.3.1 Étude pour les angles larges (10-70°).....	102
V.1.3.2 Étude pour les angles faibles (6-10°).....	103
V.1.4 Comparaison des résultats en DRX entre les argiles modifiées par les 4 liquides ioniques.....	105
Références	106
V.2 Etude de la porosité : détermination de la surface spécifique par la méthode BET	107
V.2.1 Adéquation entre la température de dégazage et les températures de fusion des liquides ioniques.....	107
V.2.2 Limitation des résultats aux argiles modifiées par les liquides ioniques dicationiques.....	109
V.2.3 Comparaison des propriétés de porosité entre les argiles modifiées par les deux liquides ioniques dicationiques	115
Référence	117
V.3 Étude vibrationnelle en ATR/FTIR	118
V.3.1 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion F. 118	
V.3.1.1 <i>Cas du liquide ionique monocationique</i>	118
V.3.1.1.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	120
V.3.1.1.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	124
V.3.1.1.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	127
V.3.1.2 <i>Cas du liquide ionique dicationique</i>	127
V.3.1.2.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	129
V.3.1.2.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	135

V.3.1.2.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	139
V.3.1.3 <i>Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion I</i>	140
Référence	145
V.3.2 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion NTf ₂ ⁻	146
V.3.2.1 <i>Cas du liquide ionique monocationique</i>	146
V.3.2.1.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	147
V.3.2.1.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	150
V.3.2.1.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	153
V.3.2.2 <i>Cas du liquide ionique dicationique</i>	154
V.3.2.2.1 Étude dans la région spectrale 4000-2500 cm ⁻¹	156
V.3.2.2.2 Étude dans la région spectrale 1800-1300 cm ⁻¹	161
V.3.2.2.3 Étude dans la région spectrale 1200-600 cm ⁻¹	164
V.3.2.3 <i>Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf₂⁻</i>	165
Références	169

V. Étude structurale par une étude en diffraction par rayons X : influence des liquides ioniques sur la structure de l'argile

Des analyses DRX ont été effectuées sur les trois montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par quatre liquides ioniques au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne (UPJV), à Amiens avec la collaboration de Jean-Noël Chotard responsable des équipements DRX du laboratoire.

Dans le chapitre II, nous avons montré l'efficacité de la purification de nos échantillons et identifié leurs structures cristallines. D'après la littérature [1-4], lorsqu'une montmorillonite est modifiée par des liquides ioniques, l'étude en DRX met en évidence une augmentation des valeurs d_{001} par rapport à la montmorillonite seule, qui se traduit pour les pics de réflexion 2θ (°) du plan (001) par un déplacement vers des valeurs plus basses. Cette modification serait la conséquence du processus d'intercalation des liquides ioniques dans l'argile conformément à la loi de Bragg.

Pour faciliter l'étude des analyses DRX, nous présentons de nos échantillons suivant 2 zones d'angles :

- Les angles larges 10-70°
- Les angles faibles 6-10°

V.1.1 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite K10 modifiée par les 4 liquides ioniques

V.1.1.1 Etude pour les angles larges (10-70°)

La figure V.1 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite K10 purifiée seule et celle modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] et [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] pour des angles allant de 10° à 70°.

Dans le tableau V.1, les différentes distances réticulaires sont indiquées pour la montmorillonite K10 purifiée seule et modifiée par les 4 liquides ioniques. On observe très peu de variations de ces grandeurs avec l'ajout des différents liquides ioniques à l'intérieur de l'argile.

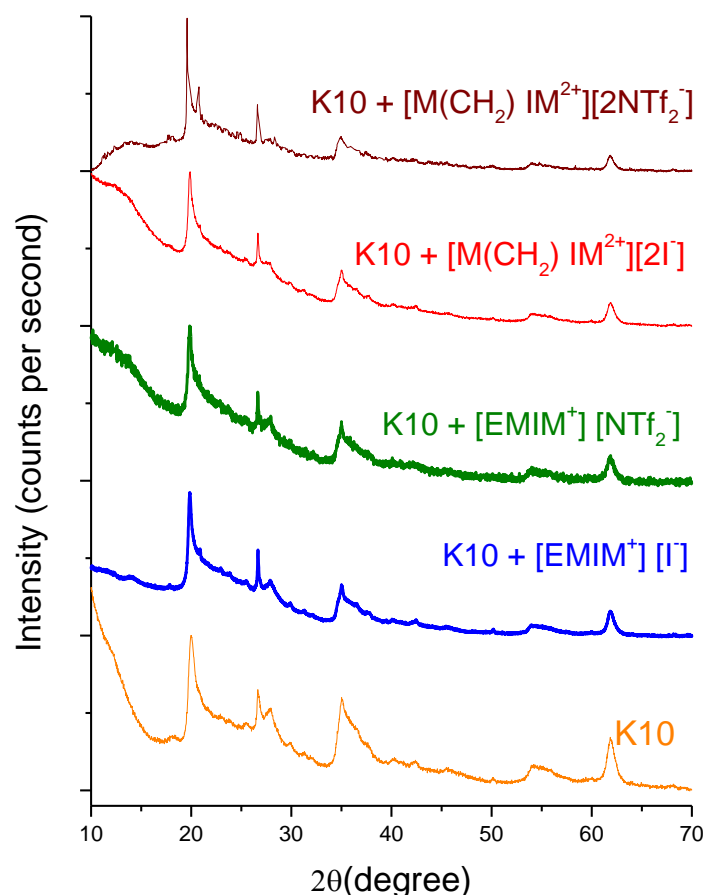


Figure V.1 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite K10 purifiée et modifiée par [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] dans la zone 10-70°

Tableau V.1 : DRX de la montmorillonite K10 purifiée et modifiée par les 4 liquides ioniques dans la zone 10-70°

K10		K10 + EMIM ⁺ [I ⁻]		K10 + [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]		K10 + [M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]		K10 + [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
20.02	4.39	19.89	4.70	19.84	4.70	19.88	4.46	19.59	4.53
20.93	4.26	20.86	4.25	20.82	4.26	20.84	4.26	20.72	4.28
26.66	3.33	26.67	3.33	26.64	3.33	26.66	3.33	26.61	3.34
27.90	3.20	27.88	3.20	27.90	3.20	27.48	3.24	27.47	3.24
35.02	2.56	35.00	2.56	35.00	2.56	34.98	1.54	35.03	2.56
54.18	1.69	54.17	1.69	54.04	1.70	54.02	1.70	54.07	1.70

V.1.1.2 Etude pour les angles faibles (6-10°)

La figure V.2 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite K10 purifiée seule et celle modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] et [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] pour des angles allant de 6° à 10°.

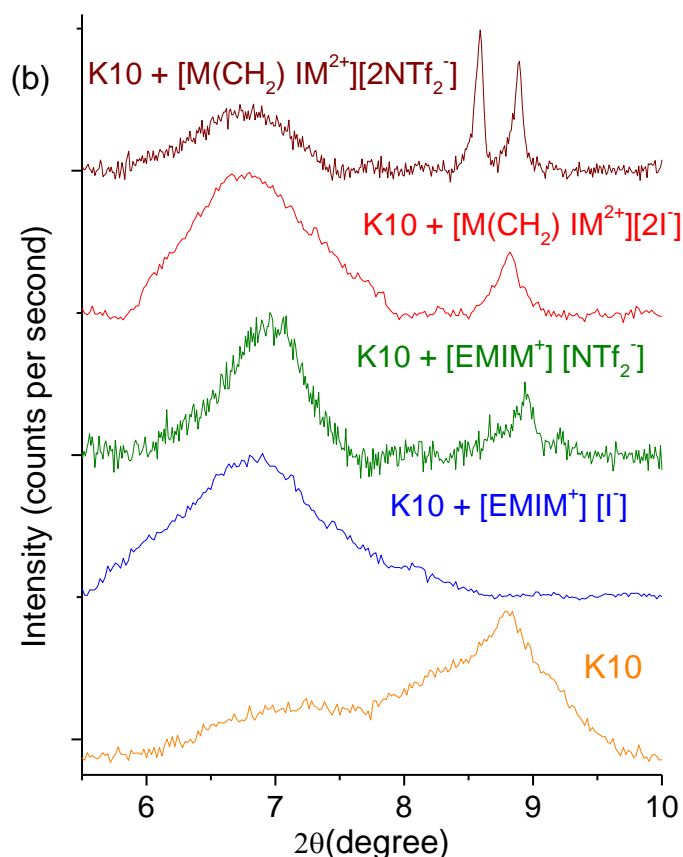


Figure V.2 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite K10 purifiée et modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans la zone 6-10°

Le diffractogramme de la K10 Mt, présente une réflexion (001) d'environ $2\theta = 8.80^\circ$ ce qui correspond à une distance inter-couche de $d_{001} = 10,04 \text{ \AA}$.

Après modification de K10 avec les liquides ioniques, nous observons une augmentation notable de l'espace basal ce qui confirme que l'intercalation a bien eu lieu. Comme indiqué dans le tableau V.2, la valeur de 2θ (°) de K10 modifiée se décale vers la gauche avec l'ajout des liquides ioniques. Nous notons par ailleurs, que quel que soit l'anion choisi, la montmorillonite K10 modifiée par un liquide ionique dicationique se décale plus que si elle est modifiée par un liquide ionique monocationique.

À partir du tableau V.2, on remarque les augmentations de valeur d_{001} suivantes : +2.75 Å pour

[EMIM⁺] [I⁻], +2.62 Å pour [EMIM⁺] [NTf₂⁻], +3.06 Å pour [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] et +3.07 Å pour [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻], comparativement à l'argile K10 seule. Ces augmentations sont la signature de l'intercalation des liquides ioniques entre les couches de K10.

Tableau V.2 : Distance intrcalaire de la montmorillonite K10 purifiée seule et modifiée par les 4 liquides ioniques dans la zone 6-10 °

Nom de l'échantillon	2θ (deg)	d (Å)
K10	8.80	10.04
K10 + [EMIM ⁺][I ⁻]	6.90	12.79
K10 + [M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	6.76	13.10
K10 + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	6.96	12.66
K10 + [M(CH ₂) IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]	6.76	13.11

V.1.2 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite KSF modifiée par les 4 liquides ioniques

V.1.2.1 Etude pour les angles larges (10-70°)

La figure V.3 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite KSF purifiée seule et celle modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] et [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] pour des angles allant de 10° à 70°.

Dans le tableau V.3, les différentes distances intercalaires sont indiquées pour la montmorillonite KSF purifiée seule et modifiée par les 4 liquides ioniques. On observe très peu de variations de ces grandeurs avec l'ajout des différents liquides ioniques à l'intérieur de l'argile.

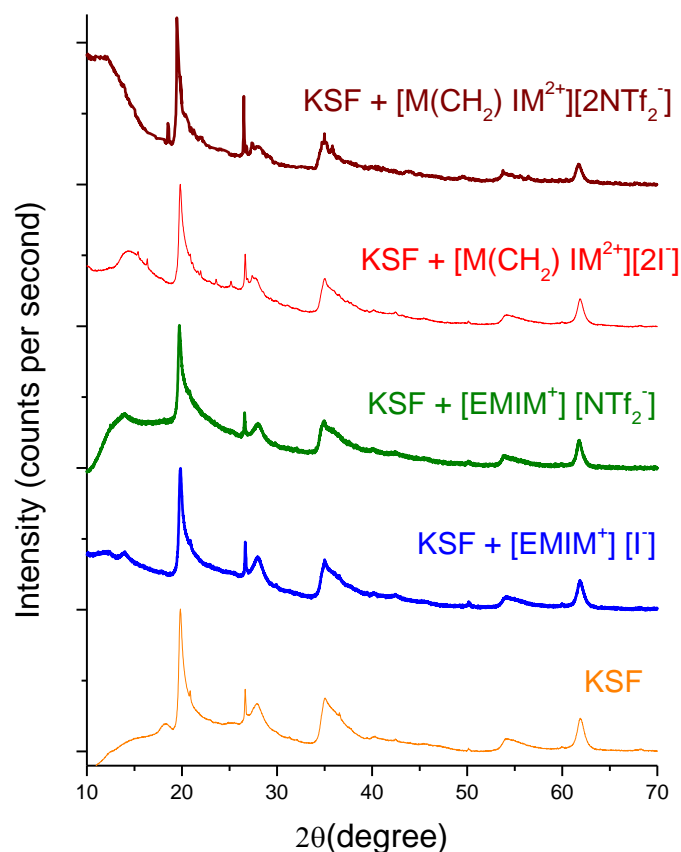


Figure V.3 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite KSF et KSF modifiée par [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] pour des angles larges, 10-70°

Tableau V.3 : Distance réticulaire de la montmorillonite KSF purifiée seule et modifiée pour la zone 10-70°

KSF		KSF + [EMIM ⁺][I ⁻]		KSF + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]		KSF + [M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]		KSF + [M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
18.32	4.84	17.20	5.15	18.14	4.89	17.79	4.98	18.04	4.92
19.84	4.47	19.85	4.47	19.73	4.49	19.82	4.47	19.59	4.53
20.87	4.25	20.88	4.25	20.82	4.26	20.87	4.25	20.60	4.31
26.66	3.33	26.66	3.33	26.59	3.35	26.66	3.33	26.61	3.35
27.96	3.19	28.07	3.18	28.03	3.18	27.37	3.26	28.69	3.11
35.06	2.54	35.24	2.54	35.06	2.56	35.07	2.56	35.19	2.55
54.30	1.69	54.27	1.69	54	1.70	54.10	1.69	54	1.70

V.1.2.2 Etude pour les angles faibles (6-10°)

La figure V.4 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite KSF purifiée seule et celle modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] et [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] pour des angles allant de 6° à 10°.

Nous notons un élargissement de l'espace interfoliaire de la KSF modifiée, qui se traduit par un déplacement du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles. En effet, la substitution des cations interfoliaires par les ions des liquides ioniques conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire à cause de l'échange cationique [1,4].

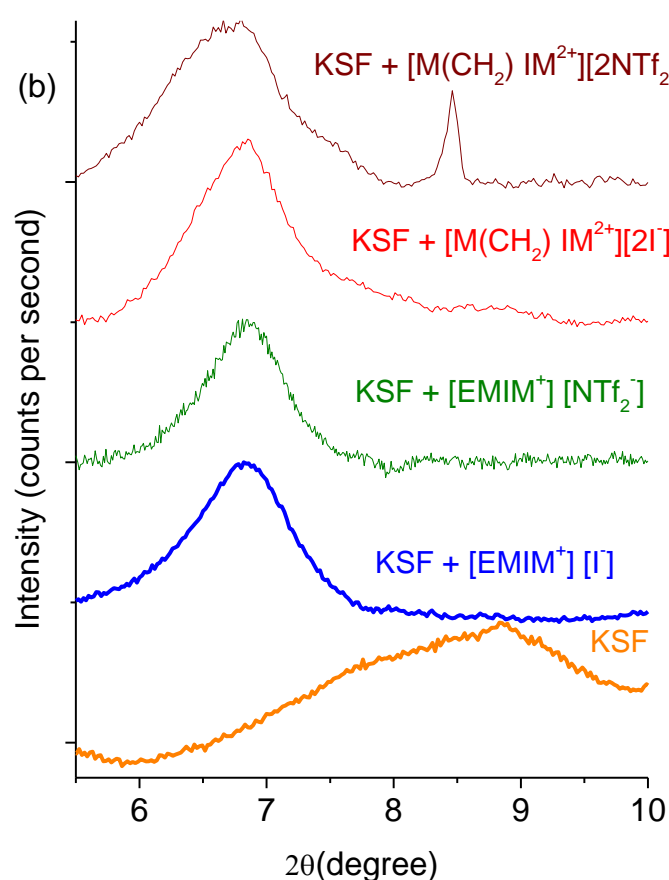


Figure V.4 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite KSF et KSF modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻], [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] pour des angles faibles, 6-10°

Au regard des changements du d₀₀₁ de KSF modifiée par les liquides ioniques (Tableau V.4), nous notons que l'espace interfoliaire augmente quel que soit le liquide ionique et que c'est pour la montmorillonite KSF modifiée par [M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻] que la variation de d₀₀₁ est la plus importante et identique : +2.93 Å pour [EMIM⁺] [I⁻], [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et pour [M(CH₂)

IM^{2+} $[2I^-]$ et $+3.15 \text{ \AA}$ pour $[M(CH_2) IM^{2+}] [2NTf_2^-]$. On remarque également un comportement similaire entre les trois autres liquides ioniques.

Tableau V.4 : Distance intercalaire de la montmorillonite KSF et KSF modifiée pour la zone 6-10°

Nom de l'échantillon	2θ (deg)	d (Å)
KSF	8,84	10
KSF + $[EMIM^+][I^-]$	6.83	12.93
KSF + $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$	6.83	12.93
KSF + $EMIM^+[NTf_2^-]$	6.83	12.93
KSF + $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$	6.72	13.15

V.1.3 Analyse des résultats en DRX pour la montmorillonite SWy-3 modifiée par les 4 liquides ioniques

V.1.3.1 Etude pour les angles larges (10-70°)

La figure V.5 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée SWy-3 seule et celle modifiée par $[EMIM^+][I^-]$, $[EMIM^+][NTf_2^-]$, $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ et $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$ pour des angles allant de 10° à 70° .

Dans le tableau V.5, les différentes distances réticulaires sont indiquées pour la montmorillonite SWy-3 purifiée seule et modifiée par les 4 liquides ioniques. On retrouve pour chacun des diffractogrammes le pic à 22.15° qui n'apparaît que pour SWy-3. On observe très peu de variations de ces grandeurs avec l'ajout des différents liquides ioniques à l'intérieur de l'argile.

Tableau V.5 : DRX de la montmorillonite SWy-3 et SWy-3 modifiée pour la zone 10-70°

SWy-3		SWy-3 + $EMIM^+[I^-]$		SWy-3 + $[EMIM^+][NTf_2^-]$		SWy-3 + $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$		SWy-3 + $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
19.97	4.44	19.94	4.45	19.70	4.50	19.60	4.53	19.76	4.49
20.99	4.23	20.89	4.25	20.80	4.27	20.66	4.30	20.85	4.26
22.15	4.01	22.05	4.03	21.90	4.06	21.70	4.09	21.60	4.07
26.66	3.33	26.69	3.34	26.70	3.34	26.42	3.37	26.61	3.35
28.19	3.16	28.19	3.16	28.06	3.18	27.10	3.29	28.12	3.17
35.19	2.55	35	2.56	35	2.56	35.24	2.54	35.21	2.55
54.22	1.69	54.20	1.69	53.91	1.70	54.11	1.69	54.10	1.69

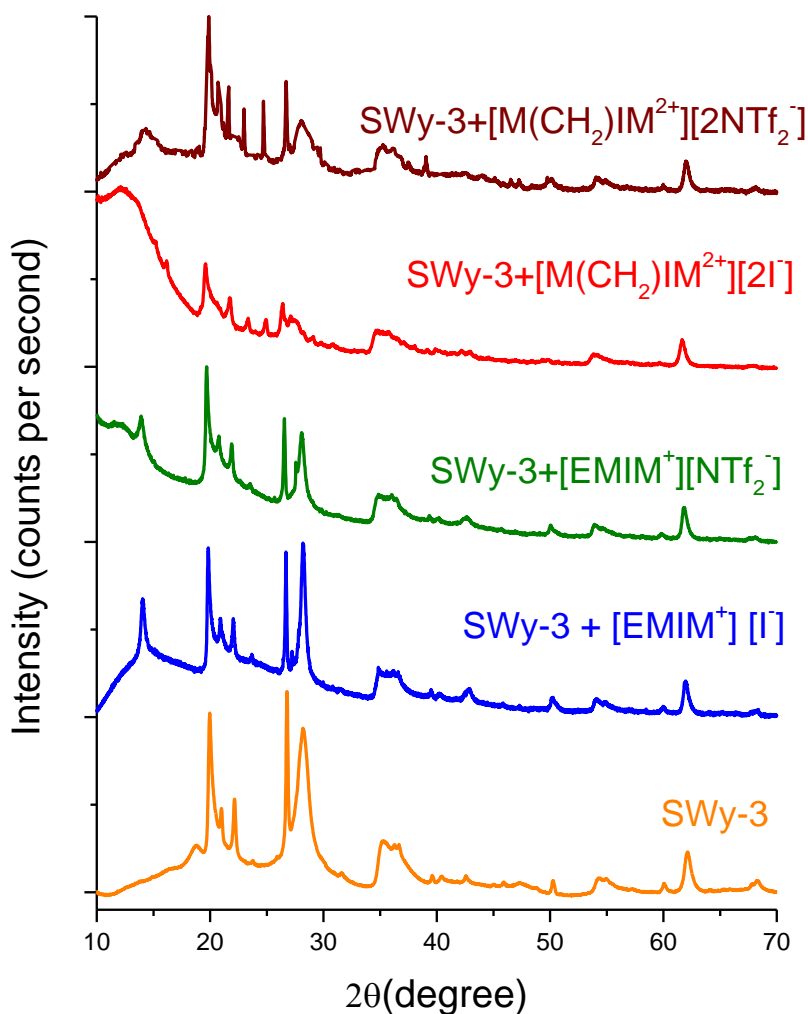


Figure V.5 : *Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée SWy-3 et SWy-3 modifiée par [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] pour des angles larges, 10-70°*

V.1.3.2 Etude pour les angles faibles (6-10°)

La figure V.6 représente les différentes distances intercalaires de la montmorillonite purifiée SWy-3 seule et celle modifiée par [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] et [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] pour des angles allant de 6° à 10°.

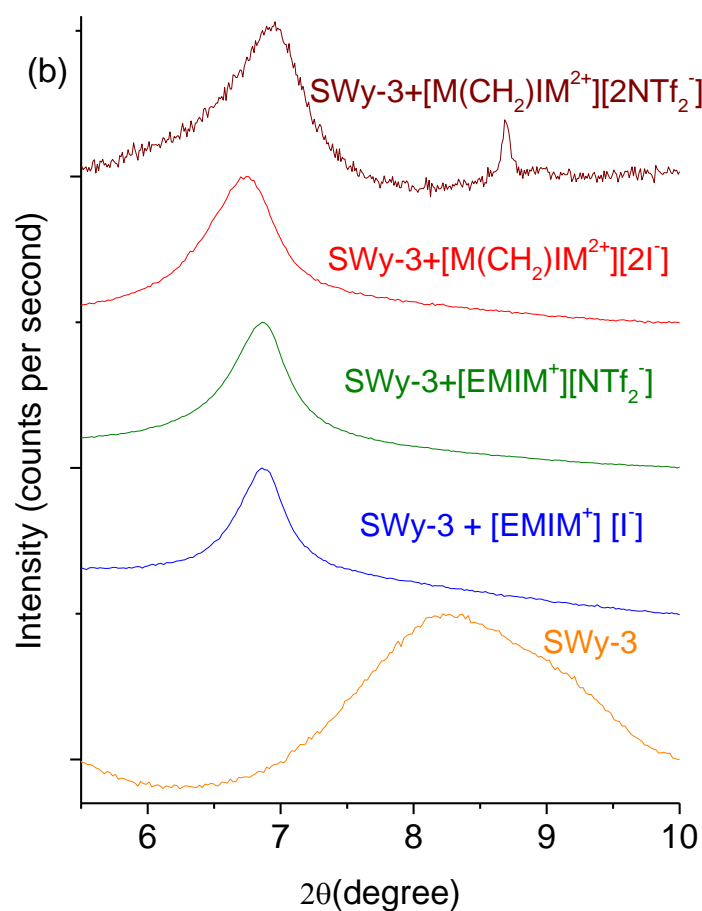


Figure V.6 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée SWy-3 et SWy-3 modifiée par [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] pour des angles faibles, 6-10°

Comme pour les deux autres argiles, Nous observons que le 2θ (°) de SWy-3 modifiée se décale vers la gauche avec les liquides ioniques. À partir du tableau V.6, on montre que l'intercalation de SWy-3 par [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] se traduit par le déplacement de d_{001} le plus importante par rapport à celles obtenues par [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] et [EMIM⁺][I⁻], [EMIM⁺][NTf₂⁻]. On remarque également que l'effet de [EMIM⁺][I⁻] et [EMIM⁺][NTf₂⁻] sur le SWy-3 est similaire alors que le passage au dicationique avec l'anion NTf₂⁻ ne s'accompagne pas d'une augmentation de la valeur d_{001} comparativement au même anion pour le liquide ionique monocationique. Les augmentations de la valeur d_{001} sont résumées ainsi : +1.88 Å pour [EMIM⁺][I⁻], +2.16 Å pour [EMIM⁺][NTf₂⁻], +1.92 Å pour [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] et +1.75 Å pour [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻].

Tableau V.6 : Distances intercalaires de la montmorillonite SWy-3 purifiée seule et modifiée pour la zone 6-10°

Nom de l'échantillon	2θ (deg)	d (Å)
SWy-3	8.04	10.95
SWy-3 + [EMIM ⁺][I ⁻]	6.87	12.87
SWy-3 + [M(CH ₂)IM ²⁺][I ⁻]	6.74	13.11
SWy-3 + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	6.86	12.91
SWy-3 + [M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]	6.94	12.70

V.1.4 Comparaison des résultats en DRX entre les argiles modifiées par les 4 liquides ioniques

Afin de pouvoir comparer les argiles modifiées entre elles, on a résumé dans le tableau V.7 toutes les augmentations de valeur de d_{001} suivant les argiles et les liquides ioniques.

Nous observons alors que :

- Les résultats en DRX montrent l'intercalation des liquides ioniques à l'intérieur de la structure des argiles par un élargissement de l'espace interfoliaire.
- C'est pour la montmorillonite KSF que l'augmentation de la valeur d_{001} de KSF est la plus importante avec l'ajout des quatre liquides ioniques comparativement aux argiles K10 et SWy-3.
- C'est pour la montmorillonite K10 que la valeur d_{001} de K10 est la moins augmentée avec les quatre liquides ioniques (- 2.0 Å en moyenne par rapport à KSF)
- La différence de distance interfoliaire entre K10, KSF et SWy-3 modifiées dépend du mode d'arrangement des ions des liquides ioniques dans cette espace et la charge en cations.
- La géométrie et le volume de la molécule de liquide ionique affecte l'espacement des feuillets des alumino-silicates.

Tableau V.7 : Augmentation de valeur d_{001} (Å) pour K10, KSF et SWy-3 suivant les 4 liquides ioniques

	K10	KSF	SWy-3
[EMIM ⁺][I ⁻]	+2.75	+2.93	+1.92
[M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]	+2.62	+2.93	+2.16
[EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	+3.06	+2.93	+1.92
[M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]	+3.07	+3.15	+1.80

Ainsi, les déplacements de la valeur d_{001} sont la signature évidente d'un gonflement ou de l'intercalation des liquides ioniques entre les couches de montmorillonite. Pour la montmorillonite SWy-3 modifiée, où la valeur de décalage de d_{001} est de l'ordre de 2 Å, la situation est plus mitigée. Par contre, pour les montmorillonites K10 et KSF modifiées par les 4 liquides ioniques, la valeur de décalage de d_{001} est de l'ordre de 3 Å qui conforme à une intercalation par les liquides ioniques [5].

Références

- [1] J. A. Fiscal-Ladino, M. Obando-Ceballos, M. Rosero-Moreano, D. F. Montaña, W. Cardona, L. F. Giraldo et P. Richter, «Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction,» *Analytica chimica acta*, vol. 953, pp. 23-31, **2017**.
- [2] R. P. Chicinaș, H. Bedeleian, R. Stefan et A. Măicăneanu, «Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1154, pp. 187-195, **2018**.
- [3] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv et S. Xu, «Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal,» *Journal of hazardous materials*, vol. 270, pp. 169-175, **2014**.
- [4] L. Wu, C. Yang, L. Mei, F. Qin, L. Liao et G. Lv, «Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study,» *Applied Clay Science*, vol. 99, pp. 266-274, **2014**.
- [5] [B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, « Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts » *Materials Chemistry and Physics* 138, pp. 199-203 (**2013**)]

V.2 Etude de la porosité : détermination de la surface spécifique par la méthode BET.

Les mesures de la méthode BET des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites modifiées K10, KSF et SWy-3 par $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$, $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][\text{2I}^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][\text{2NTf}_2^-]$ ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens avec la collaboration de Matthieu Courty, responsable de l'équipements BET du laboratoire.

V.2.1 Adéquation entre la température de dégazage et les températures de fusion des liquides ioniques

Avant de procéder à l'étude de l'adsorption-désorption par le gaz N_2 pour la détermination de la surface spécifique des argiles K10, KSF et SWy-3 modifiées par les quatre liquides ioniques, nous devons les caractériser par Calorimétrie différentielle à balayage DSC. En effet, lors des expériences en BET, un dégazage sous vide devra être opéré à une température de 150°C ou 100°C . Il faut donc savoir si cette température élevée n'a pas une incidence sur les liquides ioniques placés à l'intérieur des argiles. Les expériences en DSC ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, à Amiens avec la collaboration de Matthieu Courty.

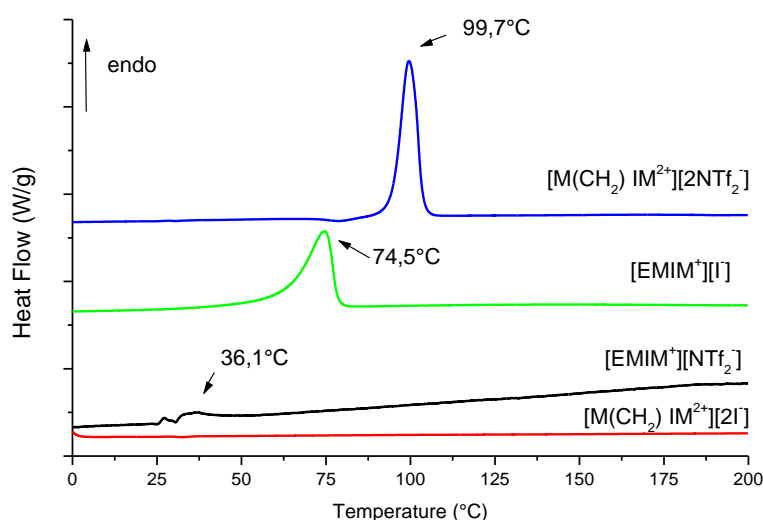


Figure V.7 : Courbes de chauffage DSC pour $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$, $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][\text{2I}^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][\text{2NTf}_2^-]$.

À partir de la Figure V.7, on remarque seul le liquide ionique dicationique $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ ne subit pas de fusion avant $100^\circ C$. Pour le liquide ionique monocationique avec l'anion I ($[EMIM^+][I^-]$), on observe une température de fusion à $74.5^\circ C$. Pour les liquides ioniques avec l'anion NTf_2^- , le monocationique passe en phase liquide pour $T= 36,1^\circ C$ alors que le dicationique possède une température de fusion très proche de $100^\circ C$. Or, avant de faire les études en BET, on doit procéder à un dégazage sous vide. Il est clair que si la température de dégazage choisie est $150^\circ C$ pour éliminer l'eau adsorbée, on va observer à l'intérieur des argiles modifiées par les liquides ioniques $EMIM^+[I^-]$, $EMIM^+[NTf_2^-]$ et $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ des modifications des structures moléculaires de nos échantillons qui pourraient fausser les résultats en BET.

La figure V.8 montre les courbes d'adsorption-désorption isothermes pour SWy-3 modifiée par $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ à $100^\circ C$ et $150^\circ C$. On observe une dégradation de la courbe d'adsorption-désorption pour un dégazage à $150^\circ C$ qui est liée à transition de phase du liquide ionique $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ dans l'argile. La mesure de la surface spécifique BET s'en trouve affectée : à $100^\circ C$ on a $S_{BET} = 2.09 \text{ m}^2/\text{g}$ alors qu'à $150^\circ C$ $S_{BET} = 0.23 \text{ m}^2/\text{g}$.

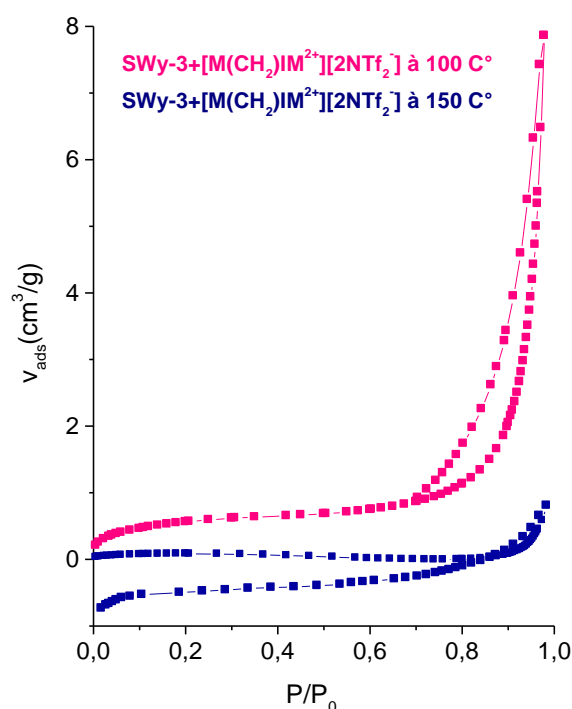


Figure V.8 : Courbes d'isothermes N_2 Adsorption-désorption pour SWy-3 modifiée par $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ avec deux températures de dégazages différentes 100 et $150^\circ C$.

Ainsi, le choix de la température de dégazage sous vide qui est une étape préalable à l'étude des courbes BET avec N_2 a un impact sur nos échantillons.

V.2.2 Limitation des résultats aux argiles modifiées par les liquides ioniques dicationiques

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par les liquides dicationiques $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ et $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ sont présentées sur la figure V.9.

Nous avons volontairement limité notre étude aux liquides ioniques dicationiques car pour le cas des liquides ioniques monocationiques $[EMIM^+][I^-]$ et $[EMIM^+][NTf_2^-]$ la température de dégazage à 100°C s'accompagne d'une transition de phase pour ces liquides ioniques si bien que les calculs des paramètres BET n'ont plus le même sens.

Sur cette figure V.9, les isothermes d'adsorption-désorption sont de type IV suivant le classement de l'IUPAC. Dans le tableau V.8, on a représenté les différents paramètres BET : la mesure de la surface BET S_{BET} en m^2/g , le volume des pores V_{pores} en cm^3/g mesuré par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) et le diamètre des pores d_{pores} calculé à partir de l'isotherme de désorption BJH.

