



HAL
open science

Milieux poreux multi-échelles formés par mélange de feuillets d'argile et de nanosphères de silice

Sivagen Vydelingum

► **To cite this version:**

Sivagen Vydelingum. Milieux poreux multi-échelles formés par mélange de feuillets d'argile et de nanosphères de silice. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS380 . tel-03968119

HAL Id: tel-03968119

<https://theses.hal.science/tel-03968119>

Submitted on 1 Feb 2023

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.



SORBONNE
UNIVERSITÉ



Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur de Sorbonne Université

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Milieus poreux multi-échelles formés par mélange de feuillets d'argile et de nanosphères de silice

Sivagen VYDELINGUM

Directeurs de thèse : Dr. Natalie MALIKOVA et Dr. Pierre RABU

Thèse soutenue le 10/11/2022

Dr. Patrick DAVIDSON (Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette).....Rapporteur
Dr. Matthieu VANDAMME (École des Ponts ParisTech, Champs-sur-Marne).....Rapporteur
Dr. Eric FERRAGE (Université de Poitiers, Poitiers).....Examinateur
Dr. Emmanuelle GOILLART (Saint-Gobain Research Paris, Aubervilliers).....Examinatrice
Pr. Sophie CASSAIGNON (Sorbonne Université, Paris).....Présidente
Dr. Thibaud CHEVALIER (IFP Énergies nouvelles, Rueil-Malmaison).....Promoteur de thèse
Dr. Pierre RABU (Université de Strasbourg, Strasbourg).....Co-directeur de thèse
Dr. Natalie MALIKOVA (Sorbonne Université, Paris).....Directrice de thèse

*“I learned that every mortal will taste death.
But only some will taste life.”*

Djalâl ad-Dîn Rûmî

*“What we observe is not nature itself, but
nature exposed to our method of
questioning.”*

Werner Heisenberg

Remerciements

Je souhaite remercier par ces quelques mots les personnes que j'ai découvertes durant ces années de thèse qui ont participé au côté scientifique et humain de cette thèse et je m'excuse d'avance pour ceux que j'oublie.

Je remercie Sophie Cassaignon d'avoir présidé le jury de thèse et examinée ce travail. Merci aux rapporteurs Patrick Davidson et Matthieu Vandamme pour la lecture du manuscrit et pour la discussion scientifique. Un grand merci à Eric Ferrage pour avoir examiné et suivi ce travail à différents instants. Merci à Emmanuelle Gouillart d'avoir examiné ce travail et pour l'intérêt porté à celui-ci.

Je tiens à remercier le LCR CARMEN et le CNRS 80prime d'avoir permis la mise en place et le financement de ce projet. Merci aux laboratoires PHENIX, IPCMS et à l'IFP Energies nouvelles qui ont permis la réalisation de ce travail de recherche.

Désormais, je tiens à remercier mes nombreux encadrants. Je commence d'abord par dire un grand merci à ma directrice de thèse Natalie Malikova pour avoir accepté de m'accompagner sur ce cours d'eau tumultueux que représente la thèse. Merci pour ton soutien et pour les échanges scientifiques. Mes sincères remerciements aux monuments scientifiques que sont Laurent Michot et Pierre Levitz pour l'apport incommensurable qu'ils ont apporté à ce travail. Je vous remercie tous les trois pour les moments passés ensemble aux différents synchrotrons et pour les échanges scientifiques et anecdotes lors de nos réunions à quatre. Merci à mon codirecteur Pierre Rabu et à Ovidiu Ersen pour leur accueil à l'IPCMS et pour les échanges scientifiques sur la partie imagerie TEM de ce projet. Enfin, un grand merci à Thibaud Chevalier d'avoir suivi ce travail, pour son accueil à l'IFP Energies nouvelles et pour les « longues » discussions avec toujours des points pertinents de sa part concernant de nombreux sujets.