Tableau V.8 : Résultats obtenus par la méthode BET sur purifiés K10, KSF, SWy-3 et K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$, $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$. (S_{BET} = surface spécifique BET et V = Les volumes de pores)

Les échantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_{pores} (cm^3/g)	d_{pores} (nm)
K10	280	0.139	3.90
K10+[$M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	90.97	0.057	3.55
K10+[$M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	5.77	0.0015	3.31
KSF	97.51	0.112	3.94
KSF+[$M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	90.82	0.114	3.91
KSF+[$M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	2.09	0.00038	2.88
SWy-3	44.73	0.0916	3.71
SWy-3+[$M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	2.96	0.0025	7.10
SWy-3+[$M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	1.95	0.0003	8.75

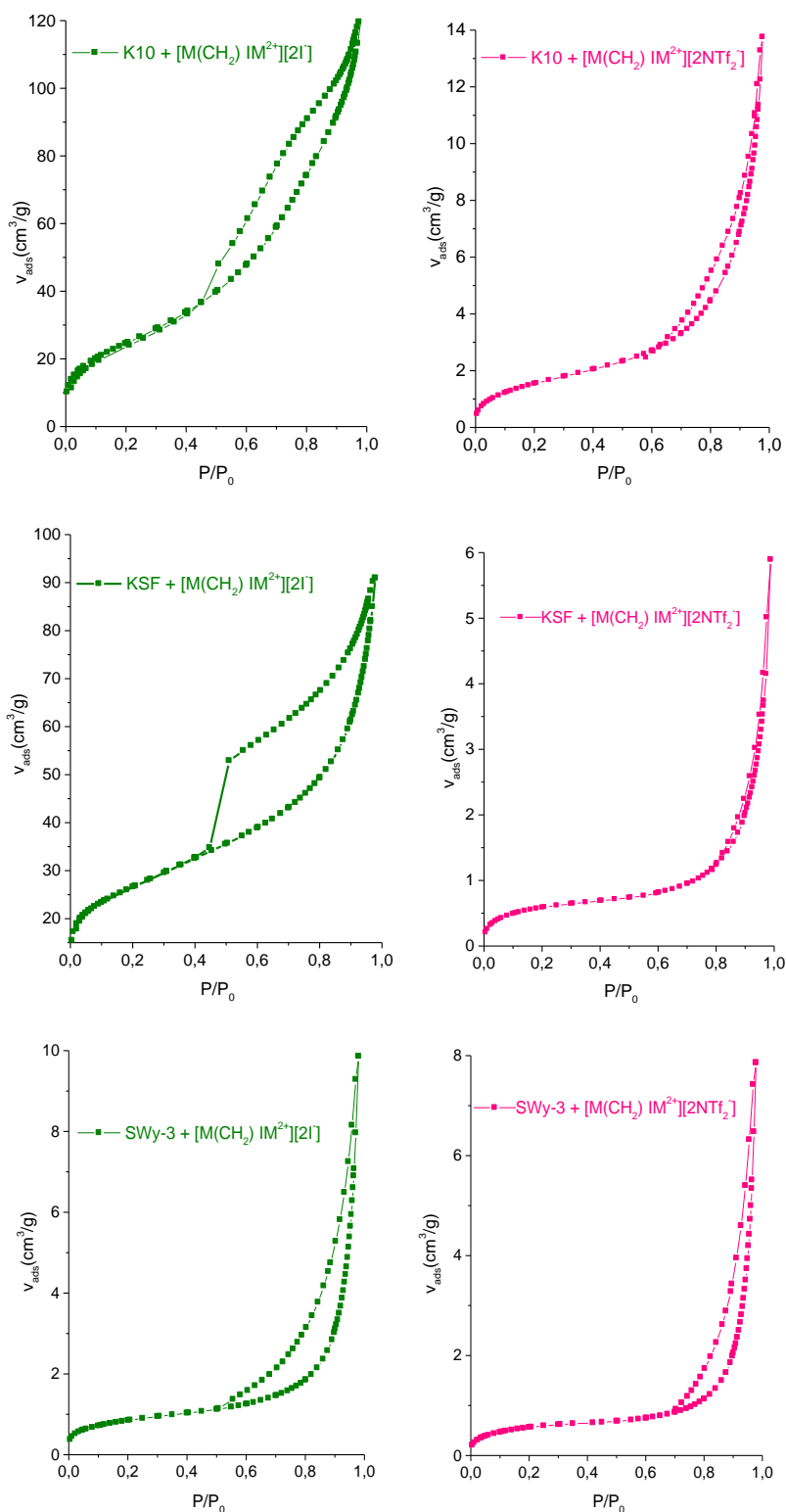


Figure V.9 : Courbes d'isothermes N_2 Adsorption-désorption pour K10, KSF et SWy-3 modifiée par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ et $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$

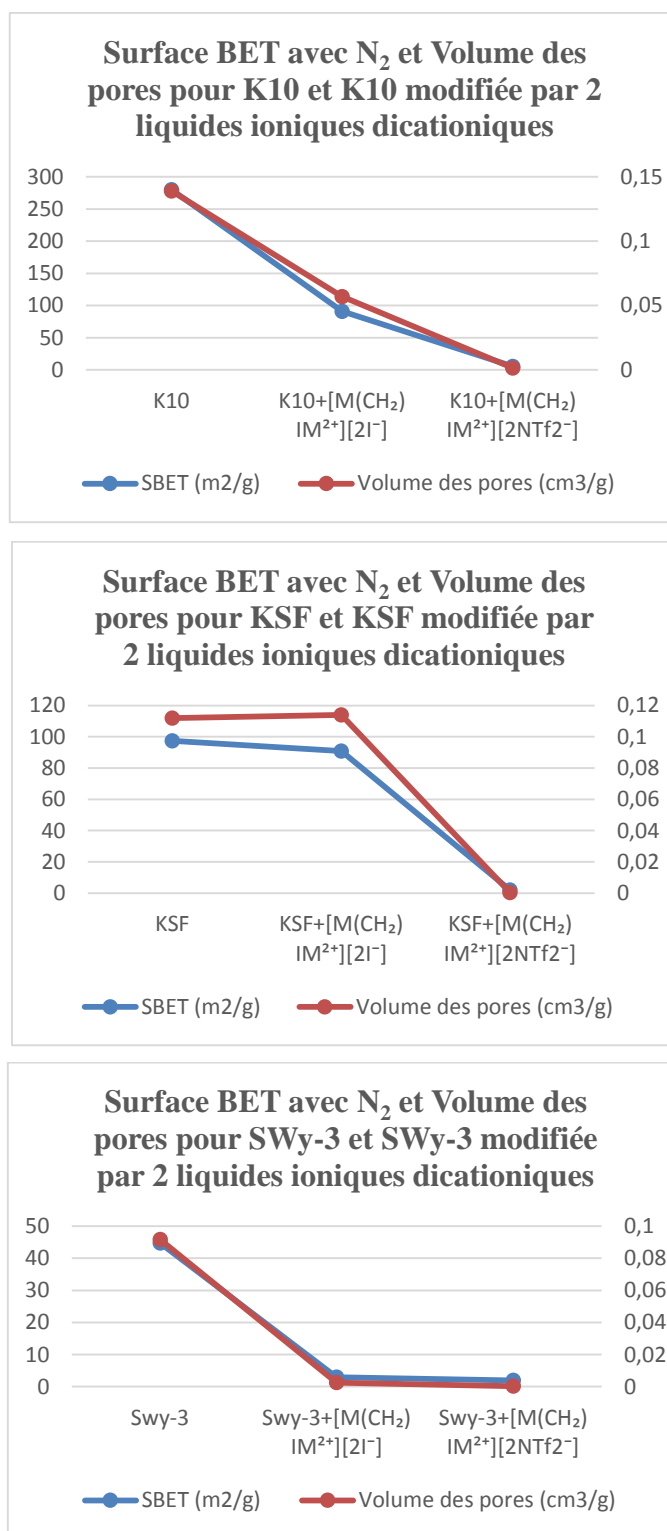


Figure V.10 : Variations de la surface BET S_{BET} et du volume des pores V_{pores} en fonction du type d'argile et en fonction des liquides dicationiques utilisés ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^{-}]$ ou $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^{-}]$)

V.2.2.1 Etude des résultats BET pour la montmorillonite K10 modifiée par les liquides ioniques dicationiques

À partir du tableau V.8 et des figures V.9 et V.10, on remarque une chute très importante de la surface spécifique S_{BET} après l'ajout de liquides ioniques dicationiques au sein de l'argile K10 : on passe de 280 m²/g pour K10 seul à environ 91 m²/g pour K10+[M(CH₂) IM²⁺][2I⁻] et à environ 6 m²/g pour K10+[M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻]. Dans le même temps, on observe que le volume des pores diminue considérablement avec l'introduction des liquides ioniques dans l'argile. Entre le K10 seul et le K10+[M(CH₂) IM²⁺][2I⁻], le volume des pores a été divisé par 2.5 alors que dans le cas de K10+[M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻], la diminution est encore plus spectaculaire : le volume des pores a été divisé par 93. La diminution du volume de pores est évidemment liée à la quantité de liquides ioniques, ce qui suggère que ceux-ci se trouvent dans les pores. La diminution de la surface spécifique et du volume des pores suggèrent donc que les liquides ioniques se trouvent dans le volume inter-réticulaire de la montmorillonite K10 [1].

D'autre part, on observe également une diminution du diamètre des pores (Voir tableau V.8) : on passe de 3,9 nm à 3,5 nm en introduisant le liquide ionique dicationique avec l'anion I⁻ et à 3.3 nm pour l'anion NTf₂⁻. On remarque également un élargissement de la distribution du diamètre des pores (Voir figure V.11) entre 3 et 10 nm. Ce phénomène est à mettre en parallèle avec le fait que la libération soudaine de l'azote gazeux au niveau de la courbe de désorption est plus ou moins proéminente à P/P₀ = 0.45 pour K10+[M(CH₂) IM²⁺][2I⁻] et à P/P₀ = 0.6 pour K10+[M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻]. Cela semble impliquer que la plupart des espaces des pores interparticules sont occupés par les liquides ioniques [1].

Comme on le sait par l'étude en diffraction par rayons X, l'ajout de liquides ioniques au sein des trois argiles a occasionné une expansion interlamellaire par intercalation. Ainsi, la diminution de la surface spécifique BET et du volume interstitiel montrent que les molécules de liquides ioniques ont entraîné un blocage sérieux de l'espace interlamellaire qui inhibe de manière plus ou moins importante le passage des molécules d'azote : le phénomène est beaucoup plus marqué pour le liquide ionique dicationique avec l'anion NTf₂⁻ qui est plus volumineux que l'anion I⁻. Les études de la distribution du diamètre des pores et de la courbe de désorption nous indiquent que les molécules de liquides ioniques non seulement entrent dans les espaces intercalaires mais aussi sont localisées à l'extérieur de l'argile.

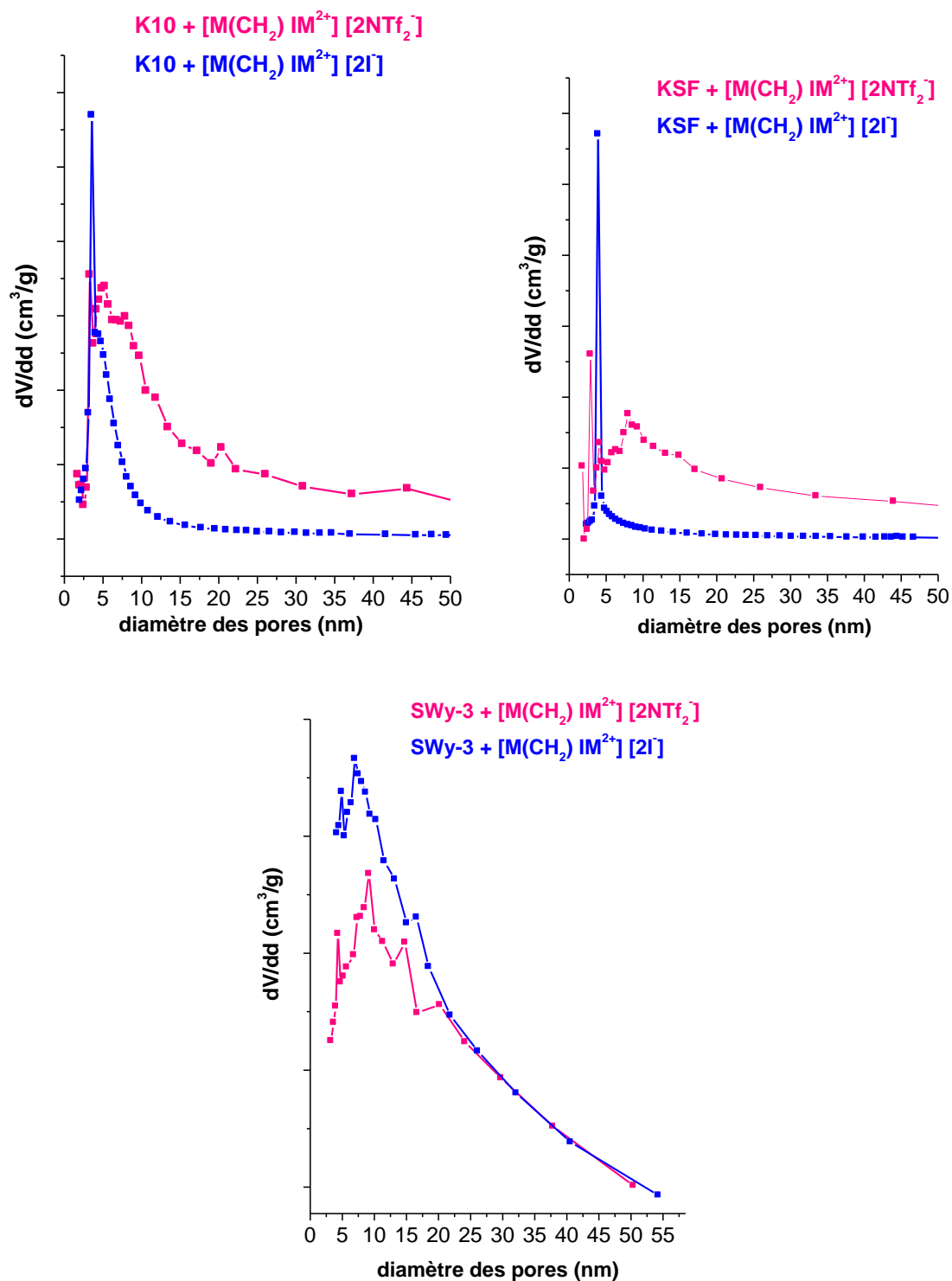


Figure V.11 : Diamètres des pores en fonction du type d'argile et en fonction des liquides dicationiques utilisés ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ ou $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$)

V.2.2.2 Etude des résultats BET pour la montmorillonite KSF modifiée par les liquides ioniques dicationiques

À partir du tableau V.8 et des figures V.9 et V.11, on remarque que la surface spécifique S_{BET} , le volume des pores et le diamètre des pores après l'ajout du liquide ionique dicationique avec

l'anion Γ au sein de l'argile KSF sont pratiquement équivalents à ceux obtenus pour le KSF seule. L'intercalation de ce liquide ionique dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite KSF semble très légèrement inhiber le passage des molécules d'azote. Ainsi, pour $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$, les molécules de liquides ioniques se trouvent presque exclusivement dans l'espace inter-réticulaire puisque nous n'observons pas d'augmentation de la distribution du diamètre des pores (Figure V.11) et une prééminence de la libération soudaine de l'azote gazeux au niveau de la courbe de désorption à $P/P_0 = 0.45$ (voir Figure V.9). Cela ne semble pas du tout être le cas de KSF modifié par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$. La chute de la surface spécifique BET d'environ de $95 \text{ m}^2/\text{g}$ pour arriver à $2 \text{ m}^2/\text{g}$, une division par environ 300 du volume des pores et une diminution du diamètre des pores de 27% (Voir tableau V.8 et figure V.10) avec un élargissement de la distribution du diamètre (Voir figure V.11) nous indiquent que le liquide ionique dicationique avec l'anion NTf_2^- occupe une très grande partie de l'espace interlamellaire et une partie de la surface externe de la montmorillonite KSF.

Aussi, si l'on cherche à capter des polluants par l'intermédiaire d'argile modifiée par des liquides ionique, le mélange $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ semble être un excellent candidat car sa surface spécifique BET reste importante sans que des molécules de liquides ioniques se trouvent sur la surface externe de l'argile. Ainsi, ce mélange sera plus à même de piéger à l'intérieur de l'argile modifiée les molécules de polluants.

À partir du tableau V.8 et des figures V.9 et V.10, on note que, contrairement à l'argile K10 où l'on pouvait remarquer une chute de la surface spécifique BET à un niveau encore acceptable pour le mélange $\text{K10} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ avec une mesure à $91 \text{ m}^2/\text{g}$, pour SWy-3, la chute de S_{BET} ainsi que celle du volume des pores est très importante dès l'ajout du liquide ionique dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$. S_{BET} passe d'environ $44 \text{ m}^2/\text{g}$ pour SWy-3 seule à $3 \text{ m}^2/\text{g}$ avec $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ et $2 \text{ m}^2/\text{g}$ avec $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$. Les deux liquides ioniques dicationiques semblent avoir sur les courbes d'adsorption-désorption isothermes des comportements identiques sauf pour la libération des molécules d'azote gazeux qui se fait en douceur pour $P/P_0 = 0,5$ pour l'anion Γ et pour $P/P_0 = 0,7$ pour l'anion NTf_2^- . Comme l'argile K10 modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$, les deux liquides ioniques semblent occuper pratiquement tout l'espace interlamellaire et se trouver sur la surface externe de l'argile.

V.2.3 Comparaison des propriétés de porosité entre les argiles modifiées par les deux liquides ioniques dicationiques

Le premier résultat marquant de cette étude est la diminution importante des paramètres BET (Surface spécifique, volume des pores, diamètre des pores) par l'ajout des deux liquides ioniques dicationiques au sein des 3 argiles comparativement au cas des argiles seules, sauf pour un cas particulier le $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ pour lequel les paramètres BET restent constants. Dans ce cas exclusivement, on remarque que le liquide ionique dicationique avec l'anion I⁻ est intercalé dans l'espace interlamellaire sans inhiber les molécules d'azote gazeux.

Pour tous les autres cas, on retrouve des molécules de liquides ioniques dicationiques qui occupent une partie de l'espace interlamellaire ($\text{K10} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$) voir la totalité (c'est le cas pour K10 , KSF , $\text{SWy-3} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$ et $\text{SWy-3} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$) et une partie de la surface externe de l'argile.

On remarque également :

- **Un effet du type d'ion :** l'effet $[\text{NTf}_2^-]$ sur les paramètres BET est très important. Il se traduit par une diminution très importante de ces paramètres comparativement à l'anion I⁻ pour les deux argiles K10 et KSF.
- **Un effet du type de montmorillonite :**
 - l'impact **des 2 liquides ioniques dicationiques sur SWy-3 est plus intense comparativement aux argiles K10 et KSF.** La montmorillonite SWy-3 se différenciant des deux autres par son taux élevé de Na⁺ dans sa structure, il semble que cette contribution de Na⁺ soit à l'origine de ce comportement particulier.
 - $\text{K10} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ garde une capacité d'adsorption encore importante puisque sa surface spécifique est voisine de 91 m²/g, mais les molécules de liquides ioniques sont réparties à la fois dans l'espace interlamellaire et sur la surface externe de K10.
 - $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ garde une capacité d'adsorption encore importante puisque sa surface spécifique est voisine de 97 m²/g, mais les molécules de liquides ioniques sont réparties exclusivement dans l'espace interlamellaire.

Afin d'illustrer ces conclusions, nous présentons la comparaison des propriétés de porosité entre les argiles avec le liquide ionique dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$.

Les figures V.12 et V.13 présentent l'adsorption-désorption isothermes pour K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ et la distribution de la taille de pores pour K10, KSF et SWy-3 modifié par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$.

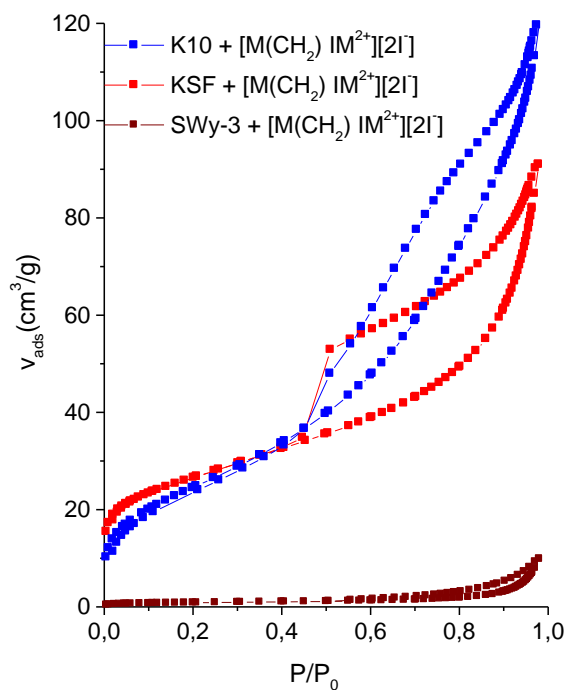


Figure V.12 : Courbes N_2 -Adsorption-désorption isothermes pour K10, KSF et SWy-3 modifié par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$

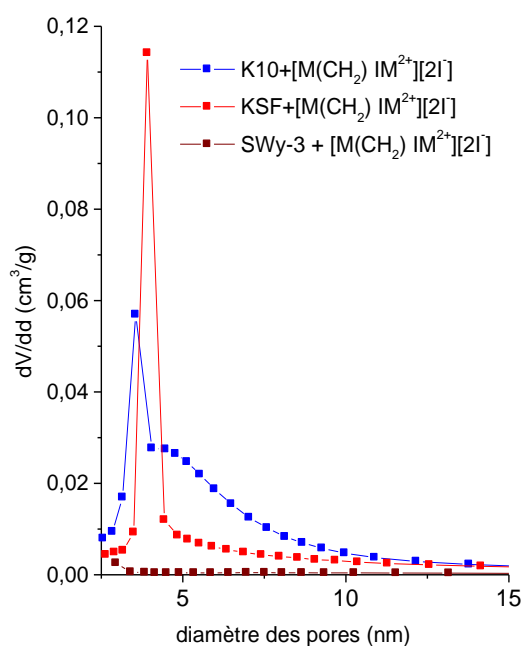


Figure V.13 : Distribution de la taille de pores pour K10, KSF et SWy-3 modifié par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$.

Les résultats obtenus par la méthode BET sur K10, KSF et SWy-3 modifiée par $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ sont résumés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Résultats obtenus par la méthode BET sur K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$

Les échantillons	S_{BET} (m ² /g)	V_{pores} (cm ³ /g)	d_{pores} (nm)
K10+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	90.97	0.057	3.55
KSF+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	90.82	0.112	3.91
SWy-3+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	2.96	0.0025	7.10

Le Tableau V.10 présente la comparaison du pourcentage de diminution des résultats obtenus par la méthode BET entre les montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ par rapport aux montmorillonites K10, KSF, SWy-3 non modifiées.

Tableau V.10 : le pourcentage de diminution des résultats obtenus par la méthode BET entre les K10, KSF, SWy-3 Mt modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ par rapport K10, KSF, SWy-3 Mt non modifiées.

Les échantillons	S_{BET} (m ² /g)	V_{pores} (cm ³ /g)	d_{pores} (nm)
K10+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	↘ 67.51 %	↘ 6 %	↘ 8.97 %
KSF+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	↗ 6 %	≈ 0 %	≈ 0.76 %
SWy-3+[M(CH ₂) IM ²⁺][2I ⁻]	↘ 93.38 %	↘ 97.27 %	↗ 47 %

On remarque ainsi que l'impact sur les paramètres BET de l'ajout du liquide ionique dicationique $[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$ est beaucoup plus important pour SWy-3 que pour K10 et presque inexistant pour KSF.

Référence

- [1] He, Hongping and Zhu, Jianxi and Yuan, Peng and Zhou, Qin and Ma, Yuehong and Frost, Ray L, "Pore structure of surfactant modified montmorillonites". In Proceedings ICAM 2008 - Ninth International Congress for Applied Mineralogy 8/2008, pages pp. 321-327, 2008.

V.3 Étude vibrationnelle en ATR/FTIR

Afin de faciliter l'exploitation des résultats :

- Nous présentons l'étude en spectroscopie IR de nos échantillons suivant 3 régions spectrales distinctes :
 - La région 4000-2500 cm^{-1} .
 - La région 1800-1300 cm^{-1} .
 - La région 1300-600 cm^{-1} .
- Nous comparons les résultats obtenus pour les argiles modifiées avec ceux concernant de K10, KSF et SWy-3 non modifiées de chapitre III et pour les liquides ioniques de chapitre IV.

V.3.1 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion I⁻.

V.3.1.1 Cas du liquide ionique monocationique

Sur la figure V.14, nous présentons le spectre ATR / FTIR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par [EMIM⁺] [I⁻] monocationique dans la région spectrale 3800-600 cm^{-1} .

Nous notons que la région spectrale la plus intense correspond dans les trois cas à la région spectrale 1300–600 cm^{-1} . Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, nous avons choisi de normaliser les spectres sur le pic le plus intense à 1000 cm^{-1} . Les assignations des modes marqués dans cette région spectrale sont énumérées dans le tableau V.11.

Nous observons l'apparition de nouveaux pics principalement dans les régions spectrales 3200-2900 cm^{-1} et 1600-1500 cm^{-1} correspondant à la signature des modes directement associés à la présence de liquides ioniques dans les argiles.

Nous observons également que les argiles ne réagissent pas de la même manière à l'intrusion du [EMIM⁺] [I⁻] dans leur structure : l'intensité des nouveaux pics est plus intense dans le cas de la montmorillonite SWy-3.

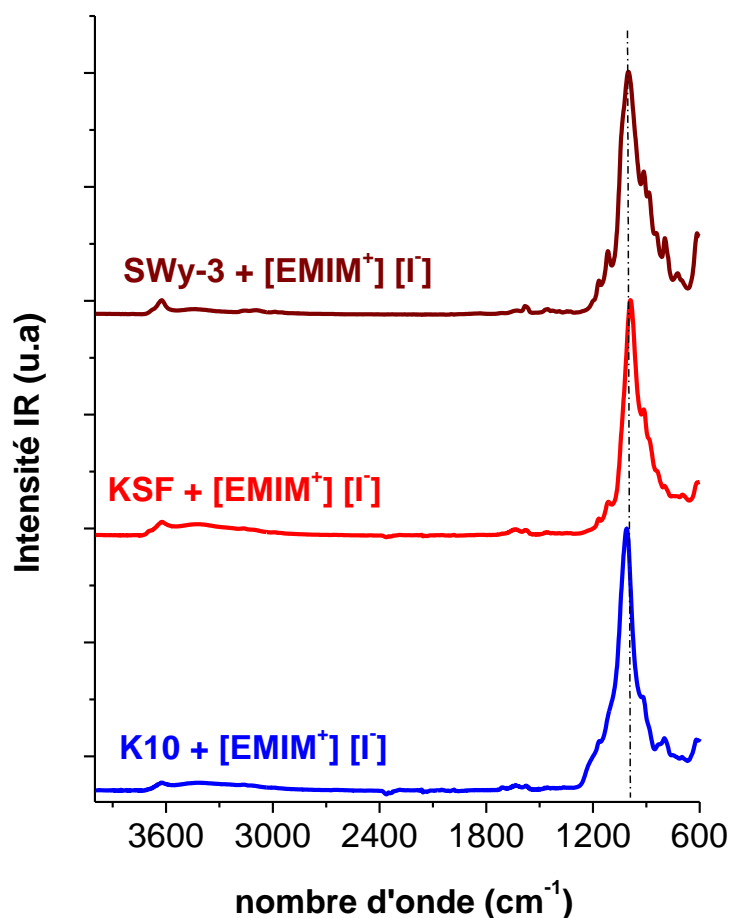


Figure V.14 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][I⁻] dans le domaine spectral 3700-600 cm⁻¹

Tableau V.11 : Assignations ATR / IFTR de K10, KSF et SWy-3 Mt modifiées par [EMIM⁺][I⁻]. (Lettre avant le groupe caractéristique, représente le type de vibration : ν : stretching, δ : bending, τ : twisting, ρ : rocking, ω : wagging. Les lettres indiquent les intensités relatives des bandes observées; vw: very weak, w: weak, m: medium, ms: medium strong, s: strong, vs: very strong, sh: shoulder). (ip: in phase, op: out of phase, s: symmetric, as: asymmetric)).

K10 + [EMIM ⁺][I ⁻]	KSF + [EMIM ⁺][I ⁻]	SWy-3 + [EMIM ⁺][I ⁻]	Assignment
4000-2500 cm⁻¹			
3648*(sh)	3695*(sh)	3676 *(sh)	ν (OH) of inner-surface
3626 (w)	3625(w)	3626 (w)	ν (OH) vibrations
3400(w)	3433 (w)	3443 (w)	ν (OH)of water
3241*(sh)	3236*(sh)	3259*(sh)	ν (OH)of water
3161 (vw)	3162 (m)	3152(vw)	ν (N-H)
3119 (w)	3117 (w)	3092 (w)	ν (N-H), ν (=C-H)
2989 (vw)	2990(w)	2988 (vw)	ν_{as} (CH ₃)
2952*(sh)	2953(vw)	2949 (vw)	ν (CH ₃ (N)HCH)
1800-1600 cm⁻¹			

1707 (vw)	1712 (vw)	1711 (vw)	$\delta(\text{H-O-H})$
1635 (w)	1643* (w)	1642*(sh)	$\delta(\text{O-H})$ eau, Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$
***	***	1622(vw)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$,
1584*(sh)	1584 (w)	1584 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N}))/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
1574 (w)	1576 (w)	1573*(sh)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N}))/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
1470(vw)	1470(vw)	1469(w)	$\delta(\text{CH}_3)$,
1453(vw)	1453(vw)	1452(w)	$\delta(\text{CH}_2)$, CCH HCH asym bend
1429 (vw)	1424 (vw)	1428(vw)	$\delta(\text{O-H})$ ip vibration
1391(vw)	1389 (vw)	1389 (vw)	$\text{CH}_2(\text{N})$, $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str
1363(vw)	1362+1347(vw)	1361*(sh)+1347(vw)	$\delta(\text{O-H})$ ip vib./ ring ip _s Str
1330(vw)	1327 (vw)	1326 (vw)	ring ip _s Str/ $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$
1300-600 cm⁻¹			
1229*(sh)	***	1202 *(sh)	$\delta(\text{O-H})$ ip vibration/ $\delta(\text{C-H})$
1168 (m)	1169 (m)	1168(m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$, Si-NH-Si
1105*(sh)	1116 (m)	1117(m)	Silica/ $\nu(\text{C}-\text{C})$
1039*(sh)	1037*(sh)	1040*(sh)	$\nu(\text{Si-O})$
1007 (vs)	988 (vs)	1010* (vs)	$\nu(\text{Si-O})$,
914 (m)	913 (m)	914 (s)	$\delta(\text{Al-Al-OH})$
882*(sh)	878	882 (s)	$\delta(\text{AlFeOH})$
832 (m)	836 (m)	842 (m)	$\delta(\text{AlMgOH})$
797*(sh)	792(m)	796 m+777*(sh)	$\nu(\text{Si-O})/\text{NC}(\text{H})\text{N}$ et CCH bend
***	744*(sh)	727 (m)	$\nu(\text{Si-O})$, anion interaction
696*(sh)	690 (m)	690*(sh)	$\nu(\text{Si-O})$,
612 (m)	610 (m)	612 (m)	$\omega(\text{N-H})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$, Al-O, Si-O

V.3.1.1.1 Etude dans la région spectrale 4000 - 2500 cm⁻¹

La figure V.15 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par [EMIM⁺] [I⁻] dans le domaine spectral 4000-2500 cm⁻¹, ce spectre est normalisé sur le pic à 3625 cm⁻¹.

En comparant les figures V.15 et III.5 dans la région spectrale de 4000-3200 cm⁻¹, aucune distinction de comportement vibrationnel ne peut être observée entre les argiles purifiées et les argiles modifiées par [EMIM⁺] [I⁻].

Cependant, en comparant les tableaux V.11 et III.6, nous constatons des déplacements importants pour deux modes attribués à $\nu(\text{O-H})$ d'eau : 3405 et 3230 cm⁻¹. Pour K10, nous observons un décalage d'environ +5 cm⁻¹ pour les pics à 3405 et 3230 cm⁻¹ avec [EMIM⁺] [I⁻]. Pour KSF et SWy-3, les changements de nombre d'ondes sont plus significatifs : pour KSF pour le pic à 3405 cm⁻¹, on note +28 cm⁻¹ avec [EMIM⁺] [I⁻], pour SWy-3 pour le même pic on observe un déplacement de +38 cm⁻¹ et +25 cm⁻¹ pour le pic à 3230 cm⁻¹ avec [EMIM⁺] [I⁻]. En conséquence, la présence de liquide ionique à l'intérieur de la structure de la montmorillonite a un impact direct et très significatif sur ces modes de vibration attribués à $\nu(\text{O-H})$ d'eau.

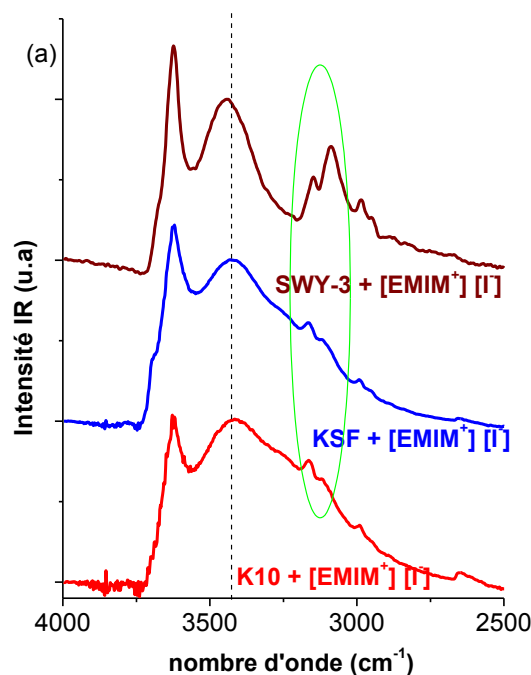


Figure V.15 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][I⁻] dans le domaine spectral 4000-2500 cm⁻¹

Pour estimer cet effet, nous présentons dans le tableau V.12 un rapport d'intensité entre les trois argiles modifiées observées définies par les cations $\mu_1 = I_{3420}/I_{3625} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ d'eau})/I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles})$. En comparaison avec le même ratio d'intensité calculé pour les montmorillonites purifiées, nous notons que l'introduction de [EMIM⁺][I⁻] à l'intérieur des trois argiles a permis de différencier le rapport d'intensité pour chaque argile modifiée. Cela semblerait indiquer que [EMIM⁺][I⁻] influe différemment sur le comportement vibrationnel du mode $\nu(\text{O-H})$ de l'eau dans les trois argiles différentes. En effet, les rapports d'intensité diffèrent par rapport à la valeur prise pour les montmorillonites purifiées seules : pour K10, μ_1 passe de 0.88 à 0.98, pour KSF de 0.88 à 0.81 et pour SWy-3 de 0.83 à 0.75.

On a vu dans le chapitre III qui concernait l'étude des trois argiles seules en ATR/FTIR qu'à partir de la mesure des trois rapports d'intensité définies par $I_{3405}/I_{3620} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles})$, $I_{3235}/I_{3620} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles})$ et $I_{3405}/I_{3235} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau}) / I(\nu(\text{O-H}) \text{ de l'eau})$, la contribution du mode vibrationnel $\nu(\text{O-H})$ groupements hydroxyles était plus grande que celle de $\nu(\text{O-H})$ de l'eau, quelque soit l'argile (Tableau III.4). Ceci nous avait conduit à penser qu'il y avait plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire que sur la surface externe de chacun des argiles. On avait également remarqué que pour SWy-3 ces rapports étaient toujours légèrement

inférieurs par rapport à K10 et KSF, ce qui semblait indiquer que la présence d'ions Na^+ en abondance dans SWy-3 avait augmenté sa capacité à attirer des molécules d'eau entre les feuillets. Par conséquent, au vue des résultats du rapport d'intensité μ_1 , nous pouvons émettre les interprétations suivantes :

- Pour K10+[EMIM⁺] [I⁻], μ_1 passe de 0.88 à 0.98. Ceci semble indiquer qu'il y aurait moins de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire ou plus de molécules d'eau sur la surface externe avec du liquide ionique que sans.
- Pour KSF+[EMIM⁺] [I⁻], μ_1 baisse de 0.88 à 0.81. Ceci semble indiquer qu'il y aurait plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire avec du liquide ionique que sans ou moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile.
- Pour SWy-3+[EMIM⁺] [I⁻], μ_1 baisse de manière plus importante en passant de 0.83 à 0.75. Ceci semble montrer qu'il y aurait beaucoup plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire avec du liquide ionique que sans ou beaucoup moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour les liquides ioniques (tableau IV.1) et ceux concernant les argiles modifiées (tableau V.12), nous notons que le pic à 3133 cm^{-1} est attribué au mode ν (N-H) pour [EMIM⁺] [I⁻] décalé à 3161 cm^{-1} pour K10 modifié par [EMIM⁺] [I⁻] (environ -30 cm^{-1}). Le décalage est encore plus notable pour le pic à 3052 cm^{-1} affecté au mode ν (=C-H) : environ 55 cm^{-1} . Pour KSF, nous avons observé le même phénomène dans la même proportion alors que pour SWy-3 modifiée par [EMIM⁺] [I⁻], l'augmentation est moindre pour les deux pics : $+20$ et $+40 \text{ cm}^{-1}$ respectivement.

De la même manière que précédemment, nous pouvons estimer un nouveau rapport d'intensité entre les trois argiles modifiées observées définies par $\mu_2 = I_{3160}/I_{3115} = I_{\nu(\text{N-H})}/I_{[\nu(\text{N-H}),\nu(\text{C-H})]}$, des valeurs 1.17 pour K10 modifiée, 1.20 pour KSF modifiée et 0.72 pour SWy-3 modifiée. Ceci confirme que K10 et KSF modifiés ont à peu près le même comportement dans cette zone. En revanche, la montmorillonite SWy-3 modifiée semble avoir le même comportement entre μ_1 et μ_2 . Comparativement aux autres mélanges, on a un rapport plus faible. Ce phénomène semble confirmer le rôle spécifique joué par cette argile, lié certainement à la présence significative de Na^+ dans la structure SWy-3.

Tableau V.12 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiés par le [EMIM⁺] [I⁻] liquide ionique dans le domaine spectral 4000-2600 cm⁻¹.

Modified Clays	$\mu_1=I_{3420}/I_{3625}$ [EMIM ⁺] [I ⁻]	$\mu_2=I_{3160}/I_{3115}$ [EMIM ⁺] [I ⁻]	$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$ [EMIM ⁺] [I ⁻]	$\mu_4=I_{3625}/I_{3115}$ [EMIM ⁺] [I ⁻]	$\mu_5=I_{3420}/I_{3115}$ [EMIM ⁺] [I ⁻]
K10	0.98± 0.02	1.17± 0.02	1.35± 0.02	1.58± 0.02	1.56± 0.02
KSF	0.81± 0.02	1.20± 0.02	1.85± 0.02	2.19± 0.02	1.82± 0.02
SWy-3	0.75± 0.02	0.72± 0.02	2.30± 0.02	4.08± 0.02	3.13± 0.02

Afin d'essayer d'évaluer la présence de liquides ioniques par rapport aux molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire, on peut analyser le rapport d'intensité suivant $\mu_3 = I_{3620}/I_{3160} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I \nu(\text{N-H})$ (Voir tableau V.12). On remarque tout d'abord que la contribution vibrationnelle du mode $\nu(\text{O-H})$ groupements hydroxyles est toujours plus grande que celle du mode $\nu(\text{N-H})$ liée uniquement au liquide ionique. C'est pour le mélange K10+[EMIM⁺] [I⁻] qu'il est le plus petit comparativement aux deux autres argiles. Ceci semble nous indiquer que c'est la montmorillonite K10 qui a absorbé le plus de liquide ionique. Ceci est conforme avec la valeur de la surface spécifique BET qui valait environ 280 m²/g. Inversement, c'est le mélange SWy-3+[EMIM⁺] [I⁻] qui a accueilli le moins de molécules de liquides ioniques (μ_3 est le plus grand à 2.3), ce qui est conforme avec le fait que la montmorillonite SWy-3 avait la plus faible surface spécifique BET (45 m²/g). Cependant, la valeur de ce rapport ne nous indique pas en quelles proportions les molécules de liquide ionique se trouve à la surface externe de l'argile comparativement à l'espace inter-réticulaire.

Il est intéressant également de comparer la contribution en intensité du second mode vibrationnel lié aux molécules du liquide ionique $\nu(\text{N-H}), \nu(=\text{C-H})$ à 3115 cm⁻¹ avec les molécules d'eau placées au niveau de la surface externe (mode vibrationnel $\nu(\text{O-H})$ d'eau à 3420 cm⁻¹) et aux molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire (mode vibrationnel $\nu(\text{O-H})$ groupements hydroxyles). Dans le tableau V.12, on donne les deux rapports d'intensité $\mu_4=I_{3625}/I_{3115} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I [\nu(\text{N-H}), \nu(=\text{C-H})]$ et $\mu_5=I_{3420}/I_{3115} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I [\nu(\text{N-H}), \nu(=\text{C-H})]$. Pour μ_4 , la contribution des molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire semble dominer celle des molécules de liquides ioniques puisque μ_4 est supérieure à 1. Plus la capacité d'adsorption de l'argile est importante plus les molécules d'eau semble prendre le dessus sur celles du liquide ionique monocationique :

- Pour K10, $S_{\text{BET}} = 280 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\mu_4 = 1.58$ pour le mélange K10+[EMIM⁺] [I⁻]

- Pour KSF, $S_{\text{BET}} = 98 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\mu_4 = 2.19$ pour le mélange KSF+[EMIM⁺] [I⁻]
- Pour SWy-3, $S_{\text{BET}} = 45 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\mu_4 = 4.08$ pour le mélange SWy-3+[EMIM⁺] [I⁻]

Pour le rapport d'intensité μ_5 , on observe des valeurs sensiblement égales à μ_4 , à part pour le mélange SWy-3+[EMIM⁺] [I⁻] où l'on note une baisse de 23%. Ceci semble indiquer qu'il y aurait plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire que sur la surface externe pour ce mélange alors que pour les deux autres mélanges la répartition serait pratiquement identique.

V.3.1.1.2 Etude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm^{-1}

La figure V.16 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par [EMIM⁺] [I⁻] dans le domaine spectral 1800-1300 cm^{-1} . Le spectre a été normalisé sur le pic à 1000 cm^{-1} .

Comparativement aux cas des argiles seules (figures III.6), dans la région spectrale 1800-1300 cm^{-1} , nous observons de nouveau un comportement vibratoire spécifique pour la montmorillonite SWy-3 modifiée en comparaison avec les montmorillonites K10 et KSF modifiées (voir figure V.16)

Nous remarquons des différences d'intensité de pics entre la montmorillonite SWy-3 et les deux autres montmorillonites. En comparaison avec les K10, KSF et SWy-3 purifiés, nous observons l'existence de nouveaux pics attribués uniquement au [EMIM⁺] [I⁻] vers 1584, 1469, 1450, 1390 et 1328 cm^{-1} , correspondant au mode de valence de CH₂ (N) / CH₃ (N). En comparant les résultats obtenus pour les liquides ioniques seuls (tableau IV.1) et ceux concernant les argiles modifiées (tableau V.11), nous notons que les pics aux 1569, 1463, 1445, 1386, 1338 cm^{-1} sont décalés en nombre d'onde de manière importante comparativement à [EMIM⁺] [I⁻] :

- Pour K10 modifiée, on note les décalages suivants 1574 (+5 cm^{-1}), 1470 (+8 cm^{-1}), 1453 (+8 cm^{-1}), 1391 (+5 cm^{-1}) et 1330 cm^{-1} (-8 cm^{-1}),
- Pour KSF modifiée, on observe le même phénomène dans les mêmes proportions,
- Pour SWy-3 modifié par [EMIM⁺] [I⁻], le décalage est plus important pour le pic à 1338 cm^{-1} : il passe à 1326 cm^{-1} soit -12 cm^{-1} .

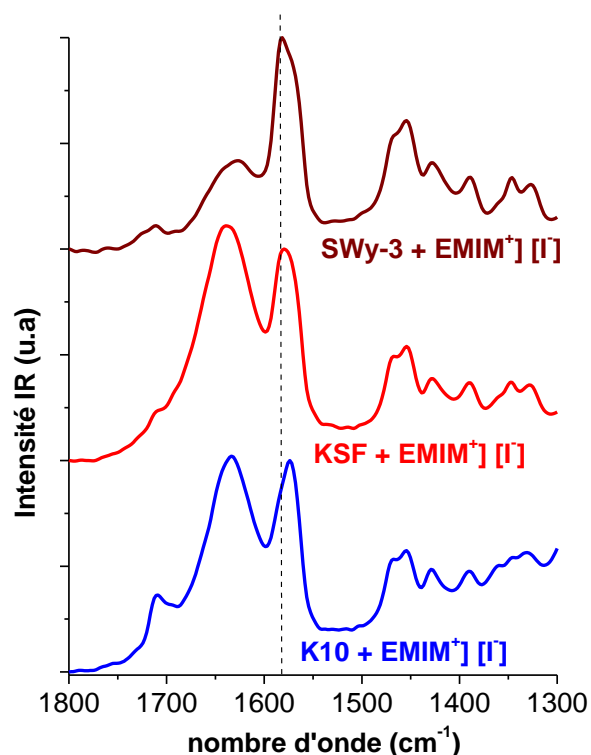


Figure V.16 : Spectres ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][I⁻] dans le domaine spectral 1800-1300 cm⁻¹.

Afin d'évaluer les variations d'intensité des pics à 1710, 1640 et 1585 cm⁻¹, nous introduisons dans le tableau V.13 différents rapports d'intensité entre les trois argiles modifiées observées définies par $k_1 = I_{1710}/I_{1640} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{[\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau}, \nu(\text{C=N})]}$, $k_2 = I_{1710}/I_{1585} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ and $k_3 = I_{1640}/I_{1585} = I_{[\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau}, \nu(\text{C=N})]}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$. En comparaison aux valeurs de k pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiés (voir tableau III.4), avec l'introduction du liquide ionique [EMIM⁺][I⁻] à l'intérieur de ces argiles, k et k_1 diffèrent de manière significative : chaque argile modifiée a une valeur différente de k_1 par opposition au cas de l'étude sur l'argile purifiée (le K10 modifié passe de 0.62 à 0.36, le KSF modifié de 0.62 à 0.21 et le SWy-3 modifié de 0.32 à 0.27). Par rapport à l'expression de k pour les argiles purifiées seules, le mode vibrationnel à 1640 cm⁻¹ prend en compte deux contributions celle des molécules d'eau et celle des molécules de liquides ioniques (vibrations de valence de C=N) si bien que mécaniquement k_1 doit être plus petit que k . Néanmoins, la valeur de k_1 pour chaque argile ne diminue pas dans les mêmes proportions : pour K10+[EMIM⁺][I⁻] la diminution est de 42%, pour KSF+[EMIM⁺][I⁻] de 66% et pour SWy-3+[EMIM⁺][I⁻] la diminution est de 16%. Il existe deux emplacements différents pour les molécules d'eau et de liquides ioniques : soit sur la surface externe de l'argile soit dans l'espace inter-réticulaire. Il est difficile ici de pouvoir

identifier les contributions vibrationnelles de chacun, mais il est clair qu'elles sont différentes d'une argile à une autre. Néanmoins, si nous supposons que le mode vibrationnel à 1710 cm^{-1} serait un témoin de la contribution des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire et le mode vibrationnel à 1640 cm^{-1} serait lié directement aux molécules d'eau placées sur la surface externe de l'argile, que deviennent les interprétations de ces rapports d'intensité ?

Tableau V.13 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiées par le [EMIM⁺][I⁻] liquide ionique dans le domaine spectral 1800-1300 cm^{-1} .

Clays	$k = k_1 = I_{1710}/I_{1640}$ [EMIM ⁺][I ⁻]	$k_2 = I_{1710}/I_{1585}$ [EMIM ⁺][I ⁻]	$k_3 = I_{1640}/I_{1585}$ [EMIM ⁺][I ⁻]
K10	0.36 ± 0.02	0.37 ± 0.02	1.02 ± 0.02
KSF	0.21 ± 0.02	0.24 ± 0.02	1.12 ± 0.02
SWy-3	0.27 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.41 ± 0.02

Pour le rapport d'intensité k_2 , les K10 et KSF modifiés semblent avoir le même comportement que k_1 . Ceci impliquerait que les molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire des argiles modifiées seraient en plus faible quantité par rapport aux molécules de liquides ioniques. Par contre, pour SWy-3 modifiée, on observe une diminution importante de k_2 par rapport à k_1 : on passe de 0.27 à 0.11. Cela signifie que la contribution vibrationnelle du mode $\nu(\text{CH}_2(\text{N}))$ lié uniquement au liquide ionique est beaucoup plus importante que celle obtenue pour les molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire de l'argile. Pour le rapport d'intensité k_3 , les K10 et KSF modifiées semblent avoir le même comportement : une valeur proche de 1 ce qui signifie que les deux modes semblent avoir une contribution vibrationnelle identique. Ce phénomène serait lié au faible nombre de molécules d'eau sur la surface externe. Inversement, pour SWy-3 modifiée, k_3 est divisé par deux comparativement à K10 et KSF modifiées ce qui pourraient signifier qu'il y a moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile modifiée.

Ainsi, à partir de l'hypothèse faite sur la contribution des deux modes de déformation O-H, l'étude de ces trois rapports semblerait montrer que les molécules de liquides ioniques sont prioritairement dans l'espace inter-réticulaire pour K10+[EMIM⁺][I⁻] et KSF+[EMIM⁺][I⁻], alors que pour SWy-3+[EMIM⁺][I⁻] elles auraient remplacé plus de molécules d'eau sur la surface externe. Cette hypothèse doit encore être confirmée.

V.3.1.1.3 Etude dans la région spectrale 1300 - 600 cm^{-1}

En comparant les résultats obtenus uniquement pour argiles figure III.7 et ceux concernant les argiles modifiées figure V.17 dans la région spectrale 1300-1600 cm^{-1} , nous n'observons aucun changement réel entre les spectres FTIR/ATR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées et leurs modifiées par [EMIM⁺][I⁻]. Ceci est certainement compréhensible du fait que dans cette région spectrale, les K10, KSF et SWy-3 Mt et [EMIM⁺][I⁻] ont des modes différents mais actifs avec le même nombre d'ondes.

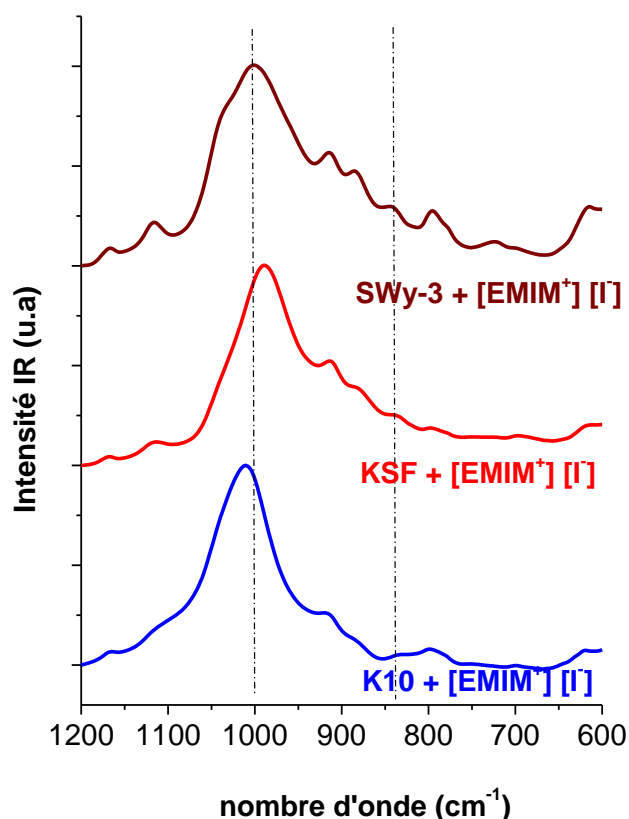


Figure V.17 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][I⁻] dans le domaine spectral 1200-600 cm^{-1}

V.3.1.2 Cas du liquide ionique dicationique

Sur la figure V.18, nous présentons le spectre d'ATR/IFTR pour K10, KSF et SWy-3 modifiées par [M(CH₂)₂IM²⁺][2I⁻] dicationique dans la région spectrale 3800-600 cm^{-1} .

Afin de comparer les spectres d'entre eux, nous avons normalisé les spectres sur le pic le plus intense à 1000 cm^{-1} . Le tableau V.14 présente les assignations des modes marqués dans cette région spectrale.

Nous remarquons la signature des modes directement associés à la présence de liquides ioniques dans les argiles dans les régions spectrales 3200-2900 cm^{-1} et 1600-1500 cm^{-1} .

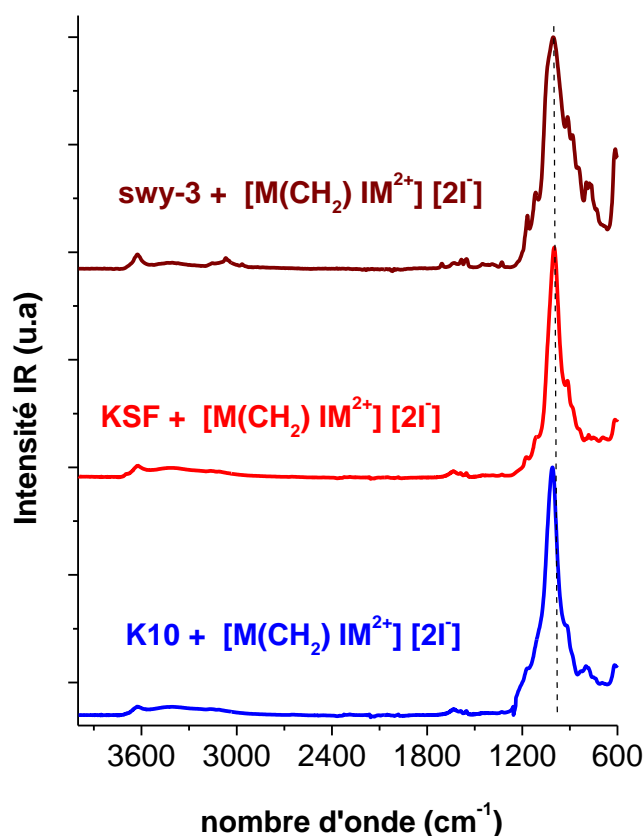


Figure V.18 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(CH_2)IM^{2+}] [2I^-]$ dans le domaine spectral $3700-600\text{ cm}^{-1}$

Tableau V.14 : Les bandes ATR/FTIR observées et leur assignation pour K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[M(CH_2)IM^{2+}] [2I^-]$

K10 + $[M(CH_2)IM^{2+}] [2I^-]$	KSF + $[M(CH_2)IM^{2+}] [2I^-]$	SWy-3 + $[M(CH_2)IM^{2+}] [2I^-]$	Assignement
4000-2500 cm^{-1}			
3648*(sh)	3648*(sh)	3678*(sh)	$\nu(\text{OH})$ of inner-surface
3627 (w)	3624 (w)	3626 (w)	$\nu(\text{OH})$ vibrations
3410*(w)	3427 (w)	3421 (w)	$\nu(\text{OH})$ of water
3251*(sh)	3225*(sh)	3254 *(sh)	$\nu(\text{OH})$ of water
3165 (w)	3165	3157 (w)	$\nu(\text{N-H})$
3142*(sh)	3144*(sh)	***	$\nu(\text{N-H})$
3114 (w)	3114 (w)	3101*(sh)	$\nu(\text{N-H})$, $\nu(=\text{C-H})$
***	***	3069 (w)	$\nu(=\text{C-H})$
2972*(sh)	2972*(sh)	2995 (vw)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
***	***	2966 (w)	$\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH})$
1800-1600 cm^{-1}			
1694*(sh)	1727*(sh)	1707 (w)	$\delta(\text{H-O-H})$
1633 (w)	1633(w)	1642 (w)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$,
***	***	1626(w)	Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$,

1589 (w)	1588(vw)	1581 (w)	ν_{as} (CH ₂ (N))/ ν (CH ₃ (N)CN)
1566*(sh)	1566*(sh)	1561*(sh)	ν_{as} (CH ₂ (N))/ ν (CH ₃ (N)CN)
1552(vw)	1552(vw)	1552(w)	ν (C=N)
1469*(sh)	1467*(sh)	1470*(sh)	δ (CH ₃),
1452 (vw)	1450(vw)	1450(w)	δ (CH ₂), CCH HCH asym bend
1425 (vw)	1425 (vw)	1415 (vw)	δ (O-H) ip vibration
1388 (vw)	1388 (vw)	1390 (w)	CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str
***	***	1369 *(sh)	δ (O-H) ip vib./ ring ip _s Str
1330 (vw)	1329(vw)	1328 (w)	ring ip _s Str/CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN
1300-600 cm⁻¹			
1165 (m)	1166 (m)	1168 (m)	ν_{as} (CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN, Si-NH-Si
1103*(sh)	1118(m)	1119 (m)	Silica/ ν (C-C)
1038*(sh)	1037*(sh)	1038*(sh)	ν (Si-O)
1006 (vs)	1001 (vs)	1009 (vs)	ν (Si-O),
914 (m)	913 (m)	913 (m)	δ (AlAlOH)
881*(sh)	881*(sh)	880 (m)	δ (AlFeOH)
835*(sh)	832(m)	842 (m)	δ (AlMgOH)
792*(sh)	800-779 (m)	798 (m)	ν (Si-O)/NC(H)N et CCH bend
740*(sh)	745(m)	777 (m)+763 (m)	ν (Si-O), anion interaction
693*(sh)	689*(sh)	730 (m)	ν (Si-O),
621 (m)	611 (m)	609 (m)	ω (N-H)/CH ₃ (N)CN, Al-O, Si-O

V.3.1.2.1 Etude dans la région spectrale 4000 - 2500 cm⁻¹

La figure V.19 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] dans le domaine spectral 4000-2500 cm⁻¹, ce spectre est normalisé sur le pic à 3626 cm⁻¹.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour argiles le figure III.5 et ceux concernant les argiles modifiées figure V.19 dans la région spectrale dans la région spectrale de 4000-2700 cm⁻¹. Nous distinguons dans cette région deux zones spectrales 4000-3200 et 3200-2500 cm⁻¹.

4000-3200 cm⁻¹ : En comparant le figure III.5 et V.19, nous notons à première vue aucune distinction de comportement vibrationnel entre les argiles purifiées et les argiles modifiées par [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻].

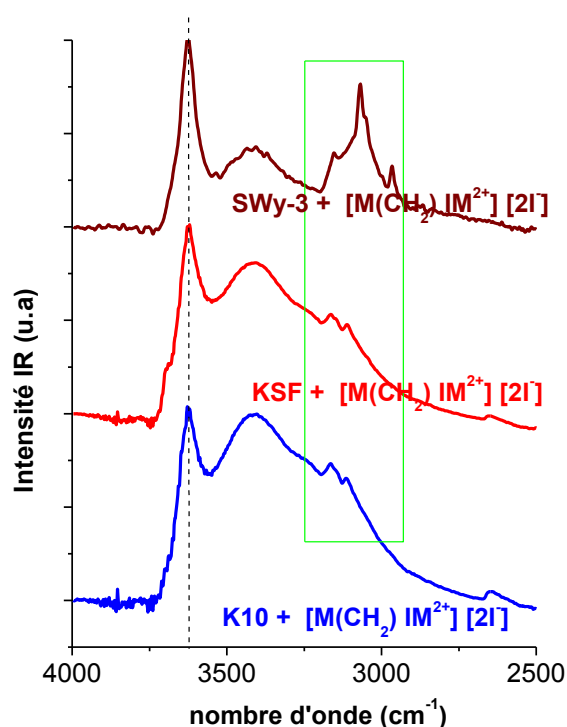


Figure V.19 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ dans le domaine spectral $3800-2600\text{cm}^{-1}$.

Cependant, en comparant les tableaux V.14 et III.6, nous avons constaté des déplacements importants pour deux modes attribués à ν (O-H) d'eau : 3405 et 3230 cm^{-1} :

- Pour K10, nous observons un décalage d'environ $+5\text{ cm}^{-1}$ pour les pics à 3405 et $+25\text{ cm}^{-1}$ pour le pic à 3230 cm^{-1} avec $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$.
- Pour KSF, on note $+20\text{ cm}^{-1}$ pour le pic à 3405 cm^{-1} et $+5$ pour le pic à 3230 avec $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$,
- Pour SWy-3, on remarque $+20\text{ cm}^{-1}$ pour le pic à 3405 cm^{-1} avec $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ et 25 cm^{-1} pour le pic à 3230 cm^{-1} avec $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$.

Donc la présence de $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ à l'intérieur de la structure de la montmorillonite a un impact direct sur les modes de ν (O-H).

3200-2500 cm^{-1} : correspondant aux modes de valence des N-H, =C-H et CH qui sont liés à la présence de $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ dans le mélange. Nous observons que le mode vibrationnel assigné à des vibrations de N-H domine dans les trois montmorillonites modifiées par $M(CH_2) IM^{2+} [2I^-]$. En comparant les résultats obtenus uniquement pour les liquides ioniques (tableau

IV.1) et ceux concernant les argiles modifiées par $M(CH_2)IM^{2+}[2I^-]$ (tableau V.14), nous notons que l'introduction de ce liquide ionique dicationique à l'intérieur de l'argile permet l'apparition de nouveaux pics dans cette région spectrale : pour K10 et KSF modifiées, le pic à 3162 cm^{-1} est transformé en deux pics à 3165 et 3144 cm^{-1} alors que pour SWy-3 modifiée, le pic à 3092 cm^{-1} est divisé en trois pics à 3101 , 3069 et 3049 cm^{-1} .

Tableau V.15 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiées par le $[EMIM^+][I^-]$ et par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ dans le domaine spectral $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$.

Modified Clays	$\mu_1=I_{3420}/I_{362}$	$\mu_1=I_{3420}/I_{3625}$	Intensity variation	$\mu_2=I_{3160}/I_{3115}$	$\mu_2=I_{3160}/I_{3115}$	Intensity variation
	$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$		$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	
K10	0.98 ± 0.02	0.95 ± 0.02	$(3\%) \approx$	1.17 ± 0.02	1.11 ± 0.02	$(5\%) \approx$
KSF	0.81 ± 0.02	0.81 ± 0.02	=	1.20 ± 0.02	1.13 ± 0.02	$(6\%) \approx$
SWy-3	0.75 ± 0.02	0.42 ± 0.02	$(44\%) \downarrow\downarrow$	0.72 ± 0.02	0.49 ± 0.02	$(32\%) \downarrow\downarrow$

Modified Clays	$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$	$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$	Intensity variation	$\mu_4=I_{3625}/I_{3115}$	$\mu_4=I_{3625}/I_{3115}$	Intensity variation
	$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$		$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	
K10	1.35 ± 0.02	1.41 ± 0.02	$(4\%) \approx$	1.58 ± 0.02	0.39 ± 0.02	$(75\%) \downarrow\downarrow\downarrow$
KSF	1.82 ± 0.02	1.79 ± 0.02	$(3\%) \approx$	2.19 ± 0.02	1.86 ± 0.02	$(15\%) \downarrow$
SWy-3	2.30 ± 0.02	2.42 ± 0.02	$(5\%) \approx$	4.08 ± 0.02	1.28 ± 0.02	$(69\%) \downarrow\downarrow\downarrow$

Modified Clays	$\mu_5=I_{3420}/I_{3115}$	I_{3420}/I_{3115}	Intensity variation
	$[EMIM^+][I^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	
K10	1.56 ± 0.02	1.56 ± 0.02	=
KSF	1.82 ± 0.02	1.58 ± 0.02	$(13\%) \downarrow$
SWy-3	3.13 ± 0.02	0.59 ± 0.02	$(81\%) \downarrow\downarrow\downarrow$

Comme pour le cas du mélange des trois argiles avec le liquide ionique monocationique, on peut estimer les mêmes rapports d'intensité μ_1 , μ_2 , μ_3 , μ_4 et μ_5 pour le mélange avec le liquide ionique dicationique associé (Voir tableau V.15).

À la différence des mélanges avec le liquides ionique monocationique, nous avons pu obtenir des informations sur la porosité de nos échantillons dans le cas du mélange des argiles avec le

liquide ionique dicationique (chapitre V.2). Nous avons montré par l'étude des courbes isothermes d'adsorption-désorption pour nos trois mélanges que :

- Pour KSF+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻], le mélange garde une capacité d'adsorption encore importante puisque sa surface spécifique est voisine de 97 m²/g, mais les molécules de liquides ioniques sont réparties exclusivement dans l'espace interlamellaire.
- Pour K10+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] la capacité d'adsorption reste également importante puisque sa surface spécifique est voisine de 91 m²/g, mais les molécules de liquides ioniques sont réparties à la fois dans l'espace interlamellaire et sur la surface externe de K10.
- Pour SWy-3+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] la capacité d'adsorption est considérablement réduite puisque sa surface spécifique est voisine de 3 m²/g, et les molécules de liquides ioniques semblent plus réparties sur sa surface externe que dans l'espace interlamellaire.

Par rapport à μ_1 mettant en avant la contribution du mode vibrationnel des molécules d'eau à la surface externe des argiles par rapport à celles des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire, on remarque que le passage du liquide ionique monocationique à dicationique ne semble pas avoir un impact sur ce rapport d'intensité pour les argiles K10 et KSF (on observe des variations de l'ordre de 5%). Ce n'est pas du tout le cas pour l'argile SWy-3 où l'on observe une diminution importante de μ_1 : 44%. Ce phénomène peut s'expliquer suivant trois cas possibles : soit la répartition des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire est plus importante, soit ce sont les molécules d'eau placées sur la surface externe qui ont diminué en nombre, soit l'on a ces deux phénomènes en même temps.

Dans le rapport μ_2 , l'intensité des modes vibrationnel de valence $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(\text{=C-H})$ ne font pas de distinction a priori entre les molécules de liquides ioniques placées soit sur la surface externe soit dans l'espace inter-réticulaire. Afin d'essayer de trouver une corrélation entre les modes vibrationnels à 3160 et 3115 cm⁻¹ avec le fait d'avoir des molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire ou sur la surface externe des argiles, nous allons utiliser les conclusions obtenues sur l'étude de la porosité pour les argiles modifiées par le liquide dicationique pour interpréter les rapports μ_2 , μ_3 , μ_4 et μ_5 , en prenant comme référence le mélange KSF+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] pour lequel les molécules de liquides ioniques sont exclusivement dans l'espace interlamellaire. Pour cela, nous avons indiqué dans le tableau V.16 les variations des rapports μ_2 , μ_3 , μ_4 et μ_5 par rapport au mélange KSF+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] pour les deux autres argiles avec le même liquide ionique dicationique.

Tableau V.16 : Variation des Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, SWy-3 modifiées par [M (CH₂) IM₂⁺] [2I⁻] par rapport au mélange KSF+[M (CH₂) IM₂⁺] [2I⁻] dans le domaine spectral 4000-3000 cm⁻¹.

Rapports d'intensité	K10 modifiée/ KSF mdifiée	SWy-3 modifiée/ KSF mdifiée
$\mu_2=I_{3160}/I_{3115}$	1.8% ↓	56.6% ↓↓↓
$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$	21.2% ↓↓	35% ↑↑
$\mu_4=I_{3625}/I_{3115}$	79% ↓↓↓	31% ↓↓
$\mu_5=I_{3420}/I_{3115}$	1.3% ↓	62,6% ↓↓↓

On sait que l'intensité du mode vibrationnel à 3115 cm⁻¹ est due à la contribution conjointe des modes vibrationnels de valence $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(\text{=C-H})$ et l'intensité du mode vibrationnel à 3160 cm⁻¹ est assigné au mode de valence $\nu(\text{N-H})$. Or, $\mu_2 = I_{3160}/I_{3115} = I_{\nu(\text{N-H})}/I_{[\nu(\text{N-H}), \nu(\text{=C-H})]}$ est voisin de 1.13 pour le mélange KSF+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻]. Comme les molécules de liquides ioniques dicationiques sont pratiquement toutes dans l'espace inter-réticulaire, la valeur de μ_2 pour ce mélange nous conduit à penser que $I_{\nu(\text{N-H})}$ semble être liée principalement aux molécules de liquides ioniques placées dans l'espace inter-réticulaire et $I_{\nu(\text{=C-H})}$ aux molécules de liquides ioniques sur la surface externe. Pour KSF+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻], on aurait $I_{\nu(\text{=C-H})}$ très faible par rapport à $I_{\nu(\text{N-H})}$ ce qui expliquerait la valeur proche de 1 pour ce mélange. D'après le tableau V.15, on note qu'entre K10 modifiée et KSF modifiée, μ_2 baisse légèrement ce qui semble indiquer qu'il y aurait un petit plus de molécules de liquides ioniques sur la surface externe du mélange K10+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻] comparativement à KSF+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻]. Pour SWy-3+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻], la diminution de μ_2 est beaucoup plus importante (56,6%) ce qui traduit un nombre important de molécules de liquides ioniques sur la surface externe ($I_{\nu(\text{=C-H})}$ a bien augmenté).

L'étude de la variation du rapport d'intensité μ_3 est également très intéressante. μ_3 met en avant la proportion de molécules d'eau ($I_{\nu(\text{O-H})}$) et celles du liquide ionique ($I_{\nu(\text{N-H})}$) placées dans l'espace inter-réticulaire. On note que la variation de μ_3 pour K10 modifiée et SWy-3 modifiée par rapport à KSF modifiée sont en sens inverse : pour K10 modifiée, ce rapport d'intensité diminue de 21,2% et pour SWy-3 modifiée il augmente de manière conséquente à 35%. Ceci semble nous indiquer que comparativement à KSF+[M(CH₂) IM₂⁺] [2I⁻], il y aurait plus de

molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire pour K10 modifiée alors que pour SWy-3 serait l'inverse. Cette interprétation serait en accord avec la mesure de la surface d'adsorption mesurée pour K10 (2 fois plus grande que KSF) et pour SWy-3 (2 fois moins grande que KSF).

Concernant l'étude de la variation du rapport μ_4 , on s'intéresse ici à la proportion de molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire avec une partie des molécules de liquides ioniques plutôt placées sur la surface externe de l'argile ($\nu(=C-H)$). On remarque que cette variation par rapport à KSF diminue très fortement pour K10 modifiée (79%) et dans une moindre mesure pour SWy-3 modifiée (35%). Ainsi, la contribution des modes à 3115 cm^{-1} correspondant à la fois à $\nu(=C-H)$ et $\nu(N-H)$ est plus importante. Deux interprétations sont alors possibles : il y aurait plus de molécules d'eau qui seraient remplacées sur la surface externe par des molécules de liquides ioniques ou le nombre de molécules de liquides ioniques augmenterait sur la surface externe comparativement à KSF modifiée.

Pour la variation du rapport μ_5 , on prend en compte la contribution des molécules d'eau placées sur la surface externe de l'argile par rapport à une partie des molécules de liquides ioniques placées également sur la surface externe. On s'aperçoit alors que pour K10 modifiée, μ_5 est pratiquement constant. On observe une légère baisse ce qui nous conduit à penser que comparativement à KSF modifiée où les molécules de liquides ioniques sont exclusivement dans l'espace inter-réticulaire, pour K10+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] on retrouverait quelques molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile. Pour SWy-3+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻], la variation de μ_5 est beaucoup plus importante : une baisse de 62,6 %, ce qui impliquerait que de nombreuses molécules de liquides ioniques doivent se retrouver sur la surface externe de l'argile modifiée.

Ainsi, comparativement aux résultats obtenus lors de l'étude de la porosité des argiles modifiées par [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻], nous pouvons émettre une conclusion importante : la contribution du mode vibrationnel à 3160 cm^{-1} assigné à $\nu(N-H)$ semble en lien directe avec le nombre de liquides ioniques placées dans l'espace inter-réticulaire alors qu'inversement le mode vibrationnel à 3115 cm^{-1} assigné à $\nu(=C-H)$ serait le témoin de la contribution des molécules de liquides ioniques placées sur la surface externe de l'argile modifiée.

Cette conclusion va alors nous permettre en comparant les résultats des rapports d'intensité μ_2 , μ_3 , μ_4 et μ_5 entre les argiles modifiées soit par le liquide ionique monocationique soit par le liquide dicationique avec l'anion I⁻ (Tableau V.15) de prédire une répartition des molécules de

liquides ioniques au sein de l'argile.

On remarque pour K10 modifiée peu de changements pour μ_2 , μ_3 et μ_5 entre l'utilisation du liquide ionique monocationique et dicationique. Seul le rapport μ_4 diminue fortement entre le liquide monocationique et dicationique. Ceci semble nous indiquer, d'une part, que pour le cas du mélange K10 +[EMIM⁺] [I⁻], il y aurait beaucoup moins de molécules de liquide ionique sur la surface externe comparativement au mélange K10+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻]. D'autre part comme le rapport μ_3 reste constant, il semblerait que la surface spécifique d'adsorption S_{BET} resterait constante entre l'utilisation du liquide ionique monocationique et le liquide ionique dicationique.