Je tiens maintenant à remercier un certain nombre de personnes au sein de PHENIX, de l'IPCMS et de l'IFP Energies nouvelles pour les discussions scientifiques, la mise en place d'expériences pour ce projet et leur aide au sein des différents laboratoires. Je remercie José Gomes pour son aide précieuse pour la mise en place des expériences de SAXS et de mécanique ainsi que pour nos discussions et sa bonne humeur. Je remercie également Frédéric Gélébart pour son aide considérable dans le cadre des expériences SAXS et de mécanique. Merci à Aude Michel-Tourgis, Amandine Anfry et Delphine Talbot pour leur aide au sein du laboratoire PHENIX. Un grand merci à Walid Baaziz et Dris Ihiwakrim pour les expériences de TEM à l'IPCMS et pour leur bonne humeur contagieuse. Merci à Eric Kohler pour les expériences de MEB à l'IFP Energies nouvelles et pour les échanges scientifiques. Merci à Gérard Guillard pour son aide administrative inestimable, sa bonne humeur et pour les moments passés au sein du laboratoire PHENIX. Merci à

la directrice du LCR CARMEN Nathalie Schildknecht pour sa bienveillance et pour les moments passés au workshop CARMEN. Je tiens également à remercier Benjamin Rotenberg, Guillaume Mériguet, Marie Jardat, Emmanuelle Dubois, Nicolas Jouault, Olivier Bernard, Lingsam Tea, Sophie Marbach, Jérôme Fresnais, Véronique Peyre, Anne-Laure Rollet et Juliette Siriex-Plénet du laboratoire PHENIX.

Mes remerciements vont également aux personnes et aux « local contact » qui m'ont apporté leur aide aux grands instruments. Merci à Thomas Bizien pour son aide à plusieurs reprises au synchrotron SOLEIL. Merci également à Andrea Sorrentino pour le TXM à Alba et Fanni Juranyi pour le QENS à PSI.

C'est maintenant les doctorants et post-docs avec qui j'ai partagé ces trois années que je veux remercier. Sirine El Mousli et Jamila Kechkeche mes rayons de soleil merci pour nos délires, nos discussions et pour ces moments passés à vos côtés. Merci à mon co-bureau Pierre Rizkallah pour les nombreuses discussions et débats qui ont animé nos journées ainsi que pour son débit de parole légendaire. Ousmane Kare et son sourire irréfutable merci pour les moments passés en Suisse, mais aussi pour ceux passés à PHENIX. Floriane Gerony, merci pour tous les moments passés ensemble et pour les blagues subtiles avec toujours une part de vérité (et vive le GFA !). Merci à Alice Ducroix mon acolyte CARMEN pour tous les moments passés à PHENIX et à l'IFP Energies nouvelles et pour ton aide précieuse lors de la soutenance (c'est bientôt ton tour !). Je tiens également à remercier tous les autres doctorants et post-docs avec qui j'ai échangé et passé de bons moments durant ces trois années de thèse : Claire Hotton, Laura Scalfi, Anthony Lesage, Sarrah Mezdari, Loïc Guérin, Ana Alice, Minh-Thé, Alessandra Serva, Roxanne Berthin, Tsu-Yao Hsu, Camille Bacon, Jeanne Decayeux, Félicien Pauly, Jacques Fries, Ali Vakilinejad, Lydia Hamitouche, Alexandros Ploumistos, Antonio Braga Neto, Cynara Kern, Stella, Emilia Benassai, Enzo Bertuit, Aurélia Pagani, Mélody Perret, Olifie Ployart, Maylis Garnier, Anthony Beauvois, Nivedita Sudheer, Valentina Girelli-Consolaro, Sharmin Sharna, Sumit Mehan, Inès Raies.

Pour finir, je remercie ma mère Lutchmee Vydelingum d'avoir toujours été là et pour tout ce qui était, pour tout ce qui est et pour tout ce qui sera.

« In the sum of the parts, there are only the parts. » Wallace Stevens, On the Road Home

Résumé

Les sols sont des milieux complexes avec une structure multi-échelle résultant de l'interaction entre de la matière inorganique, organique et biologique. L'organisation des composants du sol joue un rôle majeur sur le fonctionnement de l'ensemble du sol et contrôle jusqu'à un certain degré la fertilité, la stabilité et la dégradation des sols. La compréhension du transport moléculaire/colloïdal et la caractérisation de la structure multi-échelle sont des aspects fondamentaux et essentiels pour appréhender les problématiques environnementales et énergétiques liées à l'étude des sols. Parmi les différents constituants du sol, les argiles minérales ont une importance primordiale et leur association avec d'autres composants du sol tel que les grains de limons forment un assemblage multi-échelle. Au vu de la structure complexe des sols et des corrélations existantes limon-argile. L'étude de la structure d'un système modèle composé de feuillets d'argile et de nanosphères de silice donne des informations essentielles sur la microstructure des sols. Dans ce projet, des films autoportés ont été formés par dépôts de suspensions de feuillets d'argile et sphères de silice. Les paramètres suivants ont été variés pour former ces films : la taille des feuillets, la taille des sphères, la charge de surface des sphères et le rapport en nombre de sphère/feuillelet au sein du film. Afin d'étudier la structure de ces films, une méthodologie de caractérisation multi-échelle a été développée en combinant des techniques d'imageries dans l'espace direct et des techniques de diffusion de rayons X dans l'espace réciproque. Dans l'espace direct, les résultats de microscopie électronique en transmission ont permis de visualiser le placement des sphères par rapport aux feuillets et d'apprécier les difficultés liées à l'obtention d'une reconstruction volumique par tomographie électronique. L'observation par microscopie électronique à balayage a montré la différence de structure interne au sein des films avec et sans sphères. De plus, en microscopie à rayons X, une reconstruction volumique d'un échantillon a été obtenue par tomographie à rayons X. Dans l'espace réciproque, un dispositif et une méthodologie expérimentale ont été développées en diffusion de rayons X pour caractériser : les empilements de feuillets, l'orientation des feuillets et les corrélations sphère-feuillelet. L'étude de l'orientation des feuillets a été couplée à des essais de résistance mécanique des films. Les résultats d'orientation montrent que l'ajout de sphères détruit la structure très orientée des films avec des petits feuillets d'argile. De plus, les films avec des sphères chargées positivement en surface sont plus résistants mécaniquement que les films avec des sphères négatives. L'étude des corrélations sphère-feuillelet a été complétée avec un modèle de simulation pour comprendre l'origine de ces corrélations. Les résultats de simulations permettent d'observer directement les corrélations sphère-feuillelet pures sans la présence des corrélations feuillelet-feuillelet. Les corrélations sphère-feuillelet varient en fonction de : la charge de surface des sphères, la taille des feuillets et du ratio en nombre sphère/feuillelet. Après l'étude de la structure des premiers résultats ont été obtenu sur la dynamique de l'eau dans les films par diffusion quasi-élastique de neutrons. Ces résultats ont mis en évidence une dynamique de l'eau au sein des films composés de l'eau interfoliaire des argiles et de l'eau capillaire résultant de la structure formée par les feuillets et les sphères. Enfin, l'étude multimodale concernant ce type de système et le lien entre les résultats de structure dans l'espace direct et l'espace réciproque ont été discutés concernant les perspectives de ce travail de thèse.

Abstract

Natural soils are complex multi-scale assemblies of inorganic, organic and biological components. The organization of the various soil components plays a major role in the functioning of the whole system and controls to a large extent the fertility, stability and degradation of soils. The comprehension of molecular/colloidal transport and multi-scale structure are fundamental for understanding environmental and energy related soil issues. Clay minerals are of prime importance in soil and the association of clays with other soil components, such as silts result in a multi-scale assembly. Due to the complex structure of soil, analysing in detail a model system made of clay platelets and silica nanospheres appears as a relevant way to obtain information on some of the fundamental aspects that affect soil structure. In this project, self-standing films of clay platelets and silica spheres were produced from aqueous suspensions. We varied the size of both clay platelets and silica spheres, as well as the relative proportions of both components and the sphere surface charge. A multi-scale characterization methodology was developed to study the films structure by combining imaging techniques in the real space and X-ray scattering techniques in the reciprocal space. In the real space, transmission electron microscopy allowed us to understand how the spheres position themselves with respect to clay platelets and the difficulties linked to electron tomography concerning sample volume reconstruction. The structure of self-standing films with and without spheres was equally observed by scanning electron microscopy. Furthermore, a sample reconstructed volume was obtained by X-ray tomography with transmission X-ray microscopy. In the reciprocal space, an experimental setup and methodology were developed to characterize: platelet stacking, platelet orientation and sphere-platelet correlations. The orientation study was linked to breaking stress measurement of the self-standing films. Adding spheres destroys the high degree of orientation of small clay platelets. The breaking stress measurements show that films with added positively charged spheres are stiffer than films with negatively charged spheres. The sphere-platelet correlations study was supplemented by a simulation model to understand the origin of correlations. The simulation results permit to directly observe sphere-platelet correlations without the presence of platelet-platelet correlations. The sphere-platelet correlations variation depends on: sphere surface charge, platelet size and sphere-platelet number ratio inside the film. After the study of the structure some measurements were made by quasi elastic neutron scattering to study water dynamics inside the self-standing films. Revealed water dynamics includes interlayer water inside the clay component and capillary water in mesoscopic pores formed in the combined sphere-platelet deposits. Finally, the prospects of this work were discussed in terms of the multimodal study and the link between structural results in the direct and reciprocal space.