Pour Swy-3 modifiée, nous observons des variations importantes de μ_2 , μ_4 et μ_5 entre l'utilisation du liquide ionique monocationique et dicationique : respectivement une baisse de 32%, 69% et 81%. Ces variations impliqueraient une forte augmentation du nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile entre que SWy-3 +[EMIM⁺] [I⁻], SWy-3+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻]. À l'inverse, une valeur pratiquement constante du rapport d'intensité semblerait nous indiquer que le nombre de molécules de liquides ioniques absorbées dans l'espace inter-réticulaire de l'argile resterait constant entre les deux argiles modifiées.

Pour KSF modifiée, les variations des 4 rapports d'intensité semblent faibles, voire inexistantes. Aussi, il ne semble pas avoir de différence entre l'utilisation des liquides ioniques à base de l'anion I⁻ (monocationique ou dicationique). D'ailleurs, nous avons déjà remarqué ce phénomène lorsque nous avons fait l'étude en rayons X pour ces deux mélanges (KSF +[EMIM⁺] [I⁻], KSF+[M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻]). En effet, on avait noté qu'il n'y avait pas de variation de l'espace interfoliaire (d_{001} restait égale à 12.93 Å) entre les deux liquides ioniques (Voir Chapitre V.1, Tableau V.4).

V.3.1.2.2 Etude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm⁻¹

La figure V.20 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF et SWy-3 modifiés par [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] liquide ionique dans le domaine spectral 1800-1300 cm⁻¹.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour l'argile tableau III.6 et ceux concernant les argiles modifiées par M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] le tableau V.16, nous observons deux phénomènes attribués aux trois argiles modifiés par [M(CH₂) IM²⁺] [2I⁻] :

- Une augmentation significative de l'intensité de deux pics : 1710 cm⁻¹ attribué à $\delta(\text{O-H})$ et 1326 cm⁻¹ assigné au mode déformation dans le plan pour les cycles d'imidazolium.

- L'existence de nouveaux pics vers 1584, 1553, 1469, 1450, 1390 et 1328 cm^{-1} , correspondant aux modes de valence de $\text{CH}_2(\text{N})$, $\text{CH}_3(\text{N})$, CN et $\text{C}=\text{N}$.

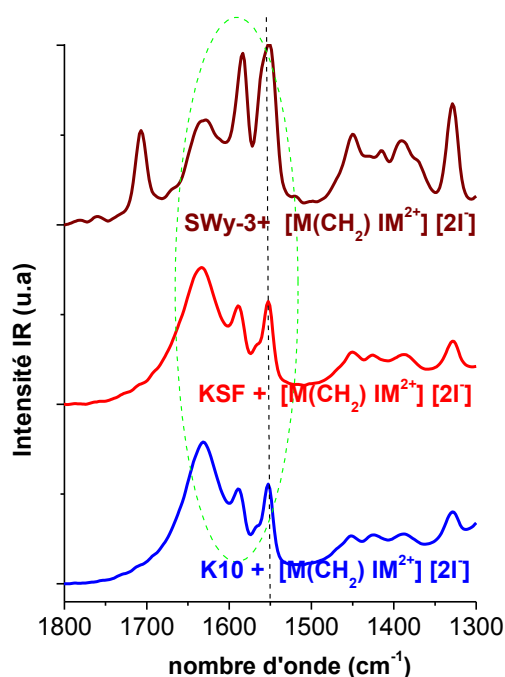


Figure V.20 : Spectres ATR/IFTR de montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ dans le domaine spectral 1800-1300 cm^{-1} .

Dans l'étude du mélange avec le liquide ionique monocationique avec l'anion I⁻, l'étude spectrale en ATR/FTIR a mis en avant des variations importantes d'intensité liées à trois modes :

- Le mode 1710 cm^{-1} assigné à $\delta(\text{O-H})$ lié aux molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire (hypothèse à confirmer)
- Le mode 1640 cm^{-1} assigné à $\delta(\text{O-H})$ eau liés aux molécules d'eau sur la surface externe (hypothèse à confirmer) et à $\nu(\text{C}=\text{N})$ lié aux molécules de liquides ioniques
- Le mode 1585 cm^{-1} assigné à $\nu(\text{CH}_2(\text{N}))$ lié aux molécules de liquides ioniques

Or, nous connaissons désormais pour les mélanges des 3 argiles avec le liquide ionique dicationique à base de I⁻ la distribution des molécules de liquides ioniques au sein de l'argile par l'étude en BET. Pour valider nos hypothèses concernant la contribution des molécules d'eau placées soit dans l'espace inter-réticulaire $I(\delta(\text{O-H})) = I_{1710}$ soit sur la surface externe $I(\delta(\text{O-H})) = I_{1640}$ des argiles, nous allons comparer les rapports d'intensité k_1 , k_2 et k_3 en fonction du liquide ionique choisi (monocationique ou dicationique) (Voir le tableau V.17).

Tableau V.17 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiés par le [EMIM⁺][Γ⁻] liquide ionique et par le liquide [M(CH₂)IM²⁺][2Γ⁻] dans le domaine spectral 1800-1300 cm⁻¹.

Clays	$k_1=I_{1710}/I_{1640}$ [EMIM ⁺][Γ ⁻]	$k_1=I_{1710}/I_{1640}$ [M(CH ₂)IM ²⁺][2Γ ⁻]	ΔI	$k_2=I_{1710}/I_{1585}$ [EMIM ⁺][Γ ⁻]	$k_2=I_{1710}/I_{1585}$ [M(CH ₂)IM ²⁺][2Γ ⁻]	ΔI
K10	0.36± 0.02	0.15± 0.02	(58%) ↓↓↓	0.37± 0.02	0.22± 0.02	(41%) ↓↓
KSF	0.21± 0.02	0.15± 0.02	(29%) ↓↓	0.24± 0.02	0.22± 0.02	(8%) ↓
SWy-3	0.27± 0.02	0.84± 0.02	(68%) ↑↑↑	0.11± 0.02	0.54± 0.02	(56%) ↑↑↑

Clays	$k_3=I_{1640}/I_{1585}$ [EMIM ⁺][Γ ⁻]	$k_3=I_{1640}/I_{1585}$ [M(CH ₂)IM ²⁺][2Γ ⁻]	ΔI
K10	1.02± 0.02	1.45± 0.02	(29%) ↑↑
KSF	1.12± 0.02	1.42± 0.02	(21%) ↑↑
SWy-3	0.41± 0.02	0.64± 0.02	(36%) ↑↑

Ces résultats montrent que dans cette région spectrale, le comportement vibrationnel de ces modes à 1710, 1640 et 1585 cm⁻¹ est un témoin significatif de l'impact de l'introduction du liquide ionique dans l'argile.

Pour le rapport k_1 , nous notons qu'entre l'introduction du liquide ionique monocationique et dicationique à l'intérieur des argiles K10 et à KSF, le rapport est en baisse soit moyennement (29% pour KSF) ou fortement (58% pour K10). Cela pourrait s'expliquer suivant trois raisons : soit I_{1710} diminue, soit c'est I_{1640} qui augmente, soit les deux ensembles. Or, nous savons qu'à partir de l'étude vibrationnelle dans la région spectrale 4000-3000 cm⁻¹ pour KSF et K10 modifiées le passage du liquide monocationique à dicationique ne s'accompagne pas de variation du rapport entre le nombre de molécules d'eau placées à la surface externe de l'argile et celui des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire (μ_1 pratiquement constant). Aussi, la diminution de k_1 serait due à une augmentation de I_{1640} qui peut s'expliquer par un nombre de molécules de liquides ioniques plus important puisque l'intensité du mode à 1640 cm⁻¹ est le résultat de deux contributions l'une liée aux molécules d'eau l'autre aux molécules de liquides ioniques.

Pour SWy-3+[M(CH₂)IM²⁺][2Γ⁻], on observe au contraire une forte augmentation du rapport k_1 (68%) qui nous conduit à penser qu'il y a plus de molécules d'eau placées dans l'espace

inter-réticulaire et/ou moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile modifiée. Or, l'étude vibrationnelle dans la région spectrale 4000-3000 cm^{-1} (chapitre V.3.1.2.a) a montré que le passage du mono au dicationique s'est accompagné d'une augmentation du nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe tout en ayant un nombre pratiquement constant de molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire. Aussi, cela nous indiquerait que l'augmentation de k_1 pour $\text{SWy-3}+[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ serait liée à une diminution des molécules d'eau sur la surface externe qui seraient remplacées par les molécules de liquides ioniques.

En ce qui concerne le rapport d'intensité k_2 , on remarque que celui-ci diminue légèrement entre les deux liquides ioniques monocationique et dicationique pour KSF modifiée. Le mode à 1585 cm^{-1} ne fait pas de distinction entre les deux contributions des liquides ioniques au sein de l'argile soit sur la surface externe soit dans l'espace inter-réticulaire. Il est le résultat de ces deux contributions. Or, on sait que le nombre de molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire n'a pratiquement pas varié entre le liquide ionique mono et dicationique. Donc, si k_2 diminue cela signifie que c'est la contribution du mode vibrationnel lié aux liquides ioniques qui a augmenté. Si l'on observe le rapport k_3 pour KSF, on remarque une moyenne augmentation (21%). Cela ne peut venir a priori, comparativement à k_2 , qu'à une augmentation de l'intensité du mode vibrationnel $\nu(\text{C}=\text{N})$. Or nous savons qu'entre le KSF modifiée avec le liquide ionique monocationique et le liquide dicationique le nombre de molécules de liquides ioniques a augmenté. Ainsi $I\nu(\text{C}=\text{N})$ serait en lien directe avec les molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire.

Pour K10 modifiée, on remarque que le passage du mono au dicationique s'accompagne d'une diminution importante k_2 et d'une augmentation moins significative de k_3 . Ceci semble s'expliquer par un nombre plus important de molécules de liquides ioniques pour l'argile modifiée par le liquide ionique dicationique pour k_2 et par un nombre plus important de molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire pour k_3 (puisque $I\nu(\text{C}=\text{N})$ augmente).

Pour SWy-3, on observe une forte progression du rapport d'intensité k_2 (56%) avec le passage au liquide ionique dicationique liée à une diminution du nombre de molécules de liquides ionique dans l'espace inter-réticulaire. On remarque également une plus faible augmentation de k_3 pour la même raison.

Ainsi, d'une part, les hypothèses selon lesquelles le mode de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1710 cm^{-1} soit lié à la contribution des molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire et le mode

de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1640 cm^{-1} soit lié à la contribution des molécules d'eau placées sur la surface externe des argiles sont en parfaite correspondance avec les résultats concernant l'étude en BET de trois argiles modifiées. Elles sont donc confirmées. D'autre part, l'étude dans cette région spectrale permet également de valider une autre hypothèse importante : le mode de valence $\nu(\text{C=N})$ à 1640 cm^{-1} serait en lien directe avec les molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire .

V.3.1.2.3 Etude dans la région spectrale 1200 - 600 cm^{-1}

La figure V.21 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF et SWy-3 modifiés par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ liquide ionique dans le domaine spectral 1200-600 cm^{-1} .

À partir des figures III.7 et V.21 dans la région spectrale 1200-1600 cm^{-1} , nous ne remarquons aucun changement réel entre les spectres ATR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 purifiées et leurs modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$. Ceci est certainement compréhensible car dans cette région spectrale, les 3 montmorillonites modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ ont des modes différents mais actifs avec le même nombre d'ondes.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour l'argile tableau III.3 et ceux concernant les argiles modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$ le tableau V.14 Nous observons deux phénomènes attribués à $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{I}^-]$:

- Un petit décalage pour quelques pics qui sont liés à la présence de liquides ionique.
- De nouveau pic à 1665 affecté à Si-NH-Si [1] pour K10, KSF, SWy-3 modifiées.

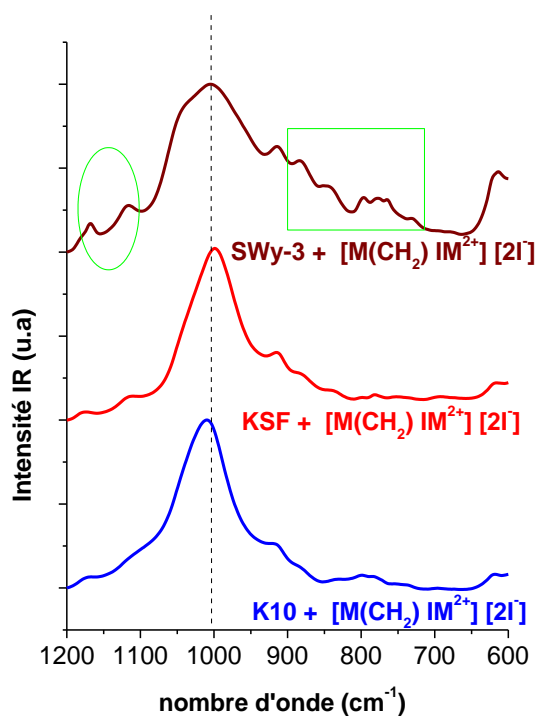


Figure V.21 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(CH_2) IM^{2+}] [2I^-]$ dans le domaine spectral $1300-600\text{cm}^{-1}$.

V.3.1.3 Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion I⁻.

Afin de résumer les résultats importants que nous avons obtenus lors de l'étude vibrationnelle en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion I⁻, nous avons regroupé sur les figures V.22 et V.23 les spectres infrarouges de nos 3 argiles modifiées dans deux régions spectrales $3800-2900\text{cm}^{-1}$ et $1600-1500\text{cm}^{-1}$ qui correspondent aux régions spectrales où les changements vibrationnels sont les plus nombreux.

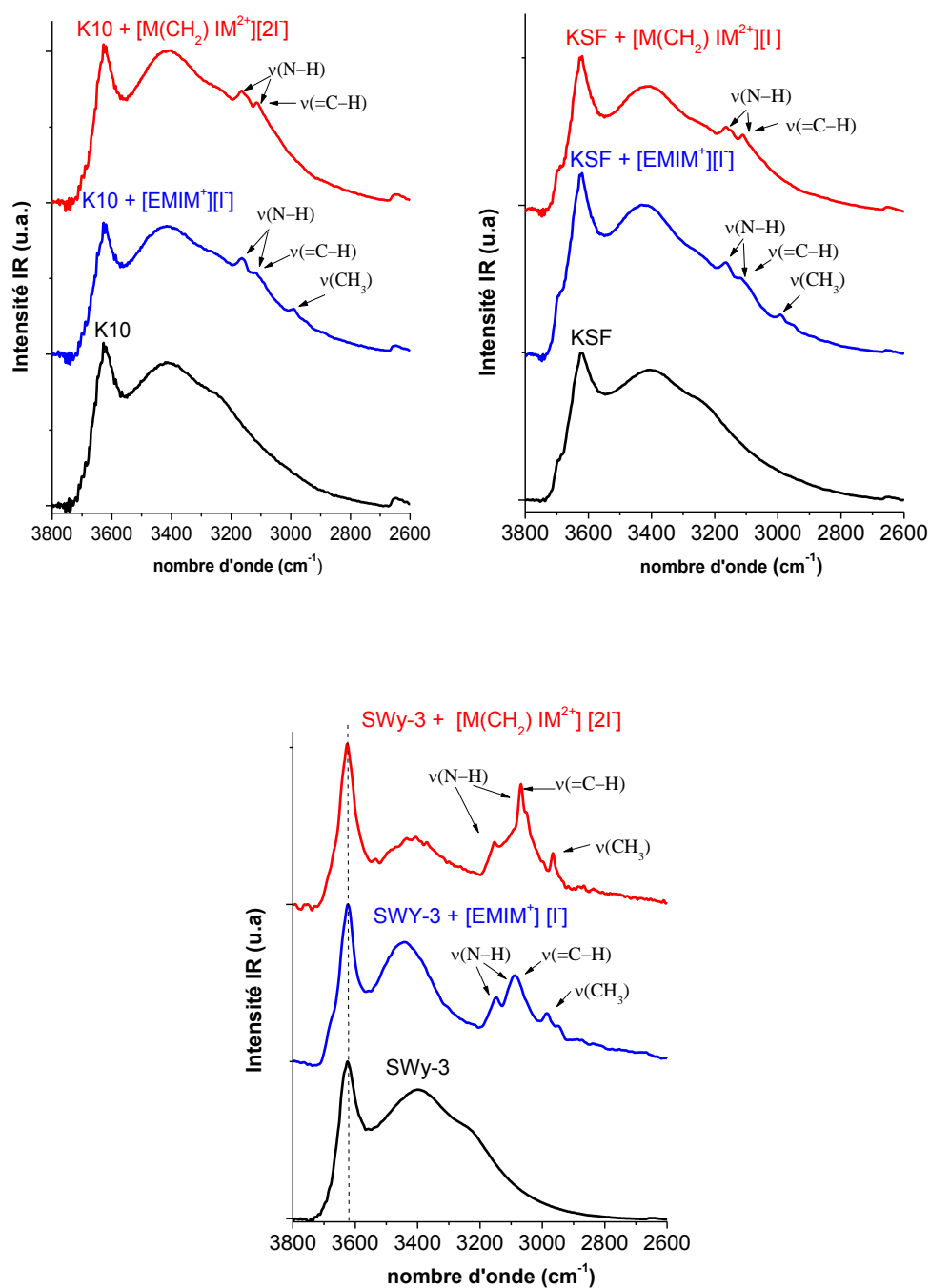


Figure V.22. Spectres ATR / FTIR pour K10, KSF, SWy-3 purifiées et modifiées par [EMIM⁺][I⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] dans la région spectrale 3800-2600 cm⁻¹

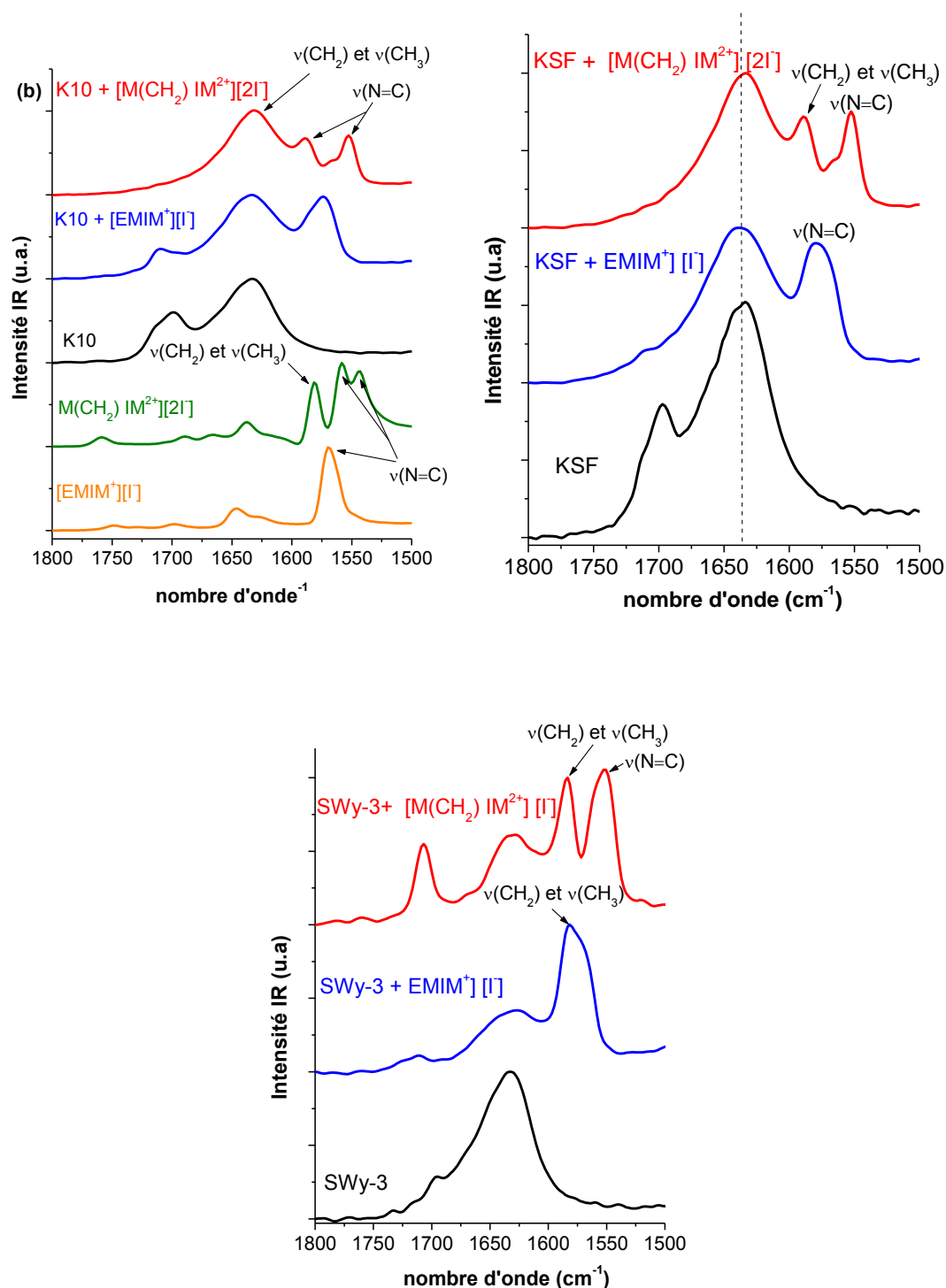


Figure V.23 : Spectres ATR / FTIR pour K10, KSF, SWy-3 purifiées et modifiées par [EMIM⁺][I⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] et pour [EMIM⁺][I⁻] et [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] dans la région spectrale 1800-1500 cm⁻¹

À la fin du chapitre III qui concernait l'étude en ATR.FTIR des 3 argiles purifiées K10, KSF et SWy-3, nous avons mis en avant les modes vibrationnels suivant :

- Le mode à 3620 cm^{-1} , assigné au mode d'étirement O-H des groupes hydroxyles internes liés aux cations octaédriques dans la bande interfaciale
- Les modes à 3405 et 3230 cm^{-1} correspondant au mode d'étirement O-H des molécules d'eau situées sur la surface externe
- Les modes à 1700 et 1630 cm^{-1} liés aux déformations O-H
- Le mode à 1035 cm^{-1} assigné aux étirements de valence de Si-O hors plan lié aux molécules d'eau placées sur la surface externe
- Le mode à 1035 cm^{-1} assigné aux étirements de valence de Si-O dans le plan lié aux molécules d'eau placées entre les feuillets.

Au niveau de l'étude en ATR/FTIR des liquides ioniques pris individuellement (chapitre IV), nous avons noté différents modes vibrationnels caractéristiques du liquide ionique choisi. Il s'agissait des modes suivants :

- Le mode à 3133 cm^{-1} , assigné au mode d'étirement N-H
- Le mode à 3052 cm^{-1} correspondant aux modes d'étirement N-H et =C-H
- Le mode à 1569 cm^{-1} assigné aux modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans le cycle
- Le mode à 775 cm^{-1} au mode de déformation NC(H)
- Le mode assigné à l'interaction avec l'anion Γ à 702 cm^{-1} .

Après l'étude de ces argiles modifiées avec les deux liquides ioniques avec l'anion Γ , un certain nombre de ces témoins vibrationnels ont tenu toutes leurs promesses. C'est le cas des modes à 3620 , 3405 , 3133 , 3052 , 1700 , 1630 et 1569 cm^{-1} .

Nous avons observé, après l'ajout des liquides ioniques dans les 3 argiles un déplacement important du nombre d'ondes pour ces modes vibrationnels (Voir tableaux [V.18](#) et [V.19](#)). D'autre part, en comparant nos résultats obtenus sur la structure de ces mélanges par l'étude en rayons X et en BET et la variation d'intensité de ces différents modes vibrationnels en fonction de l'argile et du type de liquide ionique, nous avons pu identifier l'appartenance de la contribution vibrationnelle pour certains de ces témoins.

Tableau V.18 : Déplacements en nombre d'onde entre les argiles purifiées K10, KSF et SWy-3 et les argiles modifiées par [EMIM⁺][I⁻] et [M(CH₂)IM₂⁺][2I⁻] pour les modes vibrationnels témoins.

L'argile	Le Nombre d'onde	+ [EMIM ⁺][I ⁻]	+ [M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2I ⁻]
		Déplacements (cm ⁻¹)	
K10	3620 cm ⁻¹	+6	+7
	3405 cm ⁻¹	-5	+5
	1700 cm ⁻¹	+7	-6
	1630 cm ⁻¹	+5	+3
KSF	3620 cm ⁻¹	+5	+4
	3405 cm ⁻¹	+28	+22
	1700 cm ⁻¹	+12	+27
	1630 cm ⁻¹	+13	+3
SWy-3	3620 cm ⁻¹	+6	+6
	3405 cm ⁻¹	+38	+16
	1700 cm ⁻¹	+11	+7
	1630 cm ⁻¹	+11	+12

Tableau V.19 : Déplacements en nombre d'onde entre les liquides ioniques avec l'anion I⁻ et K10, KSF et SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][I⁻] et [M(CH₂)IM₂⁺][2I⁻] pour les modes vibrationnels témoins

Modes vibrationnels	K10 +[EMIM ⁺][I ⁻]	K10+ [M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2I ⁻]	KSF +[EMIM ⁺][I ⁻]	KSF+ [M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2I ⁻]	SWy-3 +[EMIM ⁺][I ⁻]	SWy-3+ [M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2I ⁻]
3133 cm ⁻¹	+28	+32	+29	+32	+19	+24
3052 cm ⁻¹	+67	+62	+65	+62	+40	+49
1569 cm ⁻¹	+16	+21	+16	+20	+16	+12

C'est ainsi que nous pouvons confirmer nos hypothèses selon lesquelles :

- La contribution du mode vibrationnel à 3160 cm⁻¹ assigné à $\nu(\text{N-H})$ semble en lien direct avec le nombre de liquides ioniques placées dans l'espace inter-réticulaire,
- Le mode vibrationnel à 3115 cm⁻¹ assigné à $\nu(\text{=C-H})$ serait le témoin de la contribution des molécules de liquides ioniques placées sur la surface externe de l'argile modifiée,
- Le mode de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1710 cm⁻¹ serait lié à la contribution des molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire,
- Le mode de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1640 cm⁻¹ serait lié à la contribution des molécules d'eau placées sur la surface externe des argiles,

- Le mode de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 1640 cm^{-1} serait en lien directe avec les molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire.

Ces résultats montrent qu'il existe entre nos études en BET et en ATR/FTIR une complémentarité qui nous permet de faire des prédictions entre le comportement vibrationnel de certains modes et la disposition des molécules de liquides ioniques dans le mélange que l'étude en BET aurait déterminée.

C'est ce dont nous allons nous atteler désormais avec l'utilisation des liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf_2^- dans les argiles K10, KSF et SWy-3.

Référence

- [1] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, **2004**.

V.3.2 Comparaison des argiles modifiées par les liquides ioniques avec l'anion NTf₂⁻

V.3.2.1 Cas du liquide ionique monocationique

Sur la figure V.24, nous présentons le spectre ATR / FTIR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par [EMIM⁺] [NTf₂⁻] monocationique dans la région spectrale 4000-600 cm⁻¹. Nous observons que la région spectrale la plus intense dans les trois cas correspond à la région spectrale 1200–600 cm⁻¹. Pour pouvoir comparer les spectres d'entre eux, nous faisons de normalisé les spectres sur le pic le plus intense à 1000 cm⁻¹. Le tableau V.20 présente les bandes ATR / FTIR et leurs assignations.

Nous observons l'apparition de nouveaux pics principalement dans les régions spectrales 3200–2900 cm⁻¹, 1700–1300 cm⁻¹ et 1200–600 cm⁻¹ correspondant à la signature des modes de la présence de [EMIM⁺] [NTf₂⁻] dans les argiles.

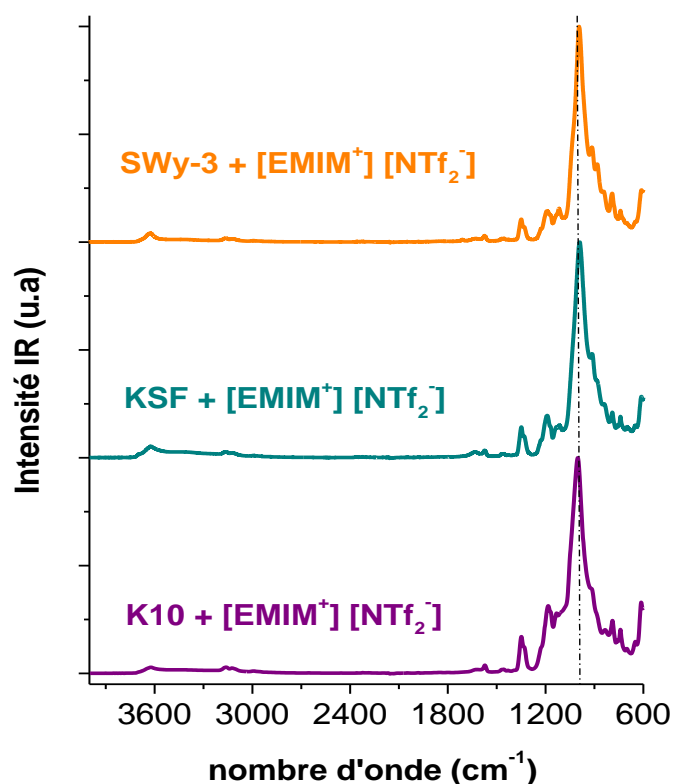


Figure V.24 : Spectres ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][NTf₂⁻] dans la région spectrale 4000-600 cm⁻¹

Tableau V.20 : Assignations ATR / IFTR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par [EMIM⁺][NTf₂⁻]

K10 + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	KSF + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	SWy-3 + [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	Assignment
Zone 4000-2500 cm⁻¹			
3624 (vw)	3623 (vw)	3626 (vw)	$\nu(\text{OH})$ of inner-surface
3411 (vw)	3411 (vw)	3414 (vw)	$\nu(\text{OH})$ vibrations
3162 (vw)	3163 (vw)	3162 (vw)	$\nu(\text{N-H})$
3124 (vw)	3124 (vw)	3124 (vw)	$\nu(\text{N-H})$
3105*(sh)	3105*(sh)	3102*(sh)	$\nu(\text{N-H}), \nu(=\text{C-H})$
2991 (vw)	2992 (vw)	2991 (vw)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2 \text{HCH})$
2951*(sh)	2949*(sh)	2948*(sh)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
Zone 1800-1300 cm⁻¹			
***	***	1713 (vw)	$\delta(\text{H-O-H})$
1622 (vw)	1635 (vw)	1627 (vw)	$\delta(\text{OH})$ d'eau, Ring $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}),$
1574 (w)	1575 (vw)	1575(vw)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1470 (vw)	1471 (vw)	1471(vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1456 (vw)	1456 (vw)	1455 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1431 (vw)	1431 (vw)	1431 (vw)	$\delta(\text{O-H}), \text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1390 (vw)	1392 (vw)	1393 (vw)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1348 (m)	1349 (m)	1350 (m)	$\nu(\text{SO}_2), \text{CH}_2(\text{N})/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
1331(m)	1329 (m)	1332 (w)	$\nu(\text{SO}_2), \text{CH}_2(\text{N})/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
Zone 1300-600 cm⁻¹			
1184 (s)	1190 (m)	1191 (m)	$\delta(\text{O-H})$ ip vibration/ $\delta(\text{C-H})$
1167*(sh)	1171*(sh)	1169*(sh)	Ring $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1132*(sh)	1133*(sh)	1135*(sh)	$\nu_3(\text{SO}_2), \delta_{\text{a}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$
***	1116*(sh)	1118 (m)	$\nu(\text{Si-O})$ dans le plan
1002 (vs)	990 (vs)	995 (vs)	$\nu(\text{Si-O})$ hors plan
916 (s)	914(s)	915 (s)	$\delta(\text{Al-Al-OH})$
***	880*(sh)	883 (s)	$\delta(\text{AlFeOH})$
835 (m)	841 (m)	838 (m)	$\delta(\text{AlMgOH}), \nu(\text{SNS})$
789 (m)	790 (m)	791 (m)	$\nu(\text{Si-O}), \nu(\text{CS})/ \delta_{\text{a}}(\text{HCCH})$
741 (m)	741 (m)	740 (m)	$\nu(\text{CF}_3)/ \text{CH}_3(\text{N})/ \nu_3(\text{SNS})/\text{HC-HC}$
650 (m)	648 (m)	648 (w)	$\delta(\text{SNS})$
613 (m)	612 (s)	612 (m)	$\text{Al-O}, \text{Si-O}, \delta(\text{SNS}), \delta_{\text{a}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$

V.3.2.1.1 Etude dans la région spectrale 4000-2500 cm⁻¹

La figure V.25 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par [EMIM⁺][NTf₂⁻] dans le domaine spectral 3800-2800 cm⁻¹, tous les spectres ont été normalisés sur le pic à 3625 cm⁻¹.

Nous pouvons diviser la région 3800-2800 cm⁻¹ en deux zones : 3800-3200 cm⁻¹ et 3200-3800

cm^{-1} pour faciliter la comparaison des résultats obtenus uniquement pour $\text{EMIM}^+ [\text{NTf}_2^-]$ (tableau IV.2) et ceux concernant les argiles modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ (tableau V.20)

Dans la première zone, nous n'observons aucune variation de comportement vibrationnel entre les argiles purifiées et les argiles modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$. Mais en comparant les bandes des argiles purifiées (le tableau III.3) et les argiles modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ (le tableau V.20), nous observons les modes de vibration attribués à (O-H) d'eau sont affectés par la présence de $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la structure de montmorillonite. Nous remarquons des déplacements en nombre d'ondes importants pour d'une part le mode attribué à $\nu(\text{O-H})$ pour les molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire à 3620 cm^{-1} : $+4 \text{ cm}^{-1}$ pour K10, $+3 \text{ cm}^{-1}$ pour KSF, $+6 \text{ cm}^{-1}$ pour SWy-3. D'autre part, nous observons un décalage pour le mode vibrationnel $\nu(\text{O-H})$ lié aux molécules d'eau placées à la surface externe de l'argile d'environ $+6 \text{ cm}^{-1}$ pour K10 et KSF et $+9 \text{ cm}^{-1}$ pour SWy-3.

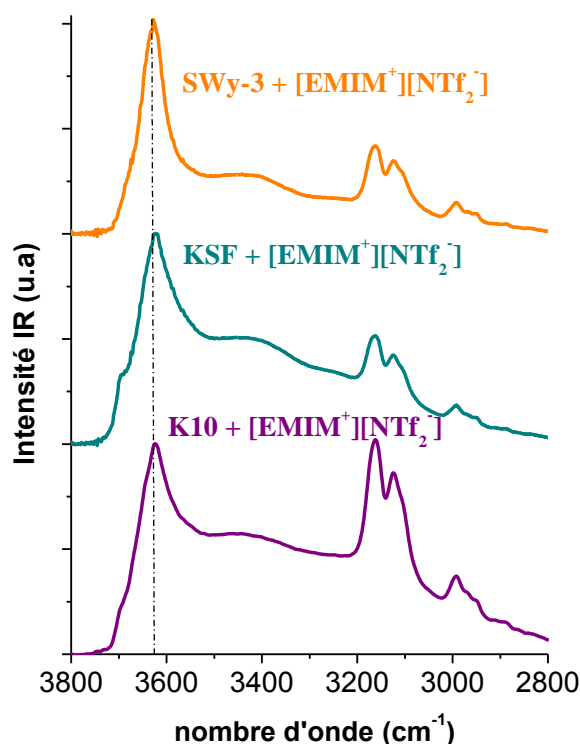


Figure V.25 : Spectres ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral $3800\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$

Comme pour le cas des argiles modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$, nous présentons dans le tableau V.21 les rapports d'intensité entre les trois argiles modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ suivants :

- $\mu_1 = I_{3410}/I_{3625} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ d'eau})/I(\nu(\text{O-H}))$,

- $\mu_2 = I_{3160}/I_{3120} = I_{\nu(N-H)} / I_{[\nu(N-H), \nu(=C-H)]}$,
- $\mu_3 = I_{3625}/I_{3160} = I(\nu(O-H) \text{ groupements hydroxyles}) / I_{\nu(N-H)}$,
- $\mu_4 = I_{3625}/I_{3120} = I(\nu(O-H) \text{ groupements hydroxyles}) / I_{[\nu(N-H), \nu(=C-H)]}$
- $\mu_5 = I_{3420}/I_{3120} = I(\nu(O-H) \text{ groupements hydroxyles}) / I_{[\nu(N-H), \nu(=C-H)]}$.