Table des matières

Liste des abréviations	15
Introduction	19
Références	25
Chapitre I : État de l'art.....	29
Liste des figures	30
Liste des tableaux	33
1 Contexte scientifique.....	34
1.1 Les sols.....	34
1.1.1 Composition	34
1.1.2 Structure multi-échelle	34
1.1.3 Organisation structurale	35
1.2 Structure des argiles	37
1.2.1 Feuilletés d'argile.....	37
1.2.2 Structure des couches	37
1.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)	39
1.2.4 Structure multi-échelle	40
1.2.5 Propriétés d'hydratation	41
1.3 Théorie DLVO des suspensions colloïdales.....	43
1.3.1 Interactions de van der Waals	43
1.3.2 Équation de Poisson-Boltzmann	44
1.3.3 Interactions électrostatiques de double couche	45
1.3.4 Théorie DLVO	46
1.3.5 Limite de la théorie	47
1.4 Mode d'association des feuilletés	48
1.5 Transition de phase des argiles.....	49
1.5.1 Mésophases	49

1.5.2	Anisotropie d'assemblages de particules	51
1.5.3	Anisotropie des argiles	53
1.6	Films autoportés d'argile.....	57
1.6.1	Résistance mécanique des films autoportés d'argile.....	57
1.7	Mélange colloïdal de plaquettes et de sphères	59
1.7.1	Intérêt	59
1.7.2	Effet de déplétion	59
1.8	Caractérisation de structure	61
1.8.1	Techniques de caractérisation	61
1.8.2	Caractérisation par le SAXS	61
1.8.3	Caractérisation par le SANS	63
1.8.4	Caractérisation par microscopie à rayons X.....	64
1.8.5	Caractérisation par microscopie électronique à transmission	66
1.9	Transport moléculaire de l'eau.....	69
1.9.1	Techniques de caractérisation	69
1.9.2	Diffusion quasi-élastique de neutrons	70
	Références	71
Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation.....		79
	Liste des figures	80
	Liste des tableaux.....	82
	Introduction du chapitre	83
1	Matériaux	83
1.1	Feuillets d'argile.....	83
1.2	Sphères de silice	84
1.3	Films autoportés	87
1.3.1	Ratio en nombre	87
1.3.2	Ratio en surface.....	88

1.3.3	Formation de films autoportés.....	89
1.3.4	Essais en spin coating.....	90
1.3.5	Aspect des films autoportés.....	91
2	Techniques de caractérisation	92
2.1	Interactions avec la matière.....	92
2.1.1	Interactions des rayons X avec la matière.....	92
2.1.2	Interactions des neutrons avec la matière.....	93
2.2	Principe de la diffusion aux petits angles.....	94
2.3	Diffusion aux petits angles de rayons X.....	96
2.4	Diffusion cohérente et incohérente de neutrons aux petits angles	97
2.5	Facteur de forme et structure.....	99
2.6	Diffusion incohérente : accès à la dynamique.....	100
2.6.1	Diffusion élastique et inélastique	100
2.6.2	Diffusion quasi-élastique.....	103
2.6.3	Technique QENS à temps de vol	104
2.6.4	Modèles de diffusion.....	106
2.7	Microscopie électronique en transmission : TEM.....	108
2.8	Tomographie électronique.....	110
2.8.1	Principe.....	110
2.8.2	Alignement des images de projection	110
2.8.3	Reconstruction de volume	111
2.9	Microscopie électronique à balayage : MEB	113
2.10	Microscopie à rayons X.....	114
2.10.1	Principe	114
2.10.2	Microscope à lentilles de Fresnel.....	115
2.10.3	Contraste de phase	117
2.11	Résistance mécanique	118