Tableau V.21 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiés par le [EMIM⁺] [NTf₂⁻] liquide ionique dans le domaine spectral 4000-2600 cm⁻¹.

Modified Clays	$\mu_1 = I_{3410}/I_{3625}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$\mu_2 = I_{3160}/I_{3120}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$\mu_3 = I_{3625}/I_{3160}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$\mu_4 = I_{3625}/I_{3120}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$\mu_5 = I_{3410}/I_{3120}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]
K10	0.58± 0.02	1.17± 0.02	0.97± 0.02	1.14± 0.02	0.68± 0.02
KSF	0.49± 0.02	1.19± 0.02	1.99± 0.02	2.37± 0.02	1.17± 0.02
SWy-3	0.30± 0.02	1.17± 0.02	2.32± 0.02	2.73± 0.02	0.83± 0.02

À partir des résultats obtenus pour les argiles purifiées seules (Tableau III.4), nous pouvons émettre les interprétations suivantes pour μ_1 :

- Pour K10+[EMIM⁺] [NTf₂⁻], μ_1 passe de 0.88 à 0.58. Ceci semble indiquer qu'il y aurait moins de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire ou plus de molécules d'eau sur la surface externe avec du liquide ionique que sans.
- Pour KSF+[EMIM⁺] [NTf₂⁻], μ_1 baisse de 0.88 à 0.49. Ceci semble indiquer qu'il y aurait plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire avec du liquide ionique que sans ou moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile.
- Pour SWy-3+[EMIM⁺] [NTf₂⁻], μ_1 baisse de manière plus importante en passant de 0.83 à 0.30. Ceci semble montrer qu'il y aurait beaucoup plus de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire avec du liquide ionique que sans ou beaucoup moins de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile.

Dans la deuxième zone : nous notons l'existence de nouveaux pics attribués au [EMIM⁺] [NTf₂⁻] pour les trois argiles avec des décalages : les pics à 3160 et 3122 cm⁻¹ sont attribués au mode $\nu(N-H)$ pour [EMIM⁺] [NTf₂⁻] décalés à 3162, 3124 cm⁻¹ pour K10, KSF et SWy-3 modifié par [EMIM⁺] [I⁻] (environ +2 cm⁻¹). Les pics à 2993, 2949 cm⁻¹ pour [EMIM⁺] [NTf₂⁻] se présentent dans K10 et KSF et SWy-3 modifiés avec un petit décalage en nombre d'ondes.

Pour le rapport d'intensité μ_2 , on observe la même valeur pratiquement voisine de 1 pour les 3

mélanges. Or, $\mu_2 = I_{3160}/I_{3120} = I_{\nu(\text{N-H})} / I_{[\nu(\text{N-H}), \nu(=\text{C-H})]}$. Si ce rapport est voisin de 1 cela signifie que la contribution liée au mode $\nu(=\text{C-H})$ à 3120 cm^{-1} est très faible. Comme ce mode est lié au nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile, il semblerait que, pour les 3 mélanges avec le liquide ionique monocationique avec NTf_2^- , les molécules de liquides ioniques soient dans l'espace inter-réticulaire.

Le rapport μ_3 concerne la proportion entre les molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire et les molécules de liquides ioniques se trouvant dans ce même espace. On remarque que pour $\text{K10} + [\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ la valeur de ce rapport est voisine de 1 si bien que l'on a une contribution équilibrée dans l'espace interstitiel entre les deux types de molécules. Pour $\text{KSF} + [\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $\text{SWy-3} + [\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, μ_3 est voisin de 2 si bien que l'on aurait deux fois plus de molécules d'eau que de molécules de liquides ioniques dans l'espace interlamellaire.

Pour le rapport d'intensité μ_4 , on remarque qu'il a des valeurs en légère augmentation par rapport à μ_3 , alors que le dénominateur correspond à la contribution des modes $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(=\text{C-H})$ à 3120 cm^{-1} . Si la contribution du mode $\nu(\text{N-H})$ à 3120 cm^{-1} était équivalente à celle du même mode mais à 3160 cm^{-1} , le rapport μ_4 aurait mathématiquement diminué et non augmenté. Ceci nous conduit à penser que le mode $\nu(\text{N-H})$ à 3120 cm^{-1} joue un autre rôle comparativement à celui à 3160 cm^{-1} . Il doit certainement prendre en compte une partie des molécules de liquides ioniques placées dans l'espace inter-réticulaire et une autre partie des molécules de liquides ioniques placées sur la surface externe de l'argile. C'est pour cette raison que nous aurons du mal à interpréter le rapport d'intensité μ_5 pour lequel les valeurs pour les 3 argiles ne sont pas très tranchées : voisines de 1 ou un peu en-dessous.

En conclusion, pour les 3 argiles modifiées par le liquide ionique $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, il semblerait que les molécules de liquides ioniques seraient en très grande partie dans l'espace inter-réticulaire avec quelques-unes sur la surface externe de l'argile.

V.3.2.1.2 Etude dans la région spectrale 1800 - 1300 cm^{-1}

La figure V.26 présente le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral 1800-1300 cm^{-1} . Le spectre a été normalisé sur le pic 1000 cm^{-1} .

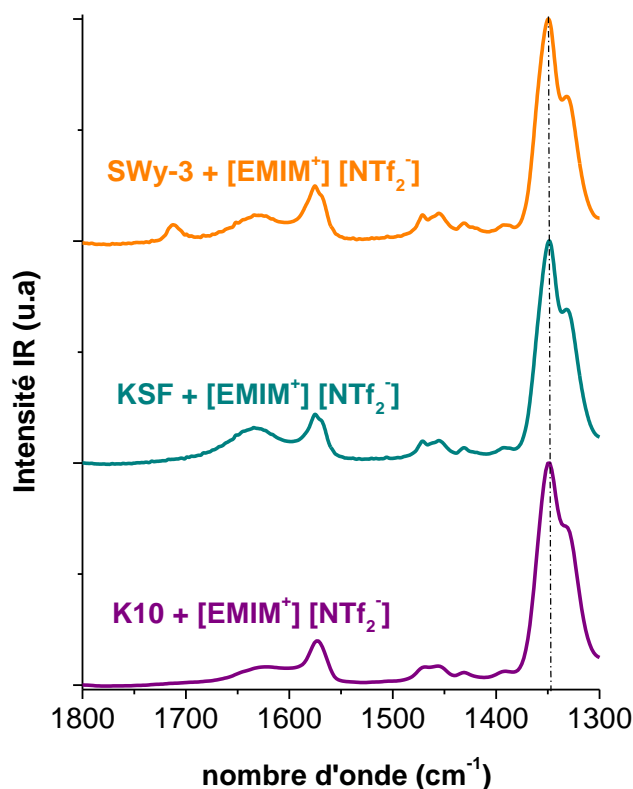


Figure V.26 : Le spectre ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiés par $[EMIM^+][NTf_2^-]$ dans le domaine spectral $1800-1300\text{ cm}^{-1}$.

En comparer les figures III.6, V.26 et les tableaux III.3, IV.2, V.20 :

- 1- Nous constatons des déplacements importants pour des modes attribués à $\delta(\text{O-H})$ vibration d'eau : 1735 , 1630 et 1424 cm^{-1} .

Pour K10, le pic à 1430 cm^{-1} fait un décalage d'environ -8 cm^{-1} et $+8$ pour le pic à 1735 cm^{-1} avec $[EMIM^+][NTf_2^-]$. Pour KSF, on note $+3\text{ cm}^{-1}$ pour le pic à 1370 cm^{-1} et $+8$ pour le pic à 1735 cm^{-1} avec $[EMIM^+][NTf_2^-]$. Pour SWy-3, nous avons observé un décalage d'environ -1 cm^{-1} pour les pics à 1424 cm^{-1} et -20 cm^{-1} pour le pic à 1735 cm^{-1} avec $[EMIM^+][NTf_2^-]$. Ces résultats nous confirment que la présence de $[EMIM^+][NTf_2^-]$ à l'intérieur de la structure des trois montmorillonites a un impact direct ces modes de vibration attribués à $\delta(\text{O-H})$ vibration d'eau.

- 2- Nous observons l'existence de nouveaux pics attribués au $[EMIM^+][NTf_2^-]$.
 - Le pic 1575 cm^{-1} assigné au mode de valence de $\text{CH}_2(\text{N})$, $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ [1]
 - Les pics 1471 , 1456 cm^{-1} assignés au mode de valence $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ [2]
 - Le pic 1346 cm^{-1} assignés à $\nu(\text{SO}_2)$ [2] pour $[EMIM^+][NTf_2^-]$ et décalés d'environ $+2$, $+3$, $+4\text{ cm}^{-1}$ pour K0, KSF et SWy-3 modifiées respectivement.

- Le pic 1330 cm^{-1} assignés à $\nu(\text{SO}_2)$ [1] pour $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ décalés d'environ $+1, -1, +2\text{ cm}^{-1}$ pour K0, KSF et SWy-3 modifiées respectivement.

Pour l'étude des liquides ioniques avec I, nous avons étudié les variations d'intensité des pics à $1710, 1640$ et 1585 cm^{-1} par l'utilisation des rapports d'intensité entre les trois argiles modifiées observées définies par $\mathbf{k}_1 = I_{1710}/I_{1640} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{[\delta(\text{O-H})\text{ d'eau}, \nu(\text{C=N})]}$, $\mathbf{k}_2 = I_{1710}/I_{1585} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ and $\mathbf{k}_3 = I_{1640}/I_{1585} = I_{[\delta(\text{O-H})\text{ d'eau}, \nu(\text{C=N})]}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$. Avec l'ajout du liquide ionique avec NTf_2^- dans les argiles purifiées, on s'aperçoit (Tableau V.22) que le mode vibrationnel à 1700 cm^{-1} n'apparaît pas pour $\text{K10}+[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $\text{KSF}+[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ ce qui ne nous permet pas de calculer k_1 et k_2 pour ces deux argiles modifiées. Néanmoins, nous avons un nouveau pic à 1350 cm^{-1} qui est assigné à $\nu(\text{SO}_2)$ pour les 3 argiles modifiées et qui n'est lié qu'à l'anion du liquide ionique. Aussi, nous allons étudier de nouveau rapport d'intensité $\mathbf{k}_4 = I_{1350}/I_{1575} = I_{\nu(\text{SO}_2)}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ et $\mathbf{k}_5 = I_{1350}/I_{1630} = I_{\nu(\text{SO}_2)}/I_{[\delta(\text{O-H})\text{ d'eau}, \nu(\text{C=N})]}$. Toutes les valeurs de ces rapports d'intensité sont présentées dans le tableau V.22.

Tableau V.22 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiées par le $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ liquide ionique dans le domaine spectral $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. (\emptyset =non mesuré)

Clays	$\mathbf{k}_1 = I_{1710}/I_{1640}$ [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	$\mathbf{k}_2 = I_{1710}/I_{1575}$ [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	$\mathbf{k}_3 = I_{1630}/I_{1575}$ [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	$\mathbf{k}_4 = I_{1350}/I_{1575}$ [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	$\mathbf{k}_5 = I_{1350}/I_{1630}$ [EMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]
K10	\emptyset	\emptyset	0.45 ± 0.02	4.74 ± 0.02	10.63 ± 0.02
KSF	\emptyset	\emptyset	0.75 ± 0.02	4.30 ± 0.02	5.75 ± 0.02
SWy-3	0.75 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.50 ± 0.02	3.65 ± 0.02	7.28 ± 0.02

Les 3 argiles modifiées ont une valeur de \mathbf{k}_3 inférieur à 1. Or, le mode vibrationnel à 1630 cm^{-1} est la somme de 2 contributions : celle du mode vibration de déformation $\delta(\text{O-H})$ lié aux molécules d'eau placées plutôt sur la surface externe des argiles et celle du mode de valence des doubles liaisons C=C et C=N du cycle d'imidazole lié aux molécules de liquides ioniques. Le mode à 1575 cm^{-1} est assigné directement au liquide ionique au mode vibrationnel de valence $\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$. Les valeurs de \mathbf{k}_3 voisine de 0.50 nous indique simplement que l'intensité vibratoire des liaisons $\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ sont 2 fois plus importantes que celle pour les doubles liaisons C=C et C=N du cycle, additionnée par l'intensité du mode vibrationnel de déformation O-H.

Pour le rapport k_4 , on observe des valeurs importantes. Ici, l'intérêt réside dans le fait qu'un des modes est lié directement à l'anion et l'autre au cation du liquide ionique. On remarque alors l'intensité du mode lié à l'anion à 1360 cm^{-1} est 4 fois environ plus importante que l'intensité vibratoire des liaisons $\text{CH}_2(\text{N})$, $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ lié au cation. On note également une légère différence de comportement de ce rapport en fonction du type d'argile choisie. La différence de valeur est beaucoup plus marquée dans le cas du rapport k_5 où l'on passe de 10.63 à 5.75 entre le K10 et le KSF modifiées. Or, par rapport à k_4 , on utilise l'intensité du mode à 1630 cm^{-1} qui prend en compte la contribution des molécules d'eau placées à la surface externe de l'argile. Ceci semble nous indiquer que la répartition des molécules d'eau à la surface externe des 3 argiles modifiées est différente.

V.3.2.1.3 Etude dans la région spectrale $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$

La figure V.27 présente les spectres ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour argiles figure III.7 et ceux concernant les argiles modifiées figure V.27 dans la région spectrale $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, nous observons des changements entre les spectres :

- 1- Un déplacement important pour des modes attribués à $\nu(\text{Si-O})$ à 995 cm^{-1} . Nous observons un décalage d'environ -2, -3, +15 cm^{-1} pour K10, KSF et SWy-3 respectivement.
- 2- Nous observons l'existence un nouveau pic à 739 cm^{-1} assigné au mode de valence $\nu(\text{CF}_3)$ lié au liquide ionique $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$. Le pic 739 cm^{-1} pour $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ est décalé d'environ +2, +2, +1 cm^{-1} pour K10, KSF et SWy-3 modifiées respectivement.

Comme pour les cas des liquides ioniques avec I-, cette région spectrale ne présentant pas de réelles différences vibrationnelles suivant le type d'argile. Aussi, il est difficile de trouver des marqueurs de différenciation.

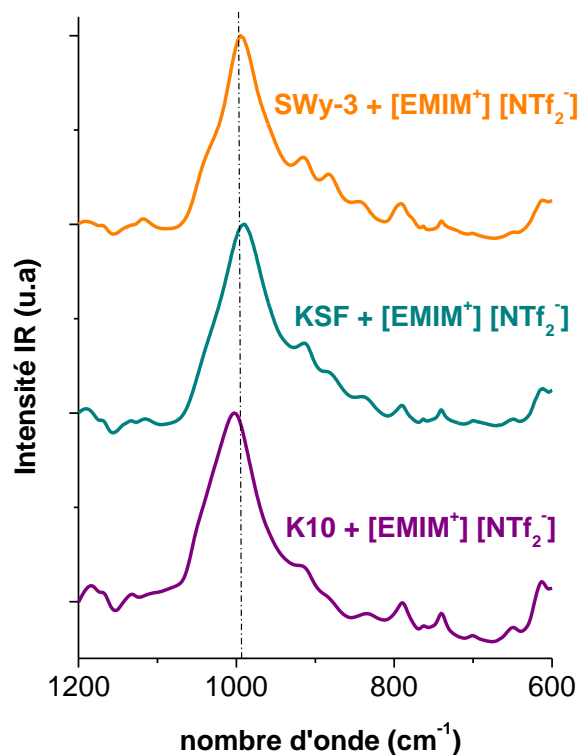


Figure V.27 : Spectres ATR/IFTR de K10, KSF, SWy-3 modifiées par [EMIM⁺] [NTf₂⁻] dans le domaine spectral 1200-600 cm⁻¹.

V.3.2.2 Cas du liquide dicationique

Sur la figure V.28, nous présentons le spectre ATR / FTIR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] dicationique dans la région spectrale 3800-600 cm⁻¹. Les spectres sont normalisés sur le pic à 1000 cm⁻¹. Le tableau V.23 présente les bandes ATR / FTIR et leurs assignations.

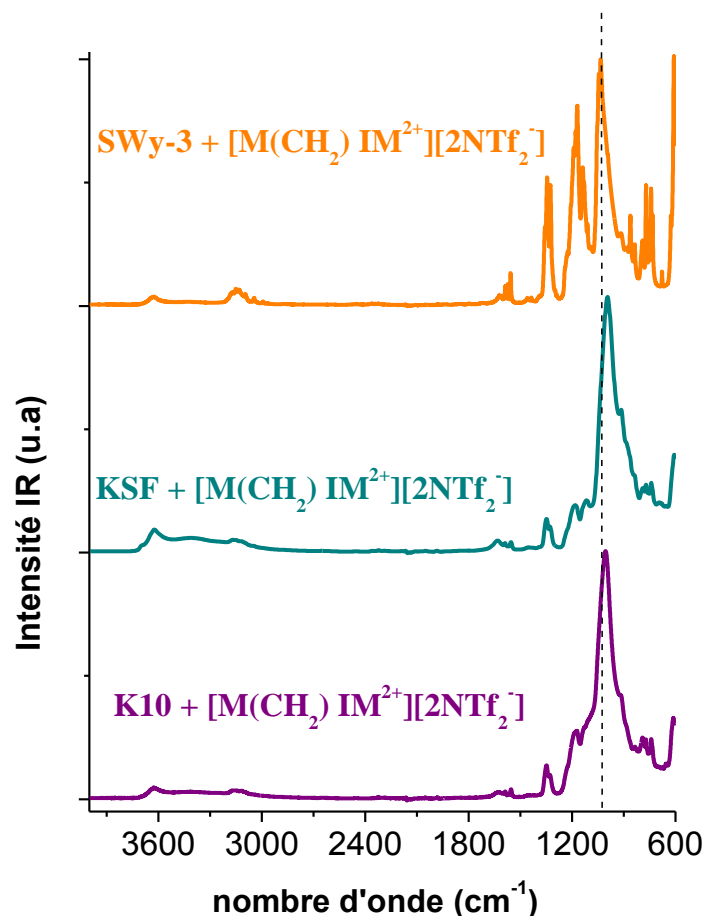


Figure V.28 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ dans le domaine spectral $3800-600\text{ cm}^{-1}$

Tableau V.23 : Assignations ATR / IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$

K10 + $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	KSF + $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	SWy-3 + $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	Assignment
Zone 4000-2500 cm^{-1}			
3627 (w)	3622 (w)	3629 (vw)	$\nu(OH)$ of inner-surface
3409* (vw)	3418* (vw)	3421* (vw)	$\nu(OH)$ vibrations
3166 (vw)	3166 (vw)	3182+3173vw+3165vw	$\nu(N-H)$
3149 (vw)	3151 (vw)	3149vw+3135+3130vw	$\nu(N-H)$
3118 (vw)	3119 (vw)	3111 (vw)	$\nu(N-H)$
3095*(sh)	3095*(sh)	3095 (vw)	$\nu(N-H)$, $\nu(=C-H)$
3045*(sh)	3045*(sh)	3045 (vw)+3030 (vw)	$\nu(N-H)$, $\nu(=C-H)$
2995*(sh)	2992*(sh)	2993 (vw)	$\nu_{as}(CH_2\ HCH)$
2967*(sh)	2966*(sh)	2967 (vw)	$\nu_{as}(CH_2\ HCH)$
Zone 1800-1300 cm^{-1}			

***	***	1719 (vw)	$\delta(\text{H-O-H})$
1627 (vw)	1631 (vw)	1621 (vw)	$\delta(\text{OH})$ d'eau, Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$,
1588+1568+1553w	1589vw+1573vw+1554	1585vw+1573vw+1557w	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1468 (vw)	1472 (vw)	1472*(sh)	$\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH asym bend}$
1456 (w)	1454 (vw)	1460 (vw)	$\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH asym bend}$
1425 (vw)	1425 (vw)	1436 (vw)	$\delta(\text{O-H})$, $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1390*(sh)	1392*(sh)	1387 (vw)	$\delta(\text{O-H})$, $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1349 (m)	1348 (m)	1357 (m)+1344 (s)	$\nu(\text{SO}_2)$, $\text{CH}_2(\text{N})/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
1328(m)	1327 (m)	1325 (s)	$\nu(\text{SO}_2)$, $\text{CH}_2(\text{N})/\nu(\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
Zone 1300-600 cm⁻¹			
***	***	1190 (s)	$\delta(\text{O-H})$ ip vibration/ $\delta(\text{C-H})$
1172 (s)	1182 (s)	1179(s)+1170(s)	$\nu(\text{Si-O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN})$
1132*(sh)	1132*(sh)	1138(s)+1129*(sh)	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, $\delta_{\text{a}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$
1004*(sh)	1117 (s)	1110 (s)	$\delta(\text{CH})$
1006 (vs)	995 (vs)	1045(vs)+1034(vs)	$\nu(\text{Si-O})$, $\nu(\text{SO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str})$
916 (s)	914(s)	917 (s)	$\delta(\text{Al-Al-OH})$
878*(sh)	862*(sh)	884(m)	$\delta(\text{AlFeOH})$
***	***	861 (s)	$\nu(\text{SNS})$
835 (m)	837*(sh)	836 (m)	$\delta(\text{AlMgOH})$, $\nu(\text{SNS})$
791 (m)	790 (s)	791 (m)	$\nu(\text{Si-O})$, $\nu(\text{CS})/\delta_{\text{a}}(\text{HCCH})$
771(m)+755(m)	771(s)+756(s)	771(s)+756(m)	$\nu(\text{N-C})$
741 (m)	741 (m)	741(s)+733 (m)	$\nu(\text{CF}_3)/\text{CH}_3(\text{N})/\nu_{\text{s}}(\text{SNS})/\text{HC-HC}$
654 (m)	654 (m)	678 (w)	$\delta(\text{SNS})$
612 (s)	608 (s)	627(m)+609 (vs)	$\delta(\text{Al-O})$, $\delta(\text{Si-O})$ hors plan, $\delta(\text{SNS})$, $\delta_{\text{a}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$

V.3.2.2.1 Etude dans la région spectrale 4000-2500 cm⁻¹

La figure V.29 compare le spectre ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiés par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral 3800-2800 cm⁻¹. Les spectres sont normalisés sur le pic à 3625 cm⁻¹. Nous pouvons décomposer la région 3800-2800 cm⁻¹ en deux zones : 3800-3200 cm⁻¹ et 3200-2800 cm⁻¹.

Dans la première zone, nous notons déplacements importants pour deux modes attribués à $\nu(\text{O-H})$ d'eau : 3625, 3405 cm⁻¹ :

- Pour K10, nous observons des décalages d'environ +5 cm⁻¹ pour le pic à 3625 cm⁻¹ modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ et -8 cm⁻¹ pour le pic à 3405 cm⁻¹ modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$.
- Pour KSF, on observe une baisse de -4 cm⁻¹ pour le pic à 3625 cm⁻¹ modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ et une augmentation de +18 cm⁻¹ pour le pic à 3405 cm⁻¹ modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$.

- Pour SWy-3, les changements de nombre d'ondes sont plus importants : +10 cm^{-1} pour le pic à 3625 cm^{-1} modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ et +20 cm^{-1} pour le pic à 3405 cm^{-1} modifiée par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$.

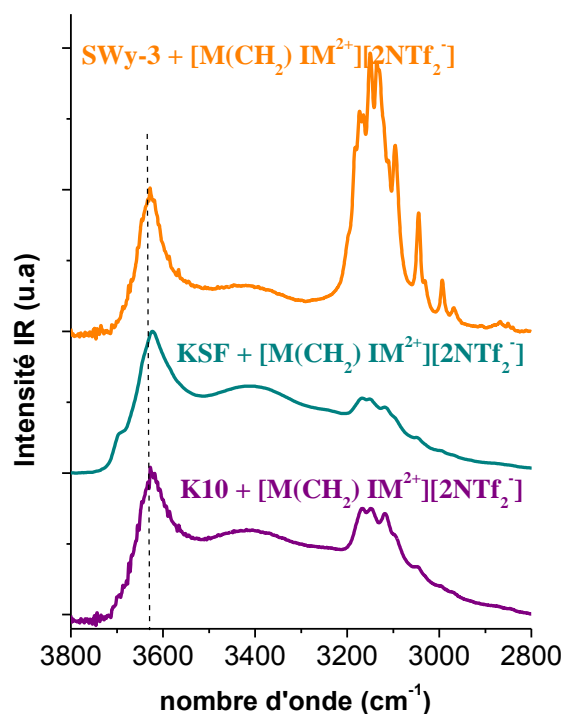


Figure V.29 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral 3800-2800 cm^{-1}

Dans la deuxième zone : le spectre ATR est dominé par des vibrations de $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(\text{C-H})$ dans les trois Mt modifiées par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$. Le pic à 3170 cm^{-1} pour $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ est divisé en deux pics à 3170, 3165 cm^{-1} pour K10 et KSF alors que pour SWy-3 modifiée, est divisé en trois pics à 3182, 3173 et 3165 cm^{-1} . La même chose pour le pic 3122 cm^{-1} est divisé en deux pics à 3188, 3045 cm^{-1} pour K10, KSF alors que pour SWy-3 modifiée, est divisé en cinq pics à 3149, 3135, 3130, 3111 et 3095 cm^{-1} .

Dans le chapitre V.2, nous avons étudié la porosité de nos mélanges par la BET. Nous avons remarqué que, quelque soit l'argile utilisée, les mélanges des 3 montmorillonites avec liquide ionique dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ s'étaient accompagnés d'une chute impressionnante de la surface spécifique S_{BET} :

- Pour K10+ $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$, on est passé de 280 m^2/g pour K10 à 6 m^2/g ,
- Pour KSF+ $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$, on est passé de 95 m^2/g pour KSF à 2 m^2/g ,

- Pour SWy-3+[M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻], on a chuté de 44 m²/g pour SWy-3 à 2 m²/g.

L'étude de l'évolution de la surface S_{BET}, du volume des pores, du diamètre et de la distribution du diamètre des pores, nous a conduit à la conclusion pour les trois montmorillonites modifiées que les molécules de liquides ioniques dicationique avec l'anion NTf₂⁻ se trouvaient principalement dans l'espace inter-réticulaire avec des molécules d'eau en forte diminution dans cette espace, et sur la surface externe des argiles modifiées.

Afin de faire le parallèle avec ces résultats, nous avons repris comme dans le cas du liquide ionique dicationique avec Γ, l'étude des cinq rapports d'intensité suivants : $\mu_1 = I_{3410}/I_{3625} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ d'eau})/I(\nu(\text{O-H}))$, $\mu_2 = I_{3160}/I_{3120} = I \nu(\text{N-H})/ I [\nu(\text{N-H}),\nu(=\text{C-H})]$, $\mu_3 = I_{3625}/I_{3160} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I \nu(\text{N-H})$, $\mu_4 = I_{3625}/I_{3120} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I [\nu(\text{N-H}),\nu(=\text{C-H})]$, $\mu_5 = I_{3420}/I_{3120} = I(\nu(\text{O-H}) \text{ groupements hydroxyles}) / I [\nu(\text{N-H}),\nu(=\text{C-H})]$. Nous présentons dans le tableau V.24 une variation de ces rapports entre les montmorillonites modifiées par le liquide ionique monocationique [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et le liquide ionique dicationique [M(CH₂)IM²⁺] [2NTf₂⁻].

Au regard des résultats obtenus pour μ_1 qui montre l'évolution de la contribution des molécules d'eau placées sur la surface externe de l'argile par rapport aux molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire, on note que ce rapport reste pratiquement inchangé pour K10, alors que pour KSF et SWy-3 il augmente d'environ 20%.

Cela semble indiquer qu'entre l'ajout du liquide ionique monocationique dans l'argile et le liquide ionique dicationique le nombre de molécules d'eau sur la surface externe de l'argile a légèrement augmenté.

Tableau V.24 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiées par le [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans le domaine spectral 4000-2600 cm⁻¹.

Modified Clays	$\mu_1 = I_{3410}/I_{3625}$	$\mu_1 = I_{3410}/I_{3625}$	Intensity variation	$\mu_2 = I_{3160}/I_{3120}$	$\mu_2 = I_{3160}/I_{3120}$	Intensity variation
	[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]		[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	
K10	0.58± 0.02	0.61± 0.02	(5%) ≈	1.17± 0.02	1.02± 0.02	(13%) ↓
KSF	0.49± 0.02	0.63± 0.02	(22%) ↑	1.19± 0.02	1.12± 0.02	(6%) ≈
SWy-3	0.30± 0.02	0.35± 0.02	(14%) ↑	1.17± 0.02	0.55± 0.02	(53%) ↓↓

Modified Clays	$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$	$\mu_3=I_{3625}/I_{3160}$	Intensity variation	$\mu_4=I_{3625}/I_{3120}$	$\mu_4=I_{3625}/I_{3120}$	Intensity variation
	[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]		[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	
K10	0.97± 0.02	1.32± 0.02	(27%) ↑	1.14± 0.02	1.36± 0.02	(16%) ↑
KSF	1.99± 0.02	0.32± 0.02	(84%) ↓↓↓	2.37± 0.02	2.02± 0.02	(15%) ↓
SWy-3	2.32± 0.02	0.66± 0.02	(72%) ↓↓↓	2.73± 0.02	0.36± 0.02	(87%) ↓↓↓

Modified Clays	$\mu_5=I_{3410}/I_{3120}$	I_{3410}/I_{3120}	Intensity variation
	[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	
K10	0.68± 0.02	0.83± 0.02	(18%) ↑
KSF	1.17± 0.02	1.27± 0.02	(8%) ↑
SWy-3	0.83± 0.02	0.59± 0.02	(29%) ↓↓

Contrairement au rapport μ_1 , μ_2 va nous renseigner sur la proportion de molécules de liquides ioniques placées dans l'espace inter-réticulaire (I_{3160}) comparativement à celles placées sur la surface externe de l'argile modifiée (I_{3120}). À partir du tableau V.23, on note une faible diminution de ce rapport qui reste voisin de 1 pour K10+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] et KSF+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]. Par contre pour SWy-3+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻], la chute est importante de 1.17 à 0.55 (53% de diminution). Ceci impliquerait un plus grand nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile modifiée que dans l'espace inter-réticulaire dans le cas de la montmorillonite SWy-3.

Pour le rapport d'intensité μ_3 , nous observons deux comportements bien différents : une légère augmentation pour K10+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻], une légère diminution pour KSF+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] et une très forte diminution pour SWy-3+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]. Or ce rapport compare les proportions de molécules d'eau et de molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire. Ceci nous conduirait à penser que de nombreuses molécules de liquides ioniques ont remplacé des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire pour ces deux derniers mélanges. Ce phénomène est tout à fait en accord avec notre étude en porosité.

Pour le rapport d'intensité μ_4 , nous observons un comportement bien différent pour les trois mélanges : une légère augmentation pour K10+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] et une très forte

diminution pour les mélanges $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$ et $\text{SWy-3} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$. Comme I_{3120} est liée à la contribution des molécules de liquides ioniques placées sur la surface externe et I_{3625} est liée à la contribution des molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire, il semblerait que pour le mélange $\text{SWy-3} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$ le nombre de molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire diminue de manière conséquente et s'accompagne en parallèle d'une augmentation de molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile modifiée comparativement au cas de l'ajout du liquide ionique monocationique.

L'évolution du rapport μ_5 nous indique une augmentation du nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe pour le mélange $\text{SWy-3} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$ et inversement une diminution de ces mêmes molécules par rapport aux molécules d'eau sur la surface externe de $\text{K10} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$ et $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$, comparativement à l'ajout de liquide ionique monocationique avec l'anion NTf_2^- .

En conclusion, l'étude de ces rapports d'intensité nous a permis d'affiner les résultats déjà obtenus par l'étude en BET des mélanges à base du liquide ionique dicationique $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] [\text{2NTf}_2^-]$ qui avaient montré que l'on retrouvait des molécules de liquides ioniques à la fois dans l'espace inter-réticulaire et sur la surface externe des argiles modifiées :

- On note une diminution du nombre de molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire par rapport aux molécules d'eau placées sur la surface externe avec une gradation pour cette diminution (elle est plus importante pour KSF et SWy-3),
- La proportion de molécules de liquides ioniques dicationiques dans l'espace inter-réticulaire reste la même que celle placées sur la surface externe de l'argile modifiée pour K10 et KSF alors que pour SWy-3 on retrouve plus de molécules de liquides ioniques sur la surface externe que dans l'espace interstitiel,
- Pour KSF et SWy-3, les molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire ont été en grande partie remplacées par des molécules de liquides ioniques ce qui n'est pas le cas pour K10
- Comparativement à K10 et KSF, c'est pour SWy-3 que l'on remarque le plus de molécules de liquides ioniques sur la surface externe de l'argile modifiée.

L'évolution de ces rapports d'intensité entre le cas du liquide ionique dicationique par rapport au liquide ionique monocationique nous permet également de confirmer la répartition du liquide

ionique monocationique dans chacun des argiles. En effet, alors que pour le liquide ionique dicationique les molécules d'eau placées dans l'espace interstitiel diminue beaucoup au profit des molécules de liquides ioniques pour KSF et SWy-3 diminuant dans la foulée considérablement la surface spécifique S_{BET} , pour le liquide ionique monocationique cela ne semble pas être le cas puisque le rapport d'intensité μ_3 est voisin de 1 pour K10 modifiée et passe à 2 pour KSF et SWy-3 modifiées.

On remarque également que pour l'ajout du liquide ionique monocationique le nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe serait en diminution par rapport au cas du liquide dicationique (les valeurs du rapport d'intensité μ_4 est presque identique à celles du rapport d'intensité μ_3 pour le liquide ionique monocationique). Aussi, tout ceci semble nous indiquer que les mélanges des 3 montmorillonites avec le liquides ionique monocationique [EMIM⁺] [NTf₂⁻] auraient certainement des surfaces d'adsorption S_{BET} plus importante que celles obtenues dans le cas des mélanges avec [M(CH₂)IM²⁺] [2NTf₂⁻] mais inférieures à celles obtenues pour les argiles seules car, d'une part, même si le nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe des argiles modifiées est plus faible avec le liquide ionique monocationique, il y en a encore avec le liquide monocationique sur cette même surface et d'autre part en se plaçant dans l'espace inter-réticulaire le liquide ionique a agrandi cet espace mais occupe un volume plus important.

V.3.2.2.2 Etude dans la région spectrale 1800-1300 cm⁻¹

Sur la figure V.30 nous présentons les spectres ATR/IFTR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans le domaine spectral 1800-1300 cm⁻¹.

En comparant les résultats obtenus uniquement pour l'argile tableau III.3 et ceux concernant les argiles modifiées par [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] (le tableau V.23) Nous observons deux phénomènes attribués aux trois argiles modifiés par [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] :

- Existence de nouveaux pics attribués uniquement au liquide ionique [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] par rapport au liquide ionique [EMIM⁺] [NTf₂⁻]. Cela concerne les pics à 1585 et 1551 cm⁻¹ qui sont décalés pour K10 modifiée d'environ +3 et +2 cm⁻¹ par rapport au liquide ionique [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻]. Pour KSF modifiée, le décalage en nombre d'ondes est du même ordre de grandeur tandis que pour SWy-3 modifiée, il est plus important pour le pic à 1551 cm⁻¹ (+6 cm⁻¹).

- Des déplacements importants pour deux modes attribués à δ (O-H) vibration d'eau : 1424 et 1370 cm^{-1} . Pour K10 et KSF modifiées, nous avons observé un décalage d'environ +10 cm^{-1} pour le pic à 1370 cm^{-1} .

Comme pour l'ajout du liquide ionique avec NTf_2^- dans les argiles purifiées, on s'aperçoit (Tableau V.23) que le mode vibrationnel à 1700 cm^{-1} n'apparaît pas pour K10+[M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] et KSF+[M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] ce qui ne nous permet pas de calculer k_1 et k_2 pour ces deux argiles modifiées. Néanmoins, nous avons présenté dans le tableau V.25 l'évolution des rapports d'intensité par $k_1 = I_{1710}/I_{1640} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{[\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau, } \nu(\text{C=N})]}$, $k_2 = I_{1710}/I_{1585} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ and $k_3 = I_{1640}/I_{1585} = I_{[\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau, } \nu(\text{C=N})]}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$, $k_4 = I_{1350}/I_{1575} = I_{\nu(\text{SO}_2)}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ et $k_5 = I_{1350}/I_{1630} = I_{\nu(\text{SO}_2)}/I_{[\delta(\text{O-H}) \text{ d'eau, } \nu(\text{C=N})]}$ entre l'ajout du liquide ionique monocationique [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et le liquide ionique dicationique [M(CH₂) IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans les argiles purifiées K10, KSF et SWy-3.

Tableau V.25 : Rapports d'intensité de nombreux pics de K10, KSF, SWy-3 modifiées par le [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺] [2NTf₂⁻] dans le domaine spectral 1800-1200 cm^{-1} .

Modified Clays	$k_1 = I_{1710}/I_{1640}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$k_1 = I_{1710}/I_{1640}$ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	Intensity variation	$k_2 = I_{1710}/I_{1575}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$k_2 = I_{1710}/I_{1575}$ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	Intensity variation
K10	∅	∅		∅	∅	
KSF	∅	∅		∅	∅	
SWy-3	0.75± 0.02	0.09± 0.02	(88%) ↓↓↓	0.38± 0.02	0.04± 0.02	(89%) ↓↓↓

Modified Clays	$k_3 = I_{1630}/I_{1575}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$k_3 = I_{1630}/I_{1575}$ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	Intensity variation	$k_4 = I_{1350}/I_{1575}$ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	$k_4 = I_{1350}/I_{1575}$ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	Intensity variation
K10	0.45± 0.02	1.34± 0.02	(66%) ↑↑	4.74± 0.02	7.78± 0.02	(39%) ↑↑
KSF	0.75± 0.02	1.99± 0.02	(62%) ↑↑	4.30± 0.02	5.80± 0.02	(26%) ↑↑
SWy-3	0.50± 0.02	0.42± 0.02	(16%) ↓	3.65± 0.02	7.41± 0.02	(51%) ↑↑

Modified Clays	$k_5 = I_{1350}/I_{1630}$	$k_2 = I_{1350}/I_{1630}$	Intensity variation
	[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	[M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	
K10	10.63 ± 0.02	5.81 ± 0.02	(45%) ↓↓
KSF	5.75 ± 0.02	2.92 ± 0.02	(49%) ↓↓
SWy-3	7.28 ± 0.02	15.72 ± 0.02	(54%) ↑↑

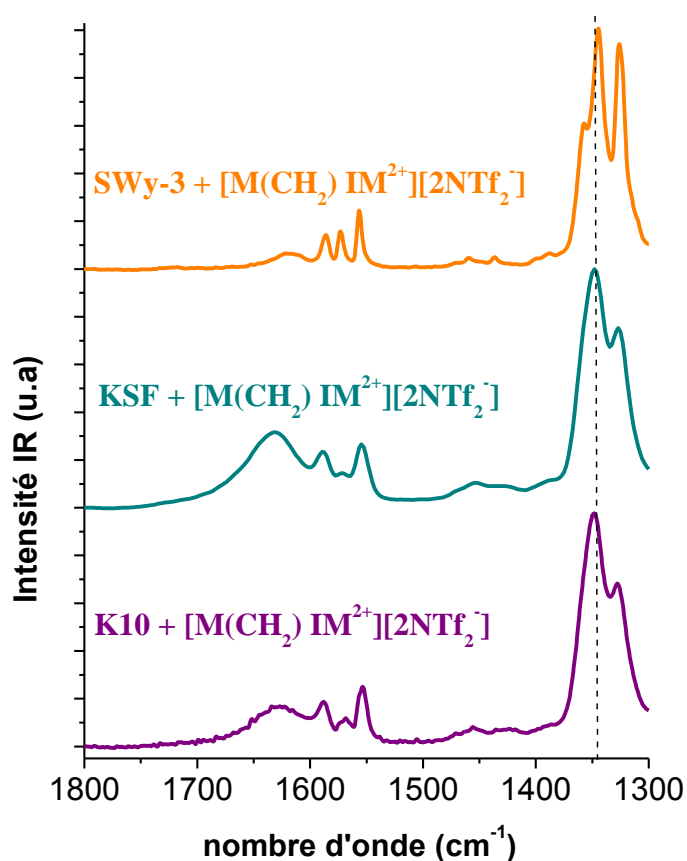


Figure V.30 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées par [M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻] dans le domaine spectral 1800-1300 cm⁻¹

Pour les rapports k_1 et k_2 du mélange SWy-3+[M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻], on note une forte baisse de ces deux rapports d'intensité (89%) entre les liquides ioniques monocationique et dicationique, traduisant une forte diminution des molécules d'eau dans l'espace inter-réticulaire pour SWy-3 comme nous l'avons déjà remarqué avec notre étude dans la région spectrale 4000-3000 cm⁻¹.

Au regard des rapports d'intensité k_3 et k_5 , on remarque que SWy-3 modifiée évolue en sens inverse par rapport à K10 et KSF modifiées. L'évolution de ces rapports traduirait une augmentation importante des molécules de liquides ioniques comparativement aux molécules d'eau sur la surface externe (54%) pour SWy-3 modifiée alors que ce serait l'inverse pour K10 et KSF modifiée.

Par contre, l'étude de la variation du rapport d'intensité k_4 qui met en avant le rapport de la contribution de l'anion du liquide ionique par rapport au cation a la même évolution quelque soit l'argile utilisée : une augmentation importante moyenne de 40%. Ceci semble nous indiquer que comparativement à l'ajout du liquide ionique monocationique il y a dans le mélange avec le liquide ionique dicationique plus de molécules de liquides ioniques absorbées dans l'argile, ce qui conduit inévitablement à une baisse de la surface spécifique S_{BET} entre les mélanges avec le liquide ionique monocationique et le liquide ionique dicationique. Ceci est conforme à la conclusion que nous avons tirée avec l'étude dans la zone spectrale $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$.

V.3.2.2.3 Etude dans la région spectrale $1300-600 \text{ cm}^{-1}$

La figure V.31 présente les spectres ATR/IFTR de K10, KSF et SWy-3 modifiées par $[M(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$ liquide ionique dans le domaine spectral $1300-600 \text{ cm}^{-1}$.

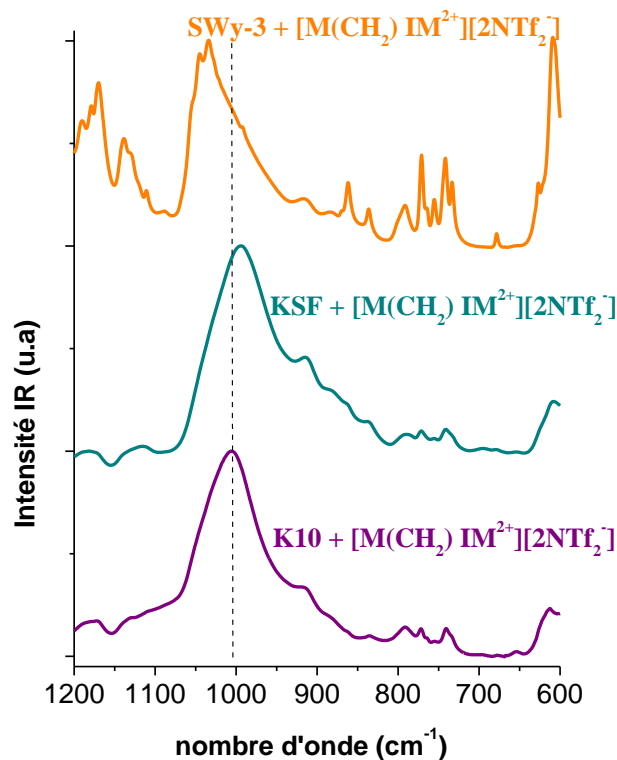


Figure V.31 : Spectres ATR/IFTR des montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par le liquide ionique $[M(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}] [2\text{NTf}_2^-]$ dans le domaine spectral $1300-600 \text{ cm}^{-1}$.

Dans cette région spectrale, nous retrouvons le comportement particulier de la montmorillonite SWy-3 modifiée par le liquide ionique $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$, que nous avons observé précédemment dans les deux autres régions spectrales, comparativement à K10 et KSF modifiées. Pour les autres liquides ioniques avec I^- et NTf_2^- , cet aspect était beaucoup moins prononcé dans cette région spectrale.

Ce phénomène se traduit ici principalement par des dédoublements de pic pour un même mode vibrationnel. C'est le cas pour les modes suivants :

- Le mode vibrationnel assigné au mode de valence $\nu(Si-O)$, qui se trouve à 1172 cm^{-1} pour K10+ $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$ et à 1182 cm^{-1} pour KSF+ $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$, se dédouble en 1179 et 1170 cm^{-1} pour SWy-3+ $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$,
- Le mode vibrationnel assigné au mode de valence $\nu(SO_2)$, qui se trouve à 1132 cm^{-1} pour K10 et KSF modifiées, se dédouble en 1138 et 1129 cm^{-1} pour SWy-3 modifiée,
- Le mode vibrationnel assigné au mode de valence $\nu(Si-O)$ et $\nu(S=O)$, qui se trouve à 1006 cm^{-1} pour K10 modifiée et à 996 cm^{-1} pour KSF modifiée, se dédouble en 1045 et 1034 cm^{-1} pour SWy-3+ $[M(CH_2) IM^{2+}][2NTf_2^-]$,
- Le mode vibrationnel assigné au mode de valence $\nu(CF_3)$ et $\nu(SNS)$, qui est identifié à 741 cm^{-1} pour K10 et KSF modifiées, se duplique en 741 et 733 cm^{-1} pour SWy-3 modifiée,
- Le mode vibrationnel assigné au mode de valence $\delta(Al-O)$ et $\delta(Si-O)$, qui est affecté à 612 cm^{-1} pour K10 modifiée et à 608 cm^{-1} pour KSF modifiée, se dédouble en 627 et 609 cm^{-1} pour SWy-3 modifiée.

Comme pour les autres liquides ioniques, il est très difficile de faire une étude plus approfondie dans cette région spectrale car les spectres sont trop complexes.

V.3.2.3 Récapitulatifs des résultats obtenus en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf_2^- .

Afin de résumer les résultats importants que nous avons obtenus lors de l'étude vibrationnelle en ATR/FTIR pour les trois argiles modifiées par les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf_2^- , nous avons regroupé sur les figures [V.32](#) et [V.33](#) les spectres infrarouges de nos 3 argiles modifiées dans deux régions spectrales $3800-2900\text{ cm}^{-1}$ et $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux régions spectrales où les changements vibrationnels sont les

plus nombreux.

Comme lors de l'ajout des liquides ioniques avec l'anion Γ^- , les modes vibrationnels marquant une différenciation entre les argiles et les liquides ioniques monocationique et dicationique avec l'anion NTf_2^- ont également été très pertinents dans l'étude en ATR/FTIR des mélanges de nos 3 argiles K10, KSF et SWy-3 avec les liquides ioniques avec l'anion NTf_2^- .

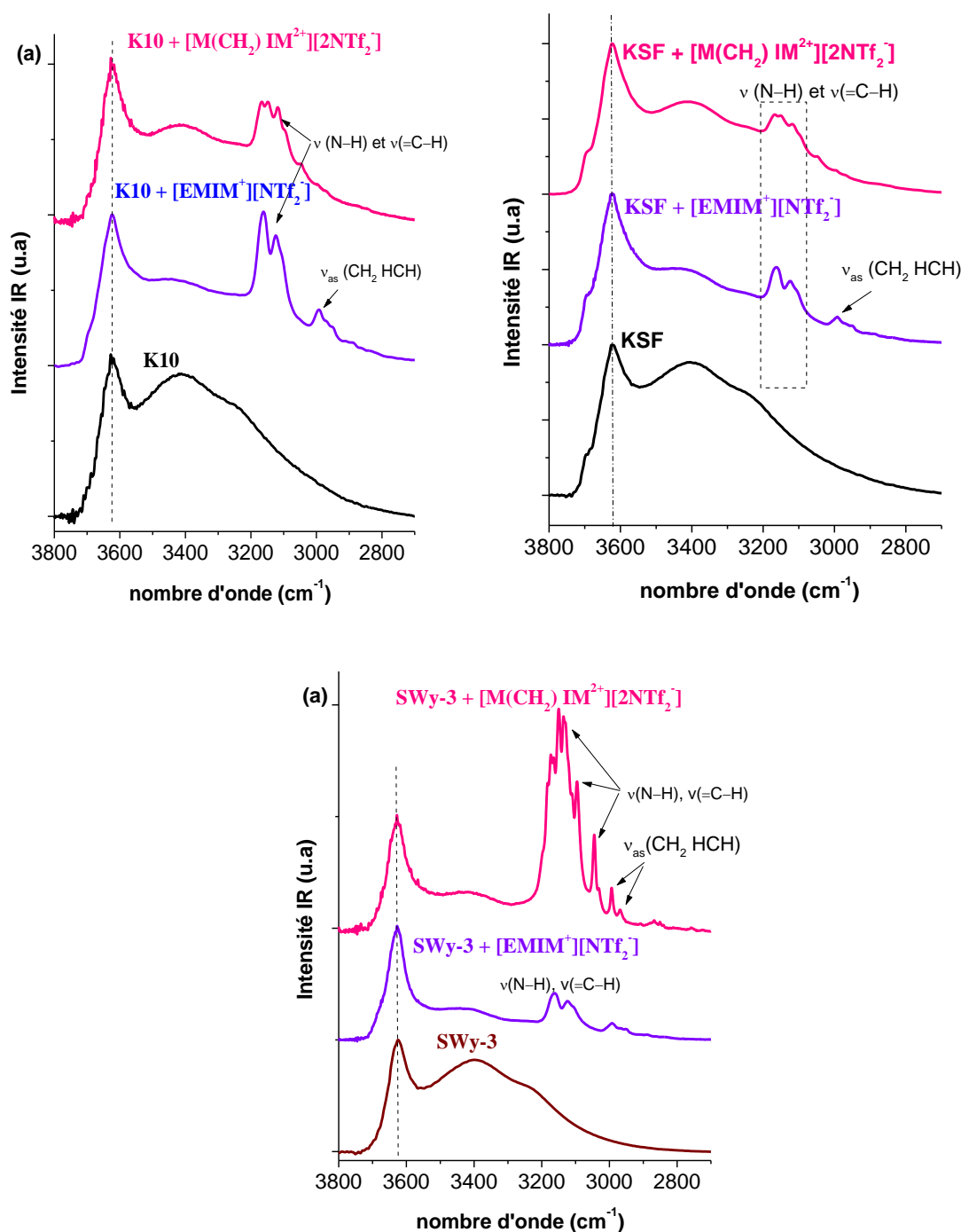


Figure V.32. Spectres ATR / FTIR pour K10, KSF, SWy-3 purifiées et modifiées par $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ et par $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$ dans la région spectrale $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$

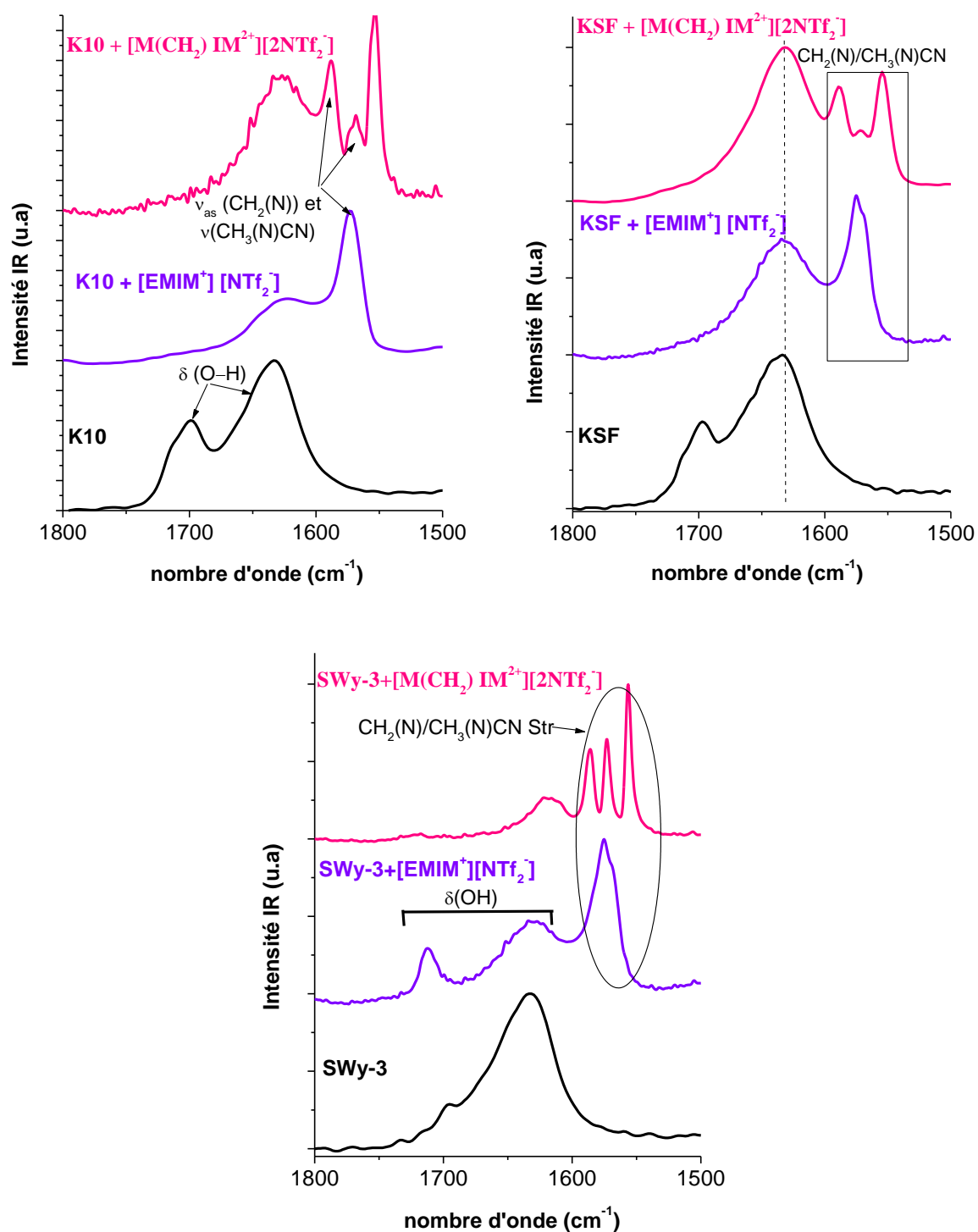


Figure V.33 : Spectres ATR / FTIR pour les montmorillonites K10, KSF, SWy-3 modifiées $[EMIM^+][NTf_2^-]$ et par $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$ dans la région spectrale $1800-1500\text{ cm}^{-1}$

Tableau V.26 : Déplacements en nombre d'onde entre les argiles purifiées K10, KSF et SWy-3 et les argiles modifiées par [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺] [2 NTf₂⁻] pour les modes vibrationnels témoins.

L'argile	Le Nombre d'onde	+ [EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	+ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2 NTf ₂ ⁻]
		Déplacements (cm ⁻¹)	
K10	3620 cm ⁻¹	+4	+7
	3405 cm ⁻¹	+6	+4
	1700 cm ⁻¹	∅	∅
	1630 cm ⁻¹	-8	-3
KSF	3620 cm ⁻¹	+3	+2
	3405 cm ⁻¹	+6	+13
	1700 cm ⁻¹	∅	∅
	1630 cm ⁻¹	+5	+1
SWy-3	3620 cm ⁻¹	+6	+9
	3405 cm ⁻¹	+9	+16
	1700 cm ⁻¹	+13	+19
	1630 cm ⁻¹	3	-9

Tableau V.27 : Déplacements en nombre d'onde entre les liquides ioniques avec l'anion I⁻ et K10, KSF et SWy-3 modifiées par [EMIM⁺] [NTf₂⁻] et par [M(CH₂)IM²⁺] [2 NTf₂⁻] pour les modes vibrationnels témoins.

Modes vibrationnels	K10+ [EMI ⁺] [NTf ₂ ⁻]	K10+ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	KSF +[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	KSF+ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]	SWy-3 +[EMIM ⁺] [NTf ₂ ⁻]	SWy-3+ [M(CH ₂)IM ²⁺] [2NTf ₂ ⁻]
3133 cm ⁻¹	+29	+16	+30	+18	+29	+16
3052 cm ⁻¹	+53	+43	+53	+43	+50	+43
1569 cm ⁻¹	+5	+19	+6	+20	+6	+16
1345 cm ⁻¹	+3	+4	+4	+3	+5	-1

Nous avons observé, après l'ajout des liquides ioniques dans les 3 argiles un déplacement important du nombre d'ondes pour ces modes vibrationnels (Voir tableaux V.26 et V.27). D'autre part, en comparant nos résultats obtenus sur la structure de ces mélanges par l'étude en rayons X et en BET et la variation d'intensité de ces différents modes vibrationnels en fonction de l'argile et du type de liquide ionique, nous avons pu affiner notre compréhension de la structure de nos mélanges en ayant des informations supplémentaires sur la répartition des molécules d'eau et des molécules de liquides ioniques sur la surface externe des argiles modifiées et dans l'espace inter-réticulaire.

Références

- [1] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos et V. Nikolakis, «Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 63, pp. 350-359, **2012**.
- [2] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, **2004**.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre général de l'étude structurale et vibrationnelle d'argiles modifiées par des liquides ioniques.

L'objectif de cette étude était d'étudier la configuration intercalaire de trois montmorillonites différentes nommées K10, KSF et SWy-3 modifiées par quatre liquides ioniques différents : deux liquides ioniques monocationiques avec l'anion inorganique I^- ($[EMIM^+][I^-]$) et avec l'anion organique NTf_2^- ($[EMIM^+][NTf_2^-]$) et deux liquides ioniques dicationiques avec l'anion I^- ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$) et avec l'anion organique NTf_2^- ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$). Afin de bien comprendre les changements structuraux de ces mélanges, nous avons fait varier différents paramètres : le type d'argile (K10, KSF et SWy-3), le choix de l'anion (I^- ou NTf_2^-) et enfin la longueur du cation (liquide ionique mono ou dicationique).

Pour arriver à nos fins, tous les échantillons ont subi une première étape de purification. Puis, nous avons utilisé principalement trois techniques expérimentales différentes de caractérisation : diffraction par rayons X, mesure de la porosité par la méthode BET, spectroscopie ATR/FTIR. La première nous a permis de confirmer la présence des liquides ioniques dans l'espace interfoliaire des argiles modifiées. La deuxième a mis en évidence la capacité d'adsorption de 6 argiles modifiées par les liquides ioniques dicationiques et une répartition possible des molécules de liquides ioniques à l'intérieur de ces argiles modifiées. Enfin, la spectroscopie ATR a mis en avant des modes vibrationnels particuliers témoins des molécules d'eau et des molécules de liquides ioniques placées soit sur la surface externe des argiles modifiées soit placées dans l'espace inter-réticulaire.

Avant de procéder à l'étude des mélanges, nous avons caractérisé les argiles et les liquides ioniques pris individuellement. L'étude en diffraction en rayons X des trois argiles n'a pas apporté de différences notables entre eux, à part l'existence d'un pic particulier pour la montmorillonite SWy-3 à 4.01 Å.

Inversement, l'étude de la porosité des trois argiles par la méthode BET a révélé de sérieuses différences entre eux. La mesure de la surface spécifique d'adsorption S_{BET} est beaucoup plus élevée pour la montmorillonite K10 ($S_{BET} = 280 \text{ m}^2/\text{g}$) que pour les deux autres montmorillonites KSF ($S_{BET} = 97 \text{ m}^2/\text{g}$) et pour SWy-3 ($S_{BET} = 45 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette variation de la

valeur de la surface spécifique est à mettre en parallèle avec les différents traitements appliqués pour chacune des argiles. Le fait d'imposer un traitement conséquent en acide sulfurique sur la montmorillonite a permis à la montmorillonite K10 d'augmenter considérablement sa surface d'adsorption. Un traitement moins concentré pour la montmorillonite KSF a limité sa capacité d'adsorption. Pour la montmorillonite SWy-3, la différence de comportement vient certainement du fait qu'elle est riche en sodium. Apparemment, la présence de ces ions Na^+ dans la structure de l'argile ne favorise pas une adsorption importante. Il est à noter également que pour la montmorillonite K10, la distribution des diamètres des pores est plus large que pour les deux autres montmorillonites ce qui nous conduit à penser que les molécules d'eau sont présentes sur la surface externe en plus grand nombre que pour les deux autres argiles pour lesquelles les molécules d'eau sont pratiquement exclusivement dans l'espace inter-réticulaire.

En ce qui concerne l'étude en spectroscopie infrarouge, les modes vibrationnels liés à l'eau et aux liaisons Si-O se sont avérés être les témoins privilégiés de la structure de nos argiles. Il s'agit des modes de valence $\nu(\text{O-H})$ de l'eau à 3420 et 3230 cm^{-1} qui correspondrait à la réponse de molécules d'eau situées à la surface extérieure de l'argile ; le mode d'étirement O-H à 3620 cm^{-1} des groupements hydroxyles qui serait plus assignée à des molécules d'eau placées entre les feuillets ; les modes à 1700 et 1630 cm^{-1} liés aux déformations O-H ; le mode à 1035 cm^{-1} assigné aux étirements de valence de Si-O hors plan lié aux molécules d'eau placées sur la surface externe et le mode à 1000 cm^{-1} assigné aux étirements de valence de Si-O dans le plan lié aux molécules d'eau placées entre les feuillets. Par exemple, l'étude des rapports d'intensité des 3 modes principaux identifiés dans la région spectrale 4000-3000 cm^{-1} , montre que l'on ne distingue pas de comportement différent entre K10 et KSF malgré un traitement en acide sulfurique différent. Cependant, ce traitement a bien un impact sur la capacité de ces deux argiles à capter sur leurs surfaces externes des molécules d'eau comparativement à l'argile SWy-3 qui n'a pas subi ce traitement acide. Ainsi, l'argile SWy-3 semble favoriser sa capacité à attirer des molécules d'eau entre les feuillets par l'apport du cation Na^+ , par rapport à K10 et KSF.

De la même manière, l'étude en spectroscopie ATR/FTIR des quatre liquides ioniques pris séparément, nous a permis d'identifier de nouveaux modes vibrationnels liés spécifiquement soit au type d'anion (I^- ou NTf_2^-), soit au type de cation (liquide ionique mono ou dicationique). On peut citer ici : les modes de valence de N-H et =C-H à 3133 et 3052 cm^{-1} , les modes de valence des C=C et des liaisons N=C-N dans les cycles à 1698, 1647 et 1625 cm^{-1} , les modes de valence dans le plan symétrique/antisymétrique pour $\text{CH}_2(\text{N})$ et pour $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans le cycle à 1589 et 1546 cm^{-1} , le pic à 702 cm^{-1} assigné à l'interaction avec l'anion I^-

et les modes assignés exclusivement à l'anion NTf_2^- comme les pics à 1132, 842, 761 et 739 cm^{-1} . Le passage des liquides ioniques monocationiques à dicationique s'est traduit par des décalages en nombre d'ondes pour certains de ces modes soit par une diminution soit par une augmentation importante, et/ou par un dédoublement du mode vibrationnel.

L'étude des mélanges entre les 3 argiles et les 4 liquides ioniques par diffraction par rayons X, par BET et par la spectroscopie ATR/FTIR a tenu toutes ces promesses.

L'étude en diffraction par rayons X a révélé une augmentation notable de l'espacement basal pour chacun des argiles modifiées, ce qui confirme que l'intercalation du liquide ionique à l'intérieur de l'argile a bien eu lieu. On note également, quelque soit l'anion choisi, que l'espacement basal pour les montmorillonites K10, KSF et SWy-3 modifiées par un liquide ionique dicationique est plus important que si elles sont modifiées par un liquide ionique monocationique. On observe juste une exception pour la montmorillonite KSF avec l'anion I^- pour laquelle l'espacement basal reste identique entre les liquides mono et dicationique. C'est pour les argiles K10 et KSF que l'augmentation de l'espacement basal est le plus important avec l'intercalation des liquides ioniques +3.0 Å environ, alors que pour la montmorillonite SWy-3, cette augmentation est d'environ +2.0 Å.

Pour l'étude en BET, nous avons dû limiter notre étude à 6 mélanges : les 3 argiles modifiées par les deux liquides ioniques dicationiques avec les anions I^- et NTf_2^- , en appliquant une température de dégazage à 100°C. La valeur de la surface spécifique d'adsorption BET pour 6 mélanges dépend du type d'anion et du type d'argile. Pour la montmorillonite K10, S_{BET} passe de 280 m^2/g à 91 m^2/g avec l'ajout de $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ et à 6 m^2/g avec $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$. Cette diminution de la surface spécifique s'accompagne également d'une chute des volumes des pores et un élargissement de la distribution des diamètres de pores. Cela nous a conduit à penser que les molécules de liquides ioniques sont principalement dans l'espace inter-réticulaire, mais également en partie sur la surface externe de l'argile modifié. On remarque également que pour le liquide ionique dicationique avec l'anion $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$, les molécules de liquides ioniques occupent pratiquement tout l'espace inter-réticulaire alors que pour l'anion I^- , il reste encore de place pour d'autres molécules. Le cas de la montmorillonite KSF est particulier au regard des deux autres montmorillonites. En effet, le mélange KSF + $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ possède une surface spécifique très légèrement plus faible que celle de l'argile seule : on passe de 97 m^2/g à 91 m^2/g , avec également un volume des pores et un diamètre de pores également constants sans élargissement de la distribution des diamètres de pores. Ce mélange paraît être le candidat idéal pour le traitement des déchets toxiques

puisque les molécules de liquides ioniques se trouvent uniquement dans l'espace inter-réticulaire avec encore de l'espace libre pour capter des molécules de polluants. Par contre avec l'anion NTf_2^- , la chute de la surface spécifique est toujours aussi importante : on atteint une surface S_{BET} de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. On observe le même phénomène que pour la montmorillonite K10. Les mélanges avec la montmorillonite SWy-3 modifiées par les deux liquides ioniques sont assez singuliers : on observe une diminution très importante de la surface spécifique S_{BET} avec les deux anions : on passe de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ à $3 \text{ m}^2/\text{g}$ avec l'anion Γ et $2 \text{ m}^2/\text{g}$ avec l'anion NTf_2^- , avec un élargissement important de la distribution des diamètres des pores. Il semblerait donc le liquide ionique dicationique occupe pratiquement tout l'espace inter-réticulaire et également une partie de la surface externe de l'argile modifiée.

L'étude vibrationnelle en spectroscopie ATR/FTIR a permis d'affiner ces résultats et même prédire en partie la configuration intercalaire pour les mélanges d'argiles avec les liquides ioniques monocationiques. Deux régions spectrales $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ et $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ se sont avérées être des sources importantes de témoin vibrationnel de la configuration intercalaire des argiles modifiées. Certains des modes vibrationnels qui étaient des marqueurs de différenciation entre les argiles et entre les liquides ioniques entre eux se sont également révélés également déterminants pour les mélanges. Ce fut le cas des modes à $3625, 3420, 3160, 3115, 1710, 1640, 1585 \text{ cm}^{-1}$ pour les deux anions et 1350 cm^{-1} pour l'anion NTf_2^- . En comparant les résultats obtenus en BET sur les 6 argiles modifiées avec les valeurs des rapports d'intensité suivants $\mu_1 = I_{3420}/I_{3625}$, $\mu_2 = I_{3160}/I_{3115}$, $\mu_3 = I_{3625}/I_{3160}$, $\mu_4 = I_{3625}/I_{3115}$, $\mu_5 = I_{3420}/I_{3115}$, $k_1 = I_{1710}/I_{1640}$, $k_2 = I_{1710}/I_{1585}$, $k_3 = I_{1640}/I_{1585}$ pour les deux anions et $k_4 = I_{1350}/I_{1575}$, $k_5 = I_{1350}/I_{1630}$ pour uniquement l'anion NTf_2^- , en fonction du type d'argile et du type d'anion, nous avons pu identifier le rôle de certains modes vibrationnels. C'est ainsi que nous avons pu montrer que :

- La contribution du mode vibrationnel à 3160 cm^{-1} assigné à $\nu(\text{N-H})$ semble en lien directe avec le nombre de liquides ioniques placés dans l'espace inter-réticulaire,
- Le mode vibrationnel à 3115 cm^{-1} assigné à $\nu(=\text{C-H})$ serait le témoin de la contribution des molécules de liquides ioniques placés sur la surface externe de l'argile modifiée,
- Le mode de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1710 cm^{-1} serait lié à la contribution des molécules d'eau placées dans l'espace inter-réticulaire,
- Le mode de déformation $\delta(\text{O-H})$ à 1640 cm^{-1} serait lié à la contribution des molécules d'eau placées sur la surface externe des argiles,
- Le mode de valence $\nu(\text{C=N})$ à 1640 cm^{-1} serait en lien directe avec les molécules de liquides ioniques dans l'espace inter-réticulaire.

À partir de l'évolution de tous ces rapports d'intensité en fonction du cation (monocationique ou dicationique), nous avons pu prédire les configurations intercalaires suivantes :

- Pour le K10 +[EMIM⁺] [I⁻], KSF +[EMIM⁺] [I⁻] et SWy-3 +[EMIM⁺] [I⁻], le nombre de molécules le liquide ionique dans l'espace inter-réticulaire serait légèrement plus faible que dans le cas du liquide ionique dicationique, ce qui nous conduirait à penser que la surface spécifique S_{BET} serait légèrement plus importante que pour les argiles modifiées par le liquide ionique dicationique avec l'anion I⁻. L'évolution des rapports d'intensité a montré également que le nombre de molécules de liquides ioniques sur la surface externe des argiles serait moins important avec les argiles modifiées avec le liquide ionique monocationique,
- Les mélanges des 3 montmorillonites avec le liquides ionique monocationique [EMIM⁺] [NTf₂⁻] auraient certainement des surfaces d'adsorption S_{BET} plus importante que celles obtenues dans le cas des mélanges avec [M(CH₂)IM²⁺] [2NTf₂⁻] mais inférieures à celles obtenues pour les argiles seules.

Poursuivre

Pour poursuivre ce travail,

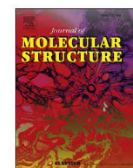
1. Il serait intéressant de déterminer par une autre méthode expérimentale les valeurs des surfaces spécifiques d'adsorption qui éviterait les problèmes de dégazage. Pour cela, il faudrait procéder à l'analyse de cette surface par l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Le Bleu de méthylène est le cation le plus utilisé dans le cas des montmorillonites. Les résultats obtenus avec cette méthode seraient alors à comparer à ceux présentés dans ce manuscrit pour le cas des liquides dicationiques et à ceux prédits pour les liquides ioniques monocationiques.
2. L'autre perspective importante de ce travail de thèse est l'étude de l'adsorption de déchets toxiques par nos argiles modifiées. Pour le mieux, il faudrait commencer par l'étude de la captation du cuivre par nos mélanges par une étude en spectrophotomètre UV-Visible du mélange entre nos argiles modifiées par les liquides ioniques et le cuivre en fonction du temps et de la concentration en cuivre.
3. Ainsi, nous pourrions vérifier notre hypothèse sur le choix du mélange $\text{KSF} + [\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][\text{I}^-]$ comme candidat privilégié. Puis, dans un second temps, il faudrait essayer avec d'autres polluants.