2.11.1	Principe	118
2.11.2	Préparation des films autoportés	119
2.11.3	Montage expérimental	120
2.11.4	Mesure de la déformation des films	122
	Références	124
Chapitre III : Caractérisation de structure dans l'espace direct		129
	Liste des figures	130
	Liste des tableaux	132
	Introduction du chapitre	133
1	Caractérisation de la structure par imagerie	133
1.1	Caractérisation de structure multi-échelle	133
1.2	Microscopie électronique en transmission : TEM.....	135
1.2.1	Aspect expérimental	135
1.2.2	Échantillons observées	135
1.2.3	Dépôts avec des petites sphères négatives	136
1.2.4	Dépôts avec des petites sphères positives	138
1.2.5	Placement des sphères sur les feuillettes.....	140
1.3	Microscopie électronique et tomographie : TEM 3D.....	141
1.3.1	Aspect expérimental	141
1.3.2	Échantillon observé	141
1.3.3	Images de projection	141
1.3.4	Reconstruction du volume.....	143
1.4	Microscopie à rayons X et tomographie : TXM UV X-mous.....	145
1.4.1	Aspect expérimental	145
1.4.2	Échantillon observé	145
1.4.3	Images de projection	146
1.4.4	Reconstruction du volume.....	148

1.5	Microscopie électronique à balayage : MEB	149
1.5.1	Aspect expérimental	149
1.5.2	Échantillons observés	149
1.5.3	Observation sur la tranche	150
1.6	Microscopie à rayons X et tomographie : TXM X-durs	157
1.6.1	Aspect expérimental	157
1.6.2	Échantillons observés	158
1.6.3	Tomographie	158
1.6.4	Porosités calculées à partir des sections de TXM et de la forme initiale des films autoportés	162
	Discussion et perspectives.....	165
	Annexes	167
	Références	168
Chapitre IV : Caractérisation de structure dans l'espace réciproque		171
	Liste des figures	172
	Liste des tableaux	177
	Introduction du chapitre	178
1	Caractérisation par diffusion de rayons X.....	178
1.1	Aspect expérimental	178
1.1.1	Dispositif expérimental	178
1.1.2	Orientation des films autoportés	180
1.2	Méthodologie d'analyse SAXS et WAXS	182
1.2.1	Secteurs d'intégration.....	182
1.2.2	Soustraction des secteurs.....	183
1.3	Analyse du pic d001	185
1.3.1	Maximum d'intensité du pic d001	185
1.3.2	Largeur à mi-hauteur du pic d001	186

1.4	Variation des pentes en $q^{-\alpha}$	190
1.4.1	Calcul du coefficient α	190
1.4.2	Évolution des pentes à petits q	193
1.4.3	Évolution des pentes à q intermédiaires.....	193
1.5	Pic de corrélation des sphères aux contacts	194
1.6	Corrélations structurales sphères-feuillet	196
1.6.1	Méthodologie expérimentale.....	196
1.6.2	Corrélations structurales petites sphères et feuillets.....	197
1.6.3	Corrélations structurales grosses sphères et feuillets	200
1.7	Anisotropie et orientation des feuillets d'argile	203
1.7.1	Orientation d'un feuillet	203
1.7.2	Modèle ODF	205
1.7.3	Méthodologie d'extraction de la phase orientée.....	206
1.7.4	Orientation à l'échelle du pic d001 et résistance mécanique	211
2	Simulation et diffusion de rayons X.....	246
2.1	Corrélations croisées structurales : modèle de simulation	246
2.2	Méthodologie du modèle de simulation	247
2.2.1	Construction de l'agrégat de disques d'argile	247
2.2.2	Paramètres contrôlés	248
2.2.3	Méthodologie de caractérisation	250
2.3	Paramètre d'ordre des différentes contributions	255
2.4	Corrélations structurales sphère-disque.....	256
2.4.1	Corrélations structurales sphère-disque pures.....	256
2.4.2	Méthodologie de soustraction de secteurs appliquée à la simulation.....	260
2.4.3	Origine du pic de corrélation observé en SAXS et WAXS.....	263
2.4.4	Comparaison SAXS et simulations	267
	Discussion et perspectives.....	270