Annexe :
Article publié dans Journal of
Molecular Structure en 2018



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids



A. Ahmed^a, Y. Chaker^b, El H. Belarbi^b, O. Abbas^c, J.N. Chotard^d, H.B. Abassi^e,
A. Nguyen Van Nhien^e, M. El Hadri^f, S. Bresson^{a,*}

^a Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université Picardie Jules Verne, Amiens, France

^b Laboratoire Synthèse et Catalyse, Ibn Khaldoun University, Tiaret, Algeria

^c Walloon Agricultural Research Centre (CRA-W), Valorisation of Agricultural Products, Department, Food and Feed Quality Unit (U15), 'Henseval Building', Chaussée de Namur 24, 5030 Gembloux, Belgium

^d Laboratoire de Réactivité de Chimie du Solide, Université Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu 80039 Amiens cedex, France

^e Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources CNRS FRE 3517, Institut de Chimie de Picardie CNRS FR 3085, Université Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu 80039 Amiens cedex, France

^f Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouan, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2018

Received in revised form

9 July 2018

Accepted 10 July 2018

Available online 11 July 2018

Keywords:

Montmorillonite

ATR/FTIR spectroscopy

X-ray diffraction

Monocationic and dicationic ionic liquids

ABSTRACT

Three different montmorillonites (Mts) labeled K10, KSF and SWy-3 were analyzed by X-ray diffraction and ATR/FTIR spectroscopy. The XRD results enabled validation of the purification process of the studied clays. In the spectral regions 3800–2600 and 1800–1300 cm⁻¹, the study of different intensity ratios of peaks assigned to the O–H bending and stretching modes displayed the specific vibrational behavior of SWy-3 which is certainly influenced by a greater proportion of Na⁺ in its structure. Before analyzing the clays modified by ionic liquids, we characterized two imidazolium based ionic liquids (ILs) with anion I⁻: [EMIM⁺] [I⁻] monocationic ionic liquid and [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] dicationic ionic liquid. The passage from [EMIM⁺] [I⁻] to [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] reveals significant vibrational changes through various modes: $\nu(\text{N-H})$, rings $\nu(\text{C=C})$, rings $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{CH}_2(\text{N}))$, $\nu(\text{CH}_3(\text{N}))$ in addition to anion interaction modes. When purified, these ionic liquids modify clays, the XRD analysis shows that the studied modified clays exhibited higher d-value increase with respect to the purified Mts, and the reflection peaks 2θ (°) of plane (001) were displaced towards lower values as a consequence of the ionic liquid intercalation process. ATR/FTIR spectra recorded in the spectral zone 4000–600 cm⁻¹ indicated the appearance of new peaks and a significant intensity variation between clays in relation to the type of chosen ionic liquid. These vibrational changes are directly connected to the presence of ionic liquids in clays. XRD and ATR/FTIR investigations show a stronger effect of the [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] dicationic ionic liquid on the Mts than the monocationic ionic liquid and the SWy-3 Mt is more sensitive to monocationic and dicationic ionic liquids than K10 and KSF Mts.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Montmorillonites (Mts) are clay minerals belonging to the smectite group with 2:1 phyllosilicate, consisting of a tetrahedral sheet sandwiched between two parallel octahedral sheets, of very fine particle size (usually size < 2 μm) [1]. The high cation exchange capacity (CEC) and the large specific surface area allow montmorillonites to be effective in absorbing both organic and inorganic pollutants. Mts have been widely used in industry, agriculture,

pollutant absorption, mycotoxins and barrier catalysis in long-term nuclear waste disposal [2].

Ionic liquids (ILs) are a new class of solvents (green solvents), salts that are liquid at room temperature, consisting of organic cations and organic or inorganic anions. Their real industrial advantages are melting properties at temperatures below 100 °C, low vapor pressure, high thermal stability, good solvents for many organic, inorganic compounds in addition to possessing high electrical conductivity, and the possibility to modify or change their properties according to the type of cation or anion [3–5]. Imidazolium and pyridinium are organic cations, and mainly Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, and CF₃SO₃⁻ are the most commonly used [6].

* Corresponding author.

E-mail address: sergebresson@yahoo.fr (S. Bresson).

Research on organically modified montmorillonite molecules plays an important role in the intercalation processes. The use of ionic liquids in Mt modification has gained attention due to the fact that the ionic exchange with these compounds enables easy organic modification of mineral clay. Certainly, the presence of ILs organic cations in the Mt structure increases the hydrophobicity of the mineral clay and makes them suitable for absorbing organic substances as pollutants [7,8]. The mechanisms of interactions between ILs and clays and the interlayer configurations of ILs are still undergoing certain debate [9,10]. Previous results from molecular simulation has revealed the presence of interlayer water accompanying the intercalation of ILs and has proved that the chain length of organic cations plays a critical role in manipulating the interaction capacity and arrangement in the clay interlayer [11,12].

The goal of this study was to investigate the interlayer configuration of intercalated ILs with different number of cations (one or two) in three different montmorillonites using XRD, ATR/FTIR analyses. In this study, K10, KSF and SWy-3 montmorillonites were modified with two different ionic liquids based on imidazolium with anion I⁻: [EMIM⁺] [I⁻] monocationic ionic liquid and [M(CH₂)₂IM²⁺] [2I⁻] dicationic ionic liquid, previously synthesized in our laboratory.

2. Materials and methods

2.1. Montmorillonites

The K10 and KSF montmorillonites were provided by Sigma-Aldrich. SWy-3 Na-rich Montmorillonite was provided by clay minerals (Aurora, USA).

XRD analyses of K10, KSF and SWy-3 montmorillonites without further treatment revealed the presence of various impurities. The samples required prior purification to extract the clay fraction. The clay purification was carried out according to the same experimental method detailed in the article published by Haouzi et al. [13].

2.2. Synthesis of ionic liquids

The synthesis of [M(CH₂)₂IM²⁺] [2I⁻] dicationic ionic liquid was performed as per Moumène [14]. The synthesis of [EMIM⁺] [I⁻] monocationic ionic liquid was performed as per Noack et al. [3].

2.2.1. IL intercalation into MT

5 g of Mt and 5 g of ionic liquid were mixed in 250 mL of distilled water solution and shaken on a horizontal mechanical shaker at 400 rpm for 24 h at room temperature. The mixtures were centrifuged at 5000 rpm for 2 min and the supernatants were passed through 0.45 mm filters before being analyzed by XRD, ATR/FTIR instruments.

2.2.2. X-ray diffraction

XRD patterns of the XRD prepared compounds were recorded using either a Bruker D8- Advance Diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$) equipped with a LynxEye detector or a Bruker D8 Diffractometer with Co- K α radiation ($\lambda_1 = 1.78897 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.79285 \text{ \AA}$) equipped with a Vantec detector operating at 40 kV and 40 mA. The powder patterns were refined using the Rietveld method as implemented in the FullProf program [15]. Single crystal diffraction data were collected using a Bruker D8 Venture diffractometer at 293 K using multilayer optics Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Data collection, cell refinement and data reduction were performed using the APEX2 program suite.

2.2.3. ATR/FTIR analyses

The measurements were conducted in the Walloon Agricultural Research Centre (CRA-W) (Belgium). Fourier Transform mid-infrared -attenuated total reflectance (ATR/FTIR) measurements were acquired on a Bruker Vertex II-70 RAM II Spectrometer (Bruker Analytical, Madison, WI) equipped with a Golden Gate diamond ATR accessory TM (Specac Ltd, Slough, United Kingdom). ATR/FTIR spectra [4000-600 cm⁻¹] were collected with resolution of 1 cm⁻¹ by co-adding 64 scans for each spectrum. OPUS 6.0 Software for Windows was used for spectra collection.

3. Results and discussion

3.1. XRD investigations

XRD analyses were performed on the three purified K10, KSF and SWy-3 montmorillonites and the modified Mts prepared with mono and dicationic ionic liquids in order to investigate whether the exchange of its interlayer sodium cations with these ionic liquids affects or not the basal spacing of Mt. Here, we present X-ray diffraction patterns of purified K10, KSF and SWy-3 with wide angle (10–70°) in Fig. 1(a) and low angle (6–10°) in Fig. 1(b). As

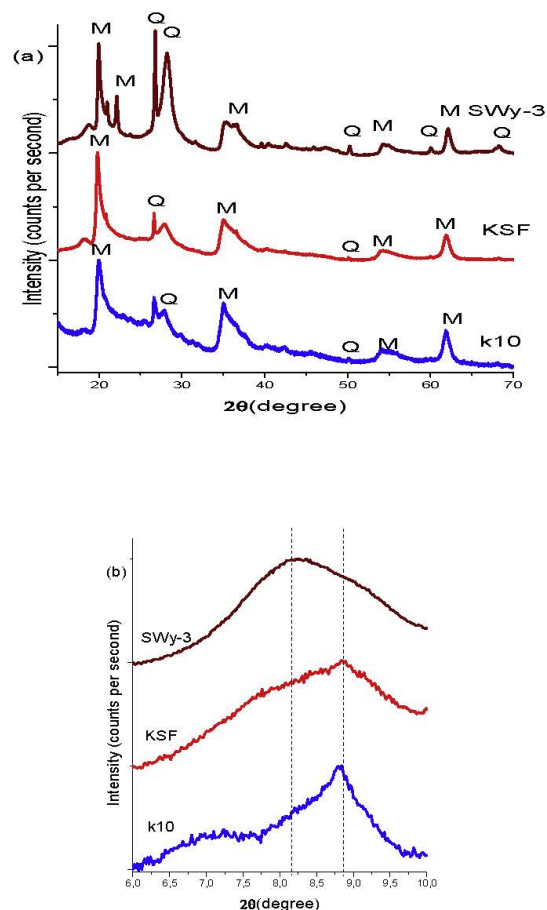


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of purified K10, KSF and SWy-3 with (a) broad angles, 10–70° and (b) low angles, 6–10°.

shown in Table 1, purified K10, KSF and SWy-3 Mts have almost identical crystalline structures. We observed very similar peak values between the three clays with differences that do not exceed 0.6°. However, we noted a significant difference in SWy-3 with a peak at 22.15°. From Fig. 2a) and b) and 2c) showing X-ray diffraction patterns of purified K10, KSF and SWy-3 and modified by [EMIM]⁺ [I⁻] and [M(CH₂)₂IM²⁺] [2I⁻], respectively in low angle 5.5–8.5° and Table 2, the modified clays studied, exhibited an increase in d-values with respect to the purified Mts, and the reflection peaks 2θ (°) of plane (001) displaced towards lower values as a consequence of the intercalation process of ionic liquids in the clay in accordance with Bragg's law. Consequently, between purified K10, KSF and SWy-3 and these same clays modified by [EMIM]⁺ [I⁻] monocationic ionic liquid, we noted an increase of d-values by +1.05 Å for K10, +1.65 Å for KSF and +1.88 Å for SWy-3. With the [M(CH₂)₂IM²⁺] [2I⁻] dicationic ionic liquid, the increase is even more significant in regard to purified Mts: +1.36 Å for K10 and +2.16 Å for SWy-3. These shifts are the obvious signature of the intercalation of the ionic liquids between the montmorillonite layers. The intercalated distances are clearly influenced by the cation charge in the ionic liquid (mono or dicationic). Certainly, d-spacing increased as the average steric size of the cation increased. These results suggest that the swelling of the clay is directly related to the steric size of the intercalated molecule and are consistent with previous studies [8,12,16–18].

3.2. ATR/FTIR spectra

3.2.1. Comparison between ATR/FTIR spectra of K10, KSF and SWy-3 MTs

FTIR/ATR spectra [4000–600 cm⁻¹] of the three purified K10, KSF and SWy-3 MTs are illustrated in Fig. 3a). In relation to the signal at 1000 cm⁻¹, both spectra were normalized. The assignments of the observed modes in this spectral region are listed in Table 3. All reported peak values were identified by the maximum peak height of the non-adjusted spectra. Curve fitting and fitted frequency values labeled* were performed as per Bresson et al. [19]. On the FTIR/ATR spectra (see Fig. 3a), we distinguished three well-defined spectral regions: 3800–2600, 1800–1300 and 1300–600 cm⁻¹. These three spectral regions are respectively illustrated in Fig. 4a) and c) and 4e). For the three different montmorillonites, the signal at 1000 cm⁻¹ has the highest intensity.

All samples present similar spectra with specific features i.e., relative intensities and IR band positions as described below. Small changes in bands positions were observed especially for SWy-3 Mt (Table 3).

3.2.1.1. Region 3800–2600 cm⁻¹ (O–H stretching region). In this spectral region characterized by the O–H stretching modes (Fig. 4a), we observed no real vibrational differences between the 3 clays. All spectra were normalized on the peak at 3620 cm⁻¹. Three more or less defined peaks were observed at 3620 cm⁻¹, assigned to O–H stretching mode of inner hydroxyl groups coordinated to octahedral cations at 3405 and 3230 cm⁻¹ corresponding to O–H stretching mode of water [1,16,20–22]. We also observed small intensity differences between the three peaks in comparison to montmorillonitic clays. Table 4 presents the three different intensity ratios between the three observed clay components defined by I₃₄₀₅/I₃₆₂₀ = I(ν(O–H) of water)/I(ν(O–H) related cations), I₃₂₃₅/I₃₆₂₀ = I(ν(O–H) of water)/I(ν(O–H) related cations) and I₃₄₀₅/I₃₂₃₅ = I(ν(O–H) of water)/I(ν(O–H) of water). From this table, we note that purified wK10 and KSF have similar intensity ratios, whereas purified SWy-3 is distinguished with variations of the ratio of the intensities. However, we noted a valuable difference in the ratio of the intensities for K10 and KSF between I₃₄₀₅/I₃₆₂₀ (0.88 value) and I₃₂₃₅/I₃₆₂₀ (0.67 value) while they are assigned in the same manner I(ν(O–H) of water)/I(ν(O–H) related cations). This seems to mean that peaks at 3405 and 3235 cm⁻¹ are assigned to the O–H stretching mode of different water molecules: perhaps some water molecules are from the clay surface while others are inside or in the bulk of the clay. As SWy-3 montmorillonite differs from the two others by the high rate of Na⁺ in its structure, it seems that this Na⁺ contribution is the cause of this particular behavior.

3.2.1.2. Region 1800–1300 cm⁻¹. In this spectral region characterized by the H–O–H bending modes (O–H deformation of water molecules) (Fig. 4c)), we observe real vibrational differences between SWy-3 MT and the other two. Both spectra were normalized on the mode at 1630 cm⁻¹. The peaks at 1424 and 1370 cm⁻¹ assigned to δ(OH) vibration are present for K10 and KSF but not for SWy-3 whereas the peaks at 1714, 1700 and 1630 cm⁻¹ also assigned to δ(OH) mode appear for all samples (Socrates, 2004). In Table 4, we present the intensity ratio $k = I_{1700}/I_{1630} = I(\delta(O-H))/I(\delta(O-H) \text{ of water})$ according to the samples. We remark two phenomena: this intensity ratio is not equal to 1 leading to conclude that the intensity of these two peaks is not the result from the same water molecules and the greater presence of Na⁺ in the structure of SWy-3 changes the vibrational behavior of the water molecules at the level of O–H bending mode ($k = 0.62$ for K10 and KSF against 0.32 for SWy-3).

3.2.1.3. Region 1300–600 cm⁻¹. In this spectral region

Table 1
DRX patterns of purified K10, KSF and SWy-3 Montmorillonites.

K10		KSF		SWy-3		Reference signatures (crystal structure)
2θ (deg)	d (Å)	2θ (deg)	d (Å)	2θ (deg)	d (Å)	
8.15*(sh)	11.74	7.83	11.28	8.04*(sh)	10.95	Montmorillonite
8.82	10.48	8.92	9.90	8.99	9.81	Montmorillonite
18.22	4.86	18.19	4.87	18.81	4.71	Montmorillonite
20.02	4.39	19.82	4.47	19.97	4.44	Montmorillonite
20.93*(sh)	4.26	20.87	4.25	20.99	4.23	Montmorillonite
***	***	***	***	22.15	4.01	Montmorillonite
26.66	3.34	26.66	3.33	26.79	3.33	Quartz
27.90	3.20	***	***	28.19	3.16	Quartz
35.02	2.56	35.26	2.54	35.19	2.55	Montmorillonite
50.18	1.82	50.14	1.82	50.30	1.81	Quartz
54.13	1.69	54.49	1.68	54.22	1.69	Montmorillonite
60.04	1.54	59.96	1.54	60.07	1.54	Quartz
61.85	1.50	61.92	1.50	62.11	1.49	Montmorillonite
***	***	***	***	68.35	1.37	Quartz

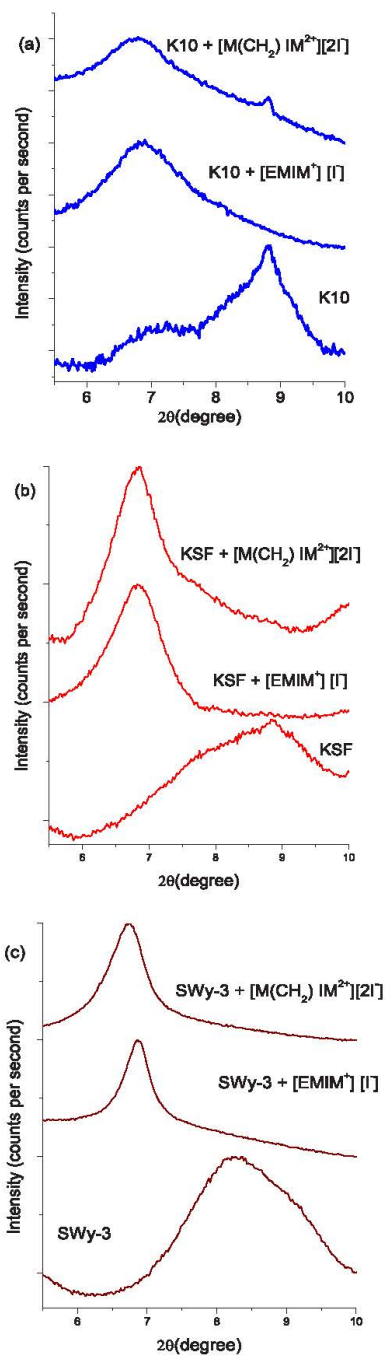


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) purified K10, and their modified, (b) pure KSF and their modified and pure SWy-3 and their modified by [EMIM⁺][I⁻] and [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] respectively in low angle 5.5–8.5°.

Table 2
Comparison of d-space of purified K10, KSF, SWy-3 and their modified obtained from XRD.

Sample name	2θ (deg)	d (Å ⁺)
K10	8.15	11.74
K10 + [EMIM ⁺][I ⁻]	6.90	12.79
K10 + [M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]	6.76	13.10
KSF	7.83	11.28
KSF + [EMIM ⁺][I ⁻]	6.83	12.93
KSF + [M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]	6.83	12.93
SWy-3	8.04	10.95
SWy-3 + [EMIM ⁺][I ⁻]	6.88	12.83
SWy-3 + [M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]	6.74	13.11

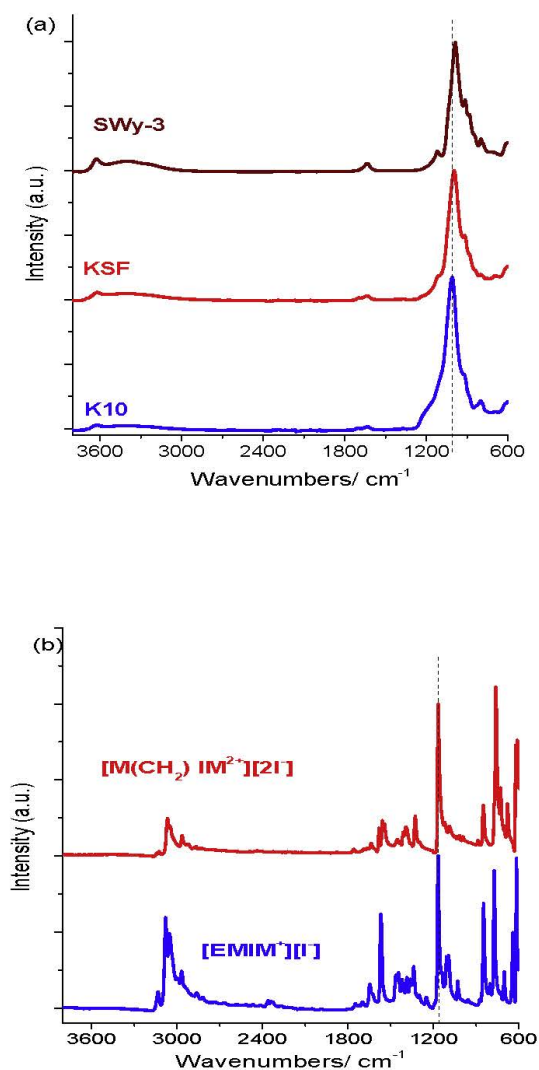


Fig. 3. ATR/FTIR spectra of (a) purified K10, KSF, SWy-3, (b) [EMIM⁺][I⁻], [M(CH₂)IM²⁺][2I⁻] ionic liquids in the spectral range 3700–600 cm⁻¹.

Table 3

ATR/FTIR assignments of K10, KSF and SWy-3 montmorillonites and [EMIM]⁺[F⁻] and [M(CH₂)₂IM²⁺][2F⁻] ionic liquids (w = weak; vw = Very weak; m = medium, s = strong; vs = Very strong; * = value of fit; (sh) = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; s = symmetric; as = antisymmetric; oop = out-of-plane def).

K10	KSF	SWy-3	[EMIM] ⁺ [F ⁻]	[M(CH ₂) ₂ IM ²⁺][2F ⁻]	Assignment of	
					K10, KSF and SWy-3	Ionic liquids
4000-2500 cm⁻¹					ν(OH) vibrations of hydroxyl	
3622 (w)	3626(w)	3620 (m)	***	***	ν(OH) of water	
3416 (w)	3405(w)	3400 (m)	***	***	ν(OH) of water	
3236*(sh)	3231*(sh)	3231*(sh)	***	3144(vw)+3126(vw)	ν(N-H)	
***	***	***	3133(vw)	***	ν(N-H)	
***	***	***	3078*(sh)	3066(m)+3049(w)	ν(N-H)	
***	***	***	3052 (w)	3044*(sh)+3030 *(sh)	ν(N-H), ν(C-H)	
***	***	***	3032*(sh)	2994*(sh)	ν(N-H), ν(C-H)	
***	***	***	2995 (w)	2964(w)	ν(CH ₃ (N)HCH),	
***	***	***	2967 (w)	2931*(sh)+2917(vw)	ν _{as} (CH ₃)	
***	***	***	2938(vw)	2883 (vw)	ν _{as} (CH ₂)	
***	***	***	2898*(sh)	2866	ν _{as} (CH ₂)	
***	***	***	2859	2820	ν _s (CH ₂)	
***	***	***	***	***	***	
1800-1300 cm⁻¹					δ(H-O-H)	
***	***	1735 (vw)	1750 (vw)	1757 (vw)	Overtone ν(C=C-H)	
1714*(sh)	1713*(sh)	1716*(sh)	***	1736-1703*(sh)(vw)	Overtone ν(C=C-H)	
1699 (vw)	1698 (vw)	1697 (vw)	1698 (vw)	1685(vw)+1668(vw)	Ring ν(C=C), ν(N=C-N),	
1650*(sh)	1660*(sh)	1650*(sh)	1647 (w)	1637 (vw)	Ring ν(C=C), ν(N=C-N),	
1630 (w)	1632(w)	1628 (w)	1625 (vw)	1617+1606*(sh)(vw)	Ring ν(C=C), ν(N=C-N),	
***	***	***	1569 (m)	1581 (vw)	ν _{as} (CH ₂ (N))/ν(CH ₃ (N)CN)	
***	***	***	1546*(sh)(vw)	1558 (vw) + 1543 (w)	ν (N=C)	
***	***	***	1520 (vw)	1525 *(sh) (vw)	ν (N=C)	
***	***	***	1463 (w) + 1445 (w)	1454 (vw)	δ (CH ₂) / CCH HCH asym bend	
1424 (vw)	1424 (vw)	***	1421 (w)	1435 (vw) + 1412 (w)	δ (O-H) ip vibration	
***	***	***	1386 (w)***	1392 (w)+1382*(sh)(w)	δ (O-H) ip vibration	
1370 (vw)	1369 (vw)	***	***	***	δ (O-H) ip vibration	
***	***	***	1361 + 1338(w)	1350 (w)+1326(m)	Ring ipsstr/CH ₂ (N)/ν(CH ₃ (N)CN)	
1300-600 cm⁻¹					δ(C-H)	
***	***	***	1299 (vw)+1293*(sh)	1292* (vw)	δ(C-H)	
***	***	***	1250 (vw) + 1235*(sh)	1232 (vw)	δ(C-H)	
***	***	***	***	***	δ (O-H) ip vibration	
1209*(sh)	1198*(sh)	***	***	1164(s) + 1156*(sh)(s)	Ring ν _{as} (CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	
***	***	***	1166(s)+1159*(sh) (m)	***	ν(Si-O)	
1171*(sh)	***	170*(sh)	***	1133*(sh) (m)	***	
***	***	***	1140 (w)	1119 (vw)	ν(Si-O)	
1106*(sh) ^{5,10}	1118 (m)	1118 (m) ^{4,10}	1109 (w)	1088 (vw)	ν(C-C)	
***	***	***	1095*(sh)+1092 (w)	***	ν(Si-O)	
1035*(sh)	1034*(sh)	1037*(sh)s	1030 (w) + 1023*(sh) (vw)	1017*(sh)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str	
***	***	***	***	993 (vw)	ν(C-C)	
1005 (vs)	993 (vs)	988* (vs)	957 (vw)	***	ν(C-C)	
915 (m)	911 (m)	913 (m)	***	889 (w)	δ(Al-Al-OH)	
881*(sh)	879 (m)	880 (m)	877(w)	852*(w) + 845*(w)	δ(AlFeOH)	
831*(sh)	838*(sh)	844 (m) ⁴	850* (m)+845*(m)	792*(sh)	δ(AlMgOH)	
798 (m)	795 (m)	798 (m)	802 (w)	***	ν(Si-O)	
***	***	785 (sh)	***	774*(sh) + 760 (s)	ν(Si-O)	
***	***	***	775(s)	741*(sh)	δ(HCCH) / Ring HCCH asym bend	
***	***	***	735*(sh)	***	CH ₃ (N) / CH ₂ (N) bend	
693*(vw)	690*(w)	704* (vw)	702(w)	728 (m)	ν(Si-O)	
***	***	***	***	680 (w)	anion interaction	
***	***	***	658 *(sh)	653 (vw)	ω(C-H) + ω(N-H)	
***	***	***	644 (m)	621 (m)	ω(N-H)/CH ₃ (N)CN Str	
605 (m)	605 (m)	605 (m)	617 (s)	607 (s)	ω(N-H)/CH ₃ (N)CN Str	

characterized by the numerous modes (Fig. 4e), we observe real vibrational differences between all samples. All spectra were normalized on the peak at 1000 cm⁻¹. ATR/FTIR spectra in this spectral region are adjusted by Lorentzian fitting functions. For K10 and SWy-3 Mts, we counted 11 components whereas for KSF Mt we observed 10 components. Seven peaks are affected to Si-O silica stretching mode: 1171, 1118, 1035, 1000, 798, 785 and 700 cm⁻¹. The AlAlOH, AlFeOH and AlMgOH deformations correspond to peaks at 915, 880 and near 840 cm⁻¹ respectively [1,20,22]. The peak at 605 cm⁻¹ is simultaneously assigned to Al-O-Si deformation and Si-O-Si deformation. The last peak at 1210 cm⁻¹ corresponds to δ(O-H) in plane vibration [20,22,23]. We noted the most intense peak at 1000 cm⁻¹ change in frequency between the three clays:

1005 cm⁻¹ for K10, 993 cm⁻¹ for KSF and 988 cm⁻¹ for SWy-3, which corresponds to a variation of approximately 15 cm⁻¹. This mode at 1000 cm⁻¹ assigned to Si-O stretching is very sensitive to its near environment connected to the structural composition of the clay and can serve as a witness of the type of clay. We observed small differences of intensity between the four peaks indicated at 1035, 1000, 915 and 880 cm⁻¹ in comparison to the studied clays. In Table 4, we present four intensity ratios of $\eta_1 = I(1035)/I(1000) = I(\nu(\text{Si-O in plane}))/I(\nu(\text{Si-O}))$, $\eta_2 = I(915)/I(1000) = I(\delta(\text{AlAl-OH}))/I(\nu(\text{Si-O}))$, $\eta_3 = I(880)/I(1000) = I(\delta(\text{AlFeOH}))/I(\nu(\text{Si-O}))$ and $\eta_4 = I(840)/I(1000) = I(\delta(\text{AlMgOH}))/I(\nu(\text{Si-O}))$ according to the samples. Yan et al. showed that the positions and relative intensities of the 1046 and 1020 cm⁻¹ bands are influenced by water content.

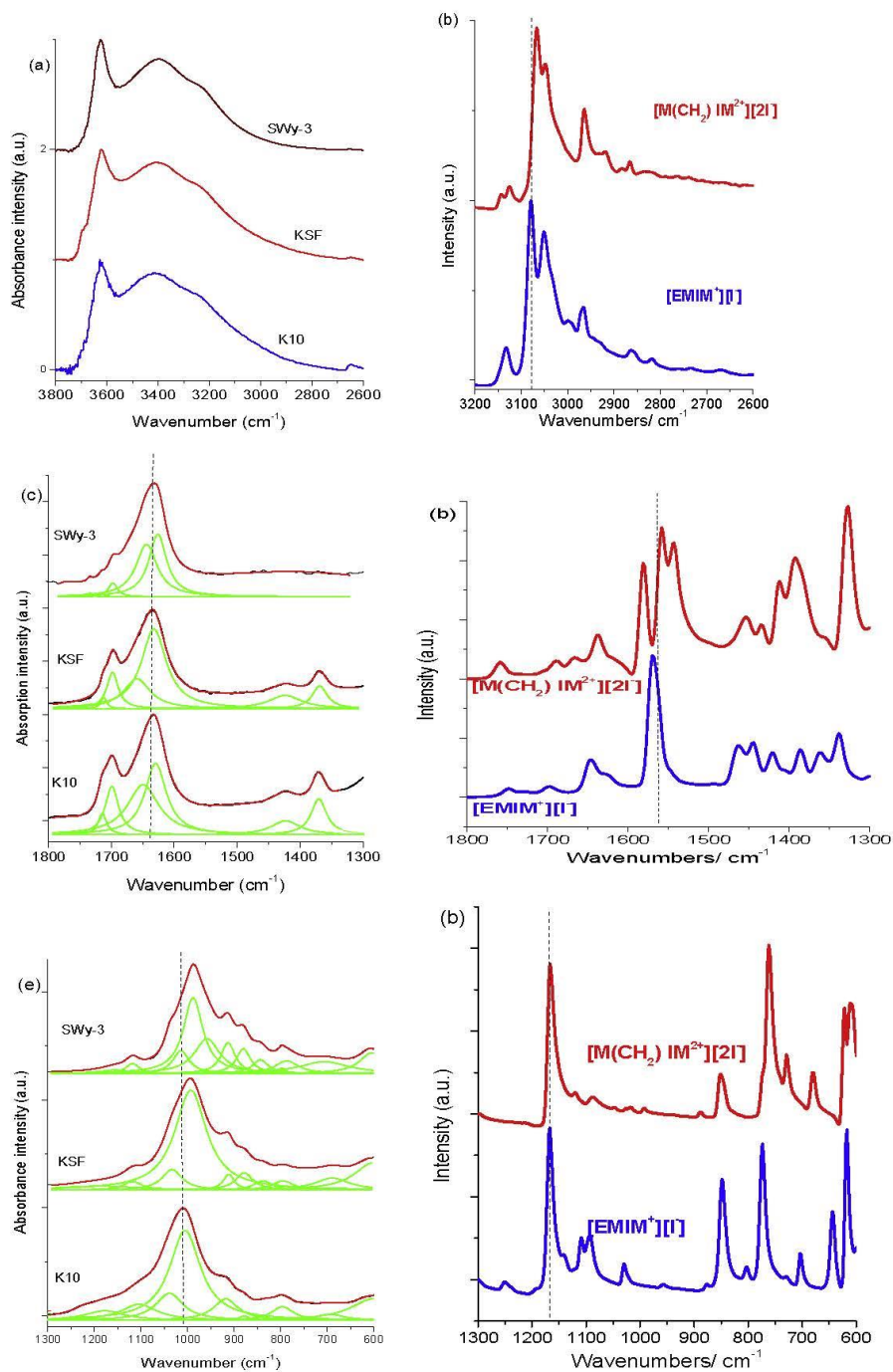


Fig. 4. ATR/FTIR spectra of (a, c and e) purified K10, KSF, SWy-3 montmorillonites and (b, d and f) [EMIM][I], [M(CH₂)IM²⁺][2I] ionic liquids in the spectral range 3800–2600 cm⁻¹, 1800–1300 cm⁻¹ and 1300–600 cm⁻¹ respectively.

Table 4
Reports of intensity of many peaks of purified K10, KSF and SWy-3 MTS in the spectral range 4000–600 cm⁻¹.

Clays	I3405/I3620	I3235/I3620	I3405/I3235	I1700/I1630	I1035/I1000	I915/I1000	I880/I1000	I840/I1000
K10	0.88 ± 0.02	0.67 ± 0.02	1.31 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.81 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.21 ± 0.02
KSF	0.88 ± 0.02	0.67 ± 0.02	1.31 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.50 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.41 ± 0.02
SWy	0.83 ± 0.02	0.57 ± 0.02	1.46 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.56 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.50 ± 0.02

They proposed that Si–O stretching vibrations, which are responsible for the presence of these bands, are somehow coupled to the vibrations of interfacial water molecules [24,25]. However, from our studies in the spectral regions 3800–2600 and 1800–1300 cm⁻¹, we have observed that a larger proportion of Na⁺ in the SWy-3 Mt structure has a more significant impact on the vibrational modes of water molecules in comparison to the other two clays. This coupling seems to be respected with regard to the variations of η_1 intensity ratio: η_1 passes from 0.81 for K10 to 0.52 for SWy-3. We remark that η_2 , η_3 and η_4 intensity ratios increase according to the type of clays (K10, KSF and SWy-3). For these three intensity ratios and for a same sample, $\eta_3 = I_{\delta}(\text{AlFeOH})/I_{\nu}(\text{Si-O})$ is the lowest. It would seem that the difference in molecular weight between Al, Fe and Mg has an impact on these values (Fe having the heaviest molecular weight).

3.2.2. Comparison between ATR/FTIR spectra of monocationic [EMIM⁺] [I⁻] and dicationic [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻]

In Fig. 3b), we present the ATR/FTIR spectrum of monocationic [EMIM⁺] [I⁻] and dicationic [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] in the spectral region 3800–600 cm⁻¹. Table 3 presents the ATR/FTIR bands and their assignments. From this table, we count 45 peaks for the monocationic and 55 peaks for the dicationic. The spectrum of the dicationic ionic liquid contains more peaks in the spectral ranges of 3200–3000 and 1700–1300 cm⁻¹.

In Fig. 4b), we focused on the 3200–2600 cm⁻¹ FTIR spectral region.

3.2.2.1. Region 3200–2600 cm⁻¹. In this spectral region, we observed modes assigned to the alkyl C–H and N–H stretching regions [14,26,27]. It is noted that the dicationic spectrum obtained contains more peaks than the monocationic. Compared with the spectral region 1400–1000 cm⁻¹, the intensities of the modes are lower (See Fig. 3b). The difference in behavior between mono and dicationic can be explained by the enrichment of the modes directly related to the cation and imidazole increase. We observed numerous changes in the N–H stretching region: the peak at 3133 cm⁻¹ for [EMIM⁺] [I⁻] is divided into halves at 3144 and 3126 cm⁻¹ for [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻]. We noted the same phenomenon for the peak at 3052 cm⁻¹ which is transformed into two peaks at 3066 and 3049 cm⁻¹ for [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻]. We can conclude that this spectral region is also privileged in differentiating between mono and dicationic ionic liquids.

3.2.2.2. Region 1800–1300 cm⁻¹. In this spectral region (Fig. 4d)), we observed the most changes in two spectral regions: 1700–1600 cm⁻¹ assigned to Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$ modes and 1600–1500 cm⁻¹ assigned to Ring in-plane symmetric/anti-symmetric stretch CH₂(N) and CH₃(N)CN stretch modes [14]. Certainly, we note two phenomena: a duplication of peaks and wavenumber shift. For [EMIM⁺] [I⁻], there is a peak at 1698 cm⁻¹ which is transformed into two peaks at 1685 and 1668 cm⁻¹ for [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻]. The same applies to the peak at 1625 cm⁻¹, divided into halves at 1617 and 1606 cm⁻¹.

Similarly, the mode behavior at 1546 cm⁻¹ differs greatly between mono and dicationic. In the first, a peak is observed at 1546

cm⁻¹ while in the second 2 peaks are observed at 1558 and 1543 cm⁻¹. These bands are assigned to ring in-plane symmetric/anti-symmetric stretching CH₂(N) and CH₃(N)CN stretching. The bond CH₂(N) has greater movement freedom in the [EMIM⁺] cation (connected with the CH₃–CH₂(N)). In the [M(CH₂)IM²⁺] cation, this bond between both cations (N–CH₂–N) is of greater constraint enabling the appearance of new modes at 1558 and 1543 cm⁻¹.

Moreover, we noted some wavenumber shifts by observing value increase or decrease: we noted a peak at 1569 cm⁻¹ for [EMIM⁺] [I⁻] whereas for [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] it is observed at 1581 cm⁻¹ (+12 cm⁻¹). Inversely, the peak at 1647 cm⁻¹ appears at 1637 cm⁻¹ (–10 cm⁻¹). The Ring $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$, Ring in-plane symmetric/anti-symmetric stretch CH₂(N) and CH₃(N)CN stretching modes can serve as markers of the change from mono to dicationic forms.

We also observe peak duplication between the mono and dicationic in the 1500–1300 cm⁻¹ spectral region. The doublet at 1463 and 1445 cm⁻¹ assigned to $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH}$ antisymmetric bending mode for [EMIM⁺] [I⁻] is reduced to a peak at 1454 cm⁻¹ for [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻], whereas the peaks at 1421 and 1386 cm⁻¹ assigned to CH₂(N)/CH₃(N)CN stretching mode are divided into halves at 1435 and 1412 cm⁻¹ and at 1392 and 1382 cm⁻¹ respectively [14].

3.2.2.3. Region 1300–600 cm⁻¹. In this spectral region (Fig. 4f), the most intense modes for both ionic liquids are at 1165 cm⁻¹ assigned to ring $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N}))$ and CH₃(N)CN stretching modes, at 850 and 775 cm⁻¹ corresponding to the ring and NC(H) bending modes of the imidazolium cation and at 617 cm⁻¹ assigned to $\omega(\text{N}-\text{H})$ and CH₃(N)CN stretching modes. For [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻], the peak at 775 cm⁻¹ shifted to 760 cm⁻¹ (–15 cm⁻¹) and the peaks at 644 and 617 cm⁻¹ to 621 (–23 cm⁻¹) and 607 cm⁻¹ (–10 cm⁻¹) respectively. Anion interaction is observed at 702 cm⁻¹. For this mode, significant wavenumber shifts are noted between mono and dicationic: approximately +26 cm⁻¹ [3,14]. All these significant changes find their source in the passage from [EMIM⁺] [I⁻] to [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻].

Consequently, we can distinguish several spectral regions that reflect vibrational behavior mainly attributed to the clay mineral contribution and other vibrations linked exclusively to ionic liquids. Certainly, three peaks more or less defined at 3620 cm⁻¹, assigned to O–H stretching of inner hydroxyl groups coordinated to octahedral cations and at 3405 and 3230 cm⁻¹ corresponding to O–H stretching of water constitute the signature of montmorillonite vibrational behavior whereas the N–H and C–H stretching regions between 3150 cm⁻¹ and 2820 cm⁻¹ and C=N stretching modes between 1570 cm⁻¹ and 1520 cm⁻¹ are only active for the studied mono and dicationic ionic liquids.

3.2.3. Comparison between ATR/FTIR spectra of K10, KSF, SWy-3 modified by [EMIM⁺] [I⁻] and [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻]

In Fig. 5a), c) and 5e) we present the ATR/FTIR spectra of purified K10, KSF, SWy-3 modified by [EMIM⁺] [I⁻] in the spectral regions 4000–2500 cm⁻¹, 1800–1300 cm⁻¹ and 1200–600 cm⁻¹ respectively whereas we introduce in Fig. 5b) and d) 5f) the ATR/FTIR spectra of purified K10, KSF, SWy-3 modified by [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] in the same spectral regions. In Table 5, we compute their observed

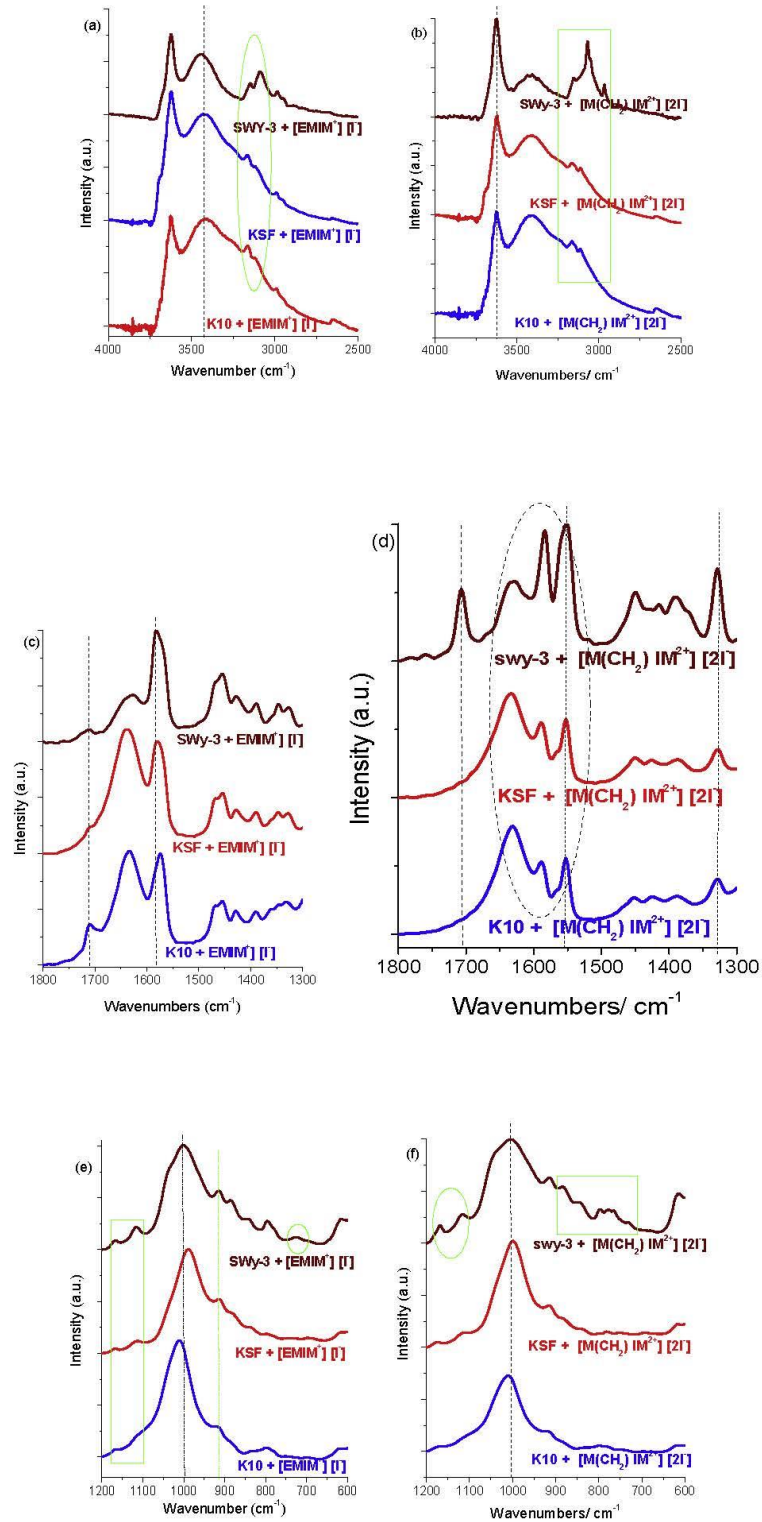


Fig. 5. ATR/FTIR spectra of (a, c and e) modified K10, KSF, SWy-3 by [EMIM][1] ionic liquid, the spectra of (b, d and f) modified K10, KSF, SWy-3 by [M(CH₂)IM²⁺][21] ionic liquid in the spectral range 3800-2600 cm⁻¹, 1800-1300 cm⁻¹ and 1200-600 cm⁻¹ respectively.

Table 5

ATR/FTIR assignments of modified K10, KSF and SWy-3 montmorillonites by EMIM⁺ [1⁻] and [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻] ionic liquids (w = weak; vw = Very weak; m = medium, s = strong; v = Very strong; * = value of fit; (sh) = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; s = symmetric; as = antisymmetric; oop = Out-of-plane def).

K10 + [EMIM ⁺][1 ⁻]	K10+[M(CH ₂)IM ²⁺][2 ⁻]	KSF + [EMIM ⁺][1 ⁻]	KSF+[M(CH ₂)IM ²⁺][2 ⁻]	SWy-3 + [EMIM ⁺][1 ⁻]	SWy-3+[M(CH ₂)IM ²⁺][2 ⁻]	Assignment
4000-2500 cm⁻¹						
3648*(sh)	3648*(sh)(w)	3695*(sh)	3648*(sh)	3676 *(sh)	3678*(sh)	ν(OH)of inner-surface
3626 (w)	3627 (w)	3625(w)	3624 (w)	3626 (w)	3626 (w)	ν(OH)of inner-surface
3400(w)	3410*(w)	3433 (w)	3427 (w)	3443 (w)	3421 (w)	ν(OH)of water
3241*(sh)	3251*(sh)	3236*(sh)	3225*(sh)	3259*(sh)	3254 *(sh)	ν(OH) of water ν(N-H)
3161 (vw)	3165 (w)-3142*(sh)	3162 (m)	3165-3144*(sh)	3152(vw)	3157 (w)	ν(N-H) and ν(=C-H)
3119 (w)	3114 (w)	3117 (w)	3110 (w)	3092 (w)	3101*-3069-3049*	ν(N-H) and ν(=C-H)
2989 (vw)	2972*(sh)	2990(w)	2974*(sh)	2988 (vw)	2995 (vw)	ν(CH ₂ (N)HCH)
2952*(sh)	***	2953(vw)	***	2949 (vw)	2966 (w)	
1800-1600 cm⁻¹						
1707 (vw)	1694*(sh)	1712 (vw)	1727*(sh)	1711 (vw)	1707 (w)	δ(H-O-H)
1635 (w)	1633 (w)	1643* (w)	1633(w)	1642*-1622	1642 (w)-1626(w)	Ring ν(C=C), ν(N=C-N), vas(CH ₂ (N))/ν(CH ₂ (N))
1584*(sh)	1589 (w)	1584 (w)	1588(vw)	1584 (m)	1581 (w)	ν(C=N)
1574 (w)	1566*(sh) -1552(vw)	1576 (w)	1566* -1552	1573*(sh)	1561*(sh)+1552(w)	δ(CH ₃),
1470(vw)+1453(vw)	1469*(sh +1452 (vw))	1470-1453	1467*-1450	1469-1452	1470*(sh)+1450(w)	δ(O-H) ip vibration
1429 (vw)	1425 (vw)	1424 (vw)	1425 (vw)	1428(vw)	1415 (vw)	CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str/
1391(vw)	1388 (vw)	1389 (vw)	1388 (vw)	1389 (vw)	1390 (w)	δ(O-H) ip vibration
***	***	1362-1347	***	1361*-1347(vw)	1369 *(sh)	ring ν(CH ₂ (N)/CH ₃ (N))
1363+1330(vw)	1330 (vw)	1327 (vw)	1329(vw)	1326 (vw)	1328 (w)	
1300-600 cm⁻¹						
1229*(sh)	1218*(sh)	***	1232*(sh)	1202 *(sh)	***	δ(O-H) ip vibration
1168 (m)	1174 (m)	1169 (m)	1174 (m)	1168(m)	1168 (m)	ν(CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN
1105*(sh)	1103*(sh)	1116 (m)	1104*(sh)	1117(m)	1119 (m)	ν(cc), Si-NH-Si Silica
1039*(sh)	1038*(sh)	1037*(sh)	1037*(sh)	1040*(sh)	1048(m)	ν(Si-O)
1007 (vs)	1006 (vs)	988 (vs)	1006 (vs)	1010* (vs)	1009 (vs)	ν(Si-O),
914 (m)	914 (m)	913 (m)	913 (m)	914 (s)	913 (m)	δ(Al-Al-OH)
882*(sh)	881*(sh)	878	881*(sh)	882 (s)	880 (m)	δ(AlFeOH)
832 (m)	835*(sh)	836 (m)	832(m)	842 (m)	842 (m)	δ(AlMgOH)
797*(sh)	792*(sh)	792(m)	800-779 (m)	796 m-777*(sh)	798 (m)-777 (m)-763	ν(Si-O), anion interaction
***	740*(sh)	744*(sh)	745(m)	727 (m)	730 (m)	ν(Si-O),
696*(sh)	693*(sh)	690 (m)	689*(sh)	690*(sh)	***	ω(N-H)/CH ₃ (N)CN, Al-O,
612 (m)	621 (m)	610 (m)	611 (m)	612 (m)	609 (m)	Si-O oop

ATR/FTIR bands and their assignments. Compared with the IR spectra of the purified clays (Fig. 4a, c) and 4e), we observed numerous changes in three spectral regions. Certainly, we note the appearance of new peaks mainly in the spectral regions 3200-2900 cm⁻¹ and 1600-1500 cm⁻¹ corresponding to the signature of the modes directly associated with the presence of ionic liquids inside clays. We observed that these changes are more significant in the case of [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻]. It would also seem that clays do not react in the same manner to the intrusion of the ionic liquid to the inner side of their structure: the intensity of the new peaks is more intense in the case of SWy-3 Mt.

3.2.3.1. Region 4000-2500 cm⁻¹. At first, from Figs. 4a), 5a) and 5b) in the 4000-3200 cm⁻¹ spectral region, no vibrational behavior distinction could be observed between purified clays and clays modified by ionic liquids. However, by comparing Tables 3 and 5, we noted significant shifts for two modes assigned to ν(O-H) of water: 3405 and 3230 cm⁻¹. For K10, we observed a shift of approximately +5 cm⁻¹ for peaks at 3405 and 3230 cm⁻¹ with [EMIM⁺] [1⁻] and +15 cm⁻¹ for the peak at 3230 cm⁻¹ with [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻]. For KSF and SWy-3, the wavenumber shifts are more significant: for KSF +30 cm⁻¹ for the peak at 3405 cm⁻¹ with [EMIM⁺] [1⁻] and [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻], for SWy-3 + 40 cm⁻¹ for the

peak at 3405 cm⁻¹ with [EMIM⁺] [1⁻] and +25 cm⁻¹ for the peak at 3230 cm⁻¹ with [EMIM⁺] [1⁻] and [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻]. Accordingly, the presence of ionic liquid inside the montmorillonite structure has a direct and very significant impact on these vibrational modes assigned to ν(O-H) of water. In order to estimate this effect, in Table 6 we present an intensity ratio between the three observed modified clays defined by $\mu_1 = I_{3420}/I_{3625} = I(\nu(O-H) \text{ of water}) / I(\nu(O-H) \text{ related cations})$. In comparison with the same intensity ratio calculated for purified Mts. We note that, the introduction of a monocationic ionic liquid inside the three clays led to a differentiation of the intensity ratio for each modified clay. This would seem to indicate that [EMIM⁺] [1⁻] influences the ν(O-H) mode of water in the three different clays in a different way and applies an action to this mode, because the intensity ratios differ in relation to the purified Mts: K10 μ_1 passes from 0.88 to 0.98, KSF from 0.88 to 0.81 and SWy-3 from 0.83 to 0.75. The passage from monocationic to dicationic ionic liquid seems to have a significant impact solely on this intensity ratio than on SWy-3 Mt. On the other hand, we noticed very significant shifts in the 3200-2800 cm⁻¹ spectral region corresponding to N-H, C-H stretching modes related to the presence of ionic liquids in the mixture. By comparing the results obtained for ionic liquids only (Table 3) and those for modified clays (Table 5), we note that the peak at 3133 cm⁻¹ assigned to the

Table 6

Reports of intensity of many peaks of modified K10, KSF, SWy-3 by [EMIM⁺] [1⁻] ionic liquid, and by [M(CH₂)IM²⁺] [2⁻] ionic liquid in the spectral range 4000-2600 cm⁻¹.

Modified Clays	I3420/I3625 [EMIM ⁺] [1 ⁻]	I3420/I3625 [M(CH ₂)IM ²⁺] [2 ⁻]	Intensity variation	I3160/I3115 [EMIM ⁺] [1 ⁻]	I3160/I3115 [M(CH ₂)IM ²⁺] [2 ⁻]	Intensity variation
K10	0.98 ± 0.02	0.95 ± 0.02	≈	1.17 ± 0.02	1.11 ± 0.02	≈
KSF	0.81 ± 0.02	0.81 ± 0.02	≈	1.20 ± 0.02	1.13 ± 0.02	≈
SWy-3	0.75 ± 0.02	0.42 ± 0.02	↓↓	0.72 ± 0.02	0.49 ± 0.02	↓↓

$\nu(\text{N-H})$ mode for [EMIM]⁺ [I⁻] shifted to 3161 cm⁻¹ for K10 modified by [EMIM]⁺ [I⁻] ionic liquid (approximately +30 cm⁻¹). The shift is even more notable for the peak at 3052 cm⁻¹ assigned to $\nu(\text{N-H})$ and $\nu(\text{C-H})$ modes: approximately +55 cm⁻¹. For KSF, we observed the same phenomenon in the same proportion whereas for SWy-3 modified by [EMIM]⁺ [I⁻] the increase is less for both peaks: +20 and +40 cm⁻¹ respectively. As in the case of [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻], the introduction of this dicationic ionic liquid inside the clay enables the appearance of new peaks in this spectral region: for modified K10 and KSF the peak at 3162 cm⁻¹ is transformed into two peaks at 3165 and 3144 cm⁻¹ whereas for modified SWy-3 the peak at 3092 cm⁻¹ is divided into three peaks at 3101, 3069 and 3049 cm⁻¹. Similarly to the aforementioned, we can estimate a new intensity ratio between the three observed modified clays defined by $\mu_2 = I_{3160}/I_{3115} = I_{\nu(\text{N-H})}/I_{\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})}$. In contrast to the case of μ_1 , modified K10 and KSF have approximately the same behavior for μ_2 with a slight reduction for this intensity ratio with the use of dicationic ionic liquid. On the other hand, modified SWy-3 Mt seems to have the same behavior between μ_1 and μ_2 . This phenomenon seems to confirm the specific role played by this clay linked certainly to the significant presence of Na⁺ in the SWy-3 structure.

3.2.3.2. Region 1800–1300 cm⁻¹. In Figs. 4c), 5c) and 5d) in the spectral region 1800–1300 cm⁻¹, we again observed specific vibrational behavior for modified SWy-3 Mt compared to modified K10 and KSF Mts. We noticed differences in peak intensities between SWy-3 and two other clays. In comparison with the purified K10, KSF and SWy-3, we observed the existence of new peaks assigned only to the ionic liquid near 1584, 1469, 1450, 1390 and 1328 cm⁻¹, corresponding to CH₂(N)/CH₃(N)CN stretching modes. When the Mts are modified by [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] ionic liquid, it is easier to observe these peaks; a new peak of modified K10, KSF, SWy-3 Mts at 1553 cm⁻¹ corresponding to the vibration of C=N stretching mode existing in the imidazolium structure, a significant increase in intensity of two peaks at 1710 and 1326 cm⁻¹ assigned respectively to $\delta(\text{O-H})$ and the ring in-plane bending modes. These last two phenomena reflect the significant impact of the dicationic ionic liquid on the structure of SWy-3 and on the position of water molecules inside this clay. In order to evaluate the intensity variations of peaks at 1710, 1640 and 1585 cm⁻¹, in Table 7 we introduce

different intensity ratios between the three observed modified clays defined by $k_1 = I_{1710}/I_{1640} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\delta(\text{O-H})}$ of water, $\nu(\text{C=N})$, $k_2 = I_{1710}/I_{1585} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$ and $k_3 = I_{1640}/I_{1585} = I_{\delta(\text{O-H})}/I_{\nu(\text{CH}_2(\text{N}))}$. In comparison to the values of k for purified K10, KSF and SWy-3 Mts (see Table 4), with the introduction of [EMIM]⁺ [I⁻] ionic liquid inside these clays, k and k_1 differ significantly: each modified clay has a different value from k_1 as opposed to the case of the purified clay study (modified K10 passes from 0.62 to 0.36, modified KSF from 0.62 to 0.21 and modified SWy-3 from 0.32 to 0.27). When we insert [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] ionic liquid into these clays, we can see a rebalancing between K10 and KSF because they have the same but smaller k_1 value reflecting an increase in the number of rings composed of C=N, and a significant increase for k_1 in the case of SWy-3 (k_1 passes from 0.32 to 0.84). For the k_2 intensity ratio, we can note the same phenomenon for the three modified Mts. For the k_3 intensity ratio, modified K10 and KSF seem to have the same behavior with an increase in this intensity ratio when we use the dicationic ionic liquid in the clay. For modified SWy-3, we observe the same behavior as k_1 and k_2 with a less significant increase (k_3 passes from 0.41 to 0.64). These results show that in this spectral region, the vibrational behavior of these modes at 1710, 1640 and 1585 cm⁻¹ are significant witnesses to the impact of the introduction of the ionic liquid inside the clay.

3.2.3.3. Region 1300–600 cm⁻¹. From Figs. 4e), 5e) and 5f) in the spectral region 1300–1600 cm⁻¹, we observed no real changes between FTIR/ATR spectra of purified Mts and Mts modified by ionic liquids. This is certainly understandable by the fact that in this spectral region, clays and ionic liquids have different but active modes with the same wavenumber.

4. Conclusion

In this study, we characterized by X-ray diffraction and ATR/FTIR spectroscopy, the structural and vibrational changes of purified K10, KSF and SWy-3 Mts and these three clays modified by two ionic liquids [EMIM]⁺ [I⁻] and [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻].

The XRD studies showed that the clay purification process is validated. K10, KSF and SWy-3 have similar structures with the appearance of a peak at 22.15° solely for SWy-3 Mt. The decrease of

Table 7

Reports of intensity of many peaks of modified K10, KSF, SWy-3 by [EMIM]⁺ [I⁻] ionic liquid, and by [M(CH₂)IM²⁺] [2I⁻] ionic liquid in the spectral range 1800–1300 cm⁻¹.

Clays	I1710/I1640 [EMIM] ⁺ [I ⁻]	I1710/I1640 [M(CH ₂)IM ²⁺] [2I ⁻]	ΔI	I1710/I1585 [EMIM] ⁺ [I ⁻]	I1710/I1585 [M(CH ₂)IM ²⁺] [2I ⁻]	ΔI	I1640/I1585 [EMIM] ⁺ [I ⁻]	I1640/I1585 [M(CH ₂)IM ²⁺] [2I ⁻]	ΔI
K10	0.36 ± 0.02	0.15 ± 0.02	↓ ↓	0.37 ± 0.02	0.22 ± 0.02	↓	1.02 ± 0.02	1.45 ± 0.02	↑
KSF	0.21 ± 0.02	0.15 ± 0.02	↓	0.24 ± 0.02	0.22 ± 0.02	↓	1.12 ± 0.02	1.42 ± 0.02	↑
SWy	0.27 ± 0.02	0.84 ± 0.02	↑ ↑	0.11 ± 0.02	0.54 ± 0.02	↑ ↑	0.41 ± 0.02	0.64 ± 0.02	↑ ↑

Table 8

Summary of changes in crystal structure and IR functional group band intensity for K10 and K10 modified clays.

XRD results	K10	K10 + [EMIM] ⁺ [I ⁻]	Intensity variations	K10 + [M(CH ₂)IM ²⁺] [2I ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
d (Å)	11.74	12.79	↑ ↑	13.10	↑
IR modes (cm ⁻¹)	K10	K10 + [EMIM] ⁺ [I ⁻]	Intensity variations	K10 + [M(CH ₂)IM ²⁺] [2I ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
$\nu(\text{N-H})$	no	3161	↑ ↑	3165	≈
$\nu(\text{N-H})$	no	no		3142	↑
$\nu(\text{N-H})$	no	3119	↑	3114	≈
$\delta(\text{H-O-H})$	1700	1707	↑ ↑	1695	↓ ↓
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2(\text{N}))$	no	1584	↑ ↑	1589	↓
$\nu(\text{C=N})$	no	1574	↑	1566	≈
$\nu(\text{C=N})$	no	no		1552	↑ ↑

Table 9
Summary of changes in crystal structure and IR functional group band intensity for KSF and KSF modified clays.

XRD results	KSF	KSF + [EMIM ⁺] [1 ⁻]	Intensity variations	KSF + [M(CH ₂)IM ²⁺][21 ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
d (Å ²)	11.28	12.93	↑↑	12.93	≈
IR modes (cm ⁻¹)	KSF	KSF + [EMIM ⁺] [1 ⁻]	Intensity variations	KSF + [M(CH ₂)IM ²⁺][21 ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
v(N–H)	no	3162	↑↑	3165	≈
v(N–H)	no	no		3144	↑
v(N–H)	no	3117	↑	3110	≈
δ(H–O–H)	1700	1712	↑	1727	≈
v _{as} (CH ₂ (N))	no	1584	↑↑	1588	↓
v(C=N)	no	1576	↑	1566	≈
v(C=N)	no	no		1552	↑↑

Table 10
Summary of changes in crystal structure and IR functional group band intensity for SWy-3 and SWy-3 modified clays.

XRD results	SWy-3	SWy-3 + [EMIM ⁺] [1 ⁻]	Intensity variations	SWy-3 + [M(CH ₂)IM ²⁺][21 ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
d (Å ²)	10.95	12.83	↑↑	13.11	↑
IR modes (cm ⁻¹)	SWy-3	SWy-3 + [EMIM ⁺] [1 ⁻]	Intensity variations	SWy-3 + [M(CH ₂)IM ²⁺][21 ⁻]	Intensity variations between mono/dicationic
v(N–H)	no	3152	↑↑	3157	↑
v(N–H)	no	3092	↑↑	3101	↑
v(N–H)	no	no		3069	↑↑↑
v(N–H)	no	no		3049	↑↑
δ(H–O–H)	1700	1711	↑	1707	↑↑↑
v _{as} (CH ₂ (N))	no	1584	↑↑↑	1581	↑
v(C=N)	no	1573	↑	1561	≈
v(C=N)	no	no		1552	↑↑

the reflection peaks 2θ (°) of plane (001) for the studied modified clays constitutes the signature of the intercalation process of ionic liquids inside clays (Tables 8–10).

By ATR/FTIR investigation, we showed the specific vibrational behavior of purified and modified SWy-3 through the study of various modes: ν (O–H), ν (=C–H), ν (N–H), rings ν (C=C), rings ν (C=N), ν (CH₂(N)), ν (CH₃(N)) and δ (O–H). By comparison with purified K10, KSF and SWy-3 Mts spectra, we observed the appearance of new peaks in various spectral regions and several variations of intensity in specific modes. To conclude, these studies revealed two significant results: the introduction of ionic liquids into clays has a direct impact on infrared spectra with vibrational markers. In the modified clays studied, certain modes are very sensitive to the passage from [EMIM⁺] [1⁻] to [M(CH₂)IM²⁺] [21⁻] (Tables 8–10).

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgment

We would like to thank Quentin Arnould, technician at Walloon Agricultural Research Centre (CRA-W), who participated in the ATR/FTIR measurements.

References

- J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
- L.P. Lavikainen, J.T. Tanskanen, T. Schatz, S. Kasa, T.A. Pakknen, Montmorillonite interlayer surface chemistry: effect of magnesium ion substitution on cation adsorption, *Theoretical Chemistry Accounts* 134 (2015) 1–7.
- K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopy study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14153–14161.
- H.-C. Kan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, Bicyclic imidazolium-based ionic liquids: synthesis and characterization, *Tetrahedron* 63 (7) (2007) 1644–1653.
- E. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay, *Clay Clay Miner.* 42 (3) (1994) 237–241.
- M.I. Kim, D.K. Kim, K.V. Bineesh, D.W. Kim, M. Selvaraj, D.W. Park, Catalytic performance of montmorillonite clay ion-exchanged with ionic liquids in the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether, *Catal. Today* 200 (2013) 24–29.
- D.F. Montano, H. Casanova, W.I. Cardona, L.F. Giraldo, Functionalization of montmorillonite with ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium: effect of anion and length chain, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 386–392.
- J.A. Fiscal-Ladino, M. Obando-Ceballos, M. Rosero-Moreano, D.F. Montano, W. Cardona, L.F. Giraldo, P. Ritcher, Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction, *Anal. Chim. Acta* 953 (2017) 23–31.
- S. Studzinska, M. Sprynskyy, B. Buszewski, Study of sorption kinetics of some ionic liquids on different soil types, *Chemosphere* 71 (2008) 2121–2128.
- C. Takahashi, T. Shirai, Y. Hayashi, M. Fuji, Study of intercalation compounds using ionic liquids into montmorillonite and their thermal stability, *Solid State Ionics* 241 (2013) 53–61.
- L. Wu, L. Liao, G. Lv, F. Qin, Z. Li, Microstructure and process of intercalation of imidazolium ionic liquids into montmorillonite, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 306–313.
- L. Wu, C. Yang, L. Mei, F. Qin, L. Liao, G. Lv, Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study, *Appl. Clay Sci.* 99 (2014) 266–274.
- A. Haouzi, M. Kharroubi, El H. Belarbi, S. Devatour-Vinot, F. Henn, J.C. Giuntini, Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 67–74.
- T. Moumene, El H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 1065–1066 (2014) 86–92.
- J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter* 192 (1–2) (1993) 55–69.
- R. Plesa Chicinas, H. Bedelean, R. Stefan, A. Maicaneanu, Ability of a montmorillonite clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 187–195.
- L. Reinert, K. Batouche, J.-M. Leveque, F. Muller, J.-M. Beny, B. Kebabi, L. Duclaux, Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 13–19.
- Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, S. Xu, Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate

- removal, *J. Hazard Mater.* 270 (2014) 169–175.
- [19] S. Bresson, M. El Marssi, B. Khelifa, Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides, *Chem. Phys. Lipids* 134 (2005), 119–129 22.
- [20] J. Madejova, P. Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, *Clay Clay Miner.* 49 (5) (2001) 410–432.
- [21] C.T. Johnston, G.S. Premachandra, Polarized ATR-FTIR study of smectite in aqueous suspension, *Langmuir* 17 (2001) 3712–3718.
- [22] W.P. Gates, J.T. Klopogge, J. Madejova, F. Bergaya, *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Developments in Clay*, 2017. Science 8. Elsevier.
- [23] G. Socrates *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [24] L. Yan, C.B. Roth, P.F. Low, Changes in the Si–O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water, *Langmuir* 12 (18) (1996) 4421–4429.
- [25] L. Yan, J.W. Stucki, Effects of structural Fe oxidation state on the coupling of interlayer water and structural Si–O stretching vibrations in montmorillonite, *Langmuir* 15 (13) (1999) 4648–4657.
- [26] T. Moumene, El H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: the effect of the nature of the anion, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 179–186.
- [27] T. Moumene, El H. Belarbi, B. Haddad, D. Villmin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: the effect of the cation alkyl chain length, *J. Appl. Spectrosc.* 83 (2) (2016) 180–186.

Résumé :

Le but de la thèse est d'étudier la configuration intercalaire de trois montmorillonites différentes nommées K10, KSF et SWy-3 modifiées par quatre liquides ioniques différents. Les liquides ioniques choisis sont tous à base du cation organique imidazolium. Nous avons choisi de faire varier deux paramètres au niveau de nos liquides ioniques : le type d'anion et le nombre de cycles d'imidazolium du cation organique. Il s'agit des 4 liquides ioniques suivants : deux liquides ioniques monocationiques avec l'anion inorganique I⁻ ([EMIM⁺][I⁻]) et avec l'anion organique NTf₂⁻ ([EMIM⁺][NTf₂⁻]) et deux liquides ioniques dicationiques avec l'anion I⁻ ([M(CH₂) IM²⁺][2I⁻]) et avec l'anion organique NTf₂⁻ ([M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻])

Après une première étape de purification, les 12 argiles modifiées ont été caractérisées par différentes techniques expérimentales : diffraction par rayons X, mesure de la porosité par la méthode BET, spectroscopie ATR/FTIR.

En particulier, l'étude en BET a mis en avant un mélange la montmorillonite KSF modifiée par [M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻] dans la perspective des traitements des polluants. L'étude en spectroscopie ATR/FTIR a affiné les résultats obtenus par BET à partir de mesures de rapport d'intensité de modes vibrationnels témoins dans deux régions spectrales 4000-3000 cm⁻¹ et 1800-1300 cm⁻¹. L'évolution de ces rapports d'intensité entre l'utilisation des liquides ioniques monocationique et dicationique nous a également permis de prédire la répartition des molécules d'eau et des molécules de liquides ioniques à l'intérieur des argiles modifiées par les liquides ioniques monocationiques et l'évolution possible de la surface spécifique BET pour ces mêmes mélanges.

Mots clés : montmorillonites, liquides ioniques à base d'imidazolium, argiles modifiées, mesures en BET, spectroscopie ATR/FTIR, diffraction par rayons X.

Abstract :

The aim of the thesis is to study the inter-configuration of three different montmorillonites named K10, KSF and SWy-3 modified by four different ionic liquids. The selected ionic liquids are all based on the organic imidazolium cation. We have chosen to vary two parameters at the level of our ionic liquids: the type of anion and the number of imidazolium rings of the organic cation. These are the following four ionic liquids: two ionic liquids monocationic with the inorganic anion I⁻ ([EMIM⁺][I⁻]), with the organic anion NTf₂⁻ ([EMIM⁺][NTf₂⁻]) and two ionic liquids dicationic with the anion I⁻ ([M(CH₂) IM²⁺][2I⁻]), with the organic anion NTf₂⁻ ([M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻]).

After a first purification step, the 12 modified clays were characterized by various experimental techniques: X-ray diffraction, measurement of porosity by the BET method, ATR / FTIR spectroscopy.

In particular, the BET study put forward a mixture of montmorillonite KSF modified with [M(CH₂) IM²⁺][2NTf₂⁻] in the perspective of the treatment of pollutants. The ATR / FTIR spectroscopy study refined BET results from various vibration mode intensity ratio measurements in two 4000-3000 cm⁻¹ and 1800-1300 cm⁻¹ spectral regions. The evolution of these intensity ratios between the use of ionic liquids monocationic and dicationic, also allowed us to predict the distribution of water molecules and ionic liquid molecules inside clays modified by monocationic ionic liquids and the possible evolution of the BET specific surface area for these same mixtures.

Keywords: montmorillonite, imidazolium based ionic liquids, clays modified, measures BET, ATR/FTIR spectroscopy, X-ray diffraction.