Annexes.....	274
Références	287
Chapitre V : Étude de la dynamique de l'eau par diffusion de neutrons.....	291
Liste des figures	292
Liste des tableaux	293
Introduction du chapitre	294
1 Transport de l'eau par diffusion de neutrons	294
1.1 Aspect expérimental	294
1.1.1 Technique QENS à temps de vol	294
1.1.2 Préparation des échantillons.....	296
1.1.3 Données brutes de QENS	297
1.2 Signal de l'hydrogène en QENS : Intensité élastique et quasi-élastique	299
1.2.1 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique théorique.....	299
1.2.2 Hydrogènes mobiles.....	301
1.2.3 Hydrogènes structuraux de l'argile	301
1.2.4 Hydrogènes liés aux sphères	302
1.2.5 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique expérimental.....	303
1.2.6 Comparaison du rapport théorique et du rapport expérimental.....	303
1.3 Analyse des résultats de QENS	306
1.3.1 Modèles de diffusion.....	306
1.3.2 Dynamique liée à l'eau interfoliaire et l'eau capillaire	307
1.3.3 Scan élastique.....	311
Discussion et perspectives.....	314
Références	316
Chapitre VI : Étude multimodale et perspectives.....	319
Liste des figures	319
Introduction du chapitre	320

1	Comparaison des résultats de structure	320
1.1	Espace direct et espace réciproque	320
1.2	Comparaison dans l'espace réciproque	321
1.2.1	TEM vs diffusion de rayons X	321
2	Perspectives de l'étude multimodale	324
	Références	326
	Conclusion générale et perspectives	329

Liste des abréviations

ART : Algebraic Reconstruction Technique (Technique de reconstruction algébrique)

CEC : Capacité d'échange cationique

d_{001} : Distance basale interfeuillelet

Γ : Demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne

Grosses sphères (+) : Sphères de CD silica de 300 nm de diamètre chargées positivement en surface

Grosses sphères (-) : Sphères de cospheric silica de 300 nm de diamètre chargées négativement en surface

INS : Inelastic Neutron Scattering (Diffusion inélastique de neutrons)

LMH : Largeur à mi-hauteur du pic d_{001}

MEB : Microscopie électronique à balayage

NSE : Neutron Spin Echo (Spectroscopie neutronique à écho de spin)

O : Couche octaédrique

ODF : Orientation Distribution Function (Fonction d'orientation de distribution)

Petites sphères (+) : Sphères de Ludox CL-P de 28 nm de diamètre chargées positivement en surface

Petites sphères (-) : Sphères de Ludox TM-50 de 30 nm de diamètre chargées positivement en surface

QENS : Quasi Elastic Neutron Scattering (Diffusion quasi-élastique de neutrons)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

R_n : Ratio en nombre sphère/feuillelet

SANS : Small Angle Neutron Scattering (Diffusion de neutrons aux petits angles)

SAXS : Small Angle X-ray Scattering (Diffusion de rayons X aux petits angles)

SIRT : Simultaneous Iterative Reconstruction Technique (Technique de reconstruction itérative simultanée)

T : Couche tétraédrique

T1 beidellite : Fraction en taille moyenne de feuillets de beidellite d'environ 330 nm d'extension latérale

T3 beidellite : Fraction en taille moyenne de feuillets de beidellite d'environ 210 nm d'extension latérale

TEM : Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission)

TEM 3D : Transmission Electron Microscopy + Electron Tomography (Microscopie électronique en transmission + Tomographie électronique)

TF/FT : Transformée de Fourier

TXM : Transmission X-ray Microscopy + X-ray Tomography (Microscopie à rayons X en transmission + Tomographie à rayons X)

WAXS : Wide Angle X-ray Scattering (Diffusion de rayons X aux grands angles)

X-durs : Rayons X dont l'énergie varie de 250 eV à quelques keV

X-mous : Rayons X dont l'énergie varie de quelques keV à plusieurs dizaines de keV

XRD : X-ray Diffraction (Diffraction de rayons X)

Introduction

Introduction

Les sols naturels sont des milieux complexes multi-échelles résultant de l'interaction entre de la matière inorganique, organique et biologique. L'organisation des composants du sol joue un rôle majeur sur le fonctionnement de l'ensemble du sol et contrôle jusqu'à un certain degré la fertilité, la stabilité et la dégradation des sols. La compréhension du transport moléculaire/colloïdal et la caractérisation de la structure multi-échelle sont des aspects fondamentaux et essentiels pour appréhender les problématiques environnementales et énergétiques dans le cadre de l'étude des sols. Dans le cas de la problématique environnementale, la remédiation de sols pollués due entre autres aux rejets de l'industrie chimique pétrolière a un impact immédiat sur la matière organique et biologique des sols qui sont essentiels à la fertilité des sols. Le réchauffement climatique actuel a lui un impact direct sur la stabilité et la dégradation des sols. Parmi les différents constituants des sols, les argiles minérales ont une importance primordiale due à leur capacité à interagir avec l'eau et la matière organique présente dans les sols, les argiles sont un facteur clé dans la taxonomie des sols¹. Au niveau de la microstructure, l'association des argiles avec d'autres composants du sol tel que les grains de limons (ou silts) et les grains de sable forment un assemblage multi-échelle qui affecte directement la stabilité des sols, leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de transport moléculaire²⁻⁸. Les limons sont des matériaux granulaires originaires du quartz⁹ ou du feldspath qui sont des minéraux du groupe des silicates, leur taille est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres¹⁰. La texture d'un sol est décrite par un diagramme ternaire selon sa composition en argile, sable et limon (**Figure.1**)¹⁰. À partir de ce diagramme, il est possible de définir quatre textures différentes de sols¹⁰ : texture à dominante sableuse, texture majoritairement composée de limons, texture argileuse et texture équilibrée.

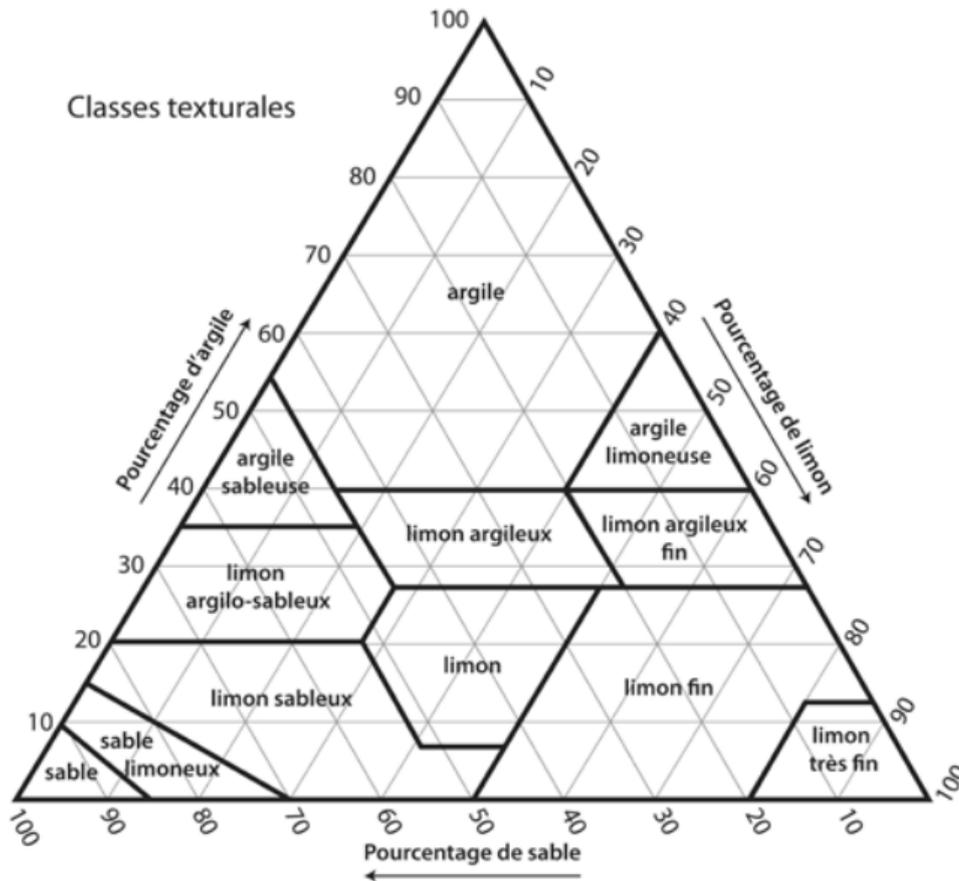


Figure.1 : Diagramme de texture d'un sol selon sa composition en argile, en limon et en sable¹⁰.

L'étude de la structure naturelle d'un sol est une entreprise difficile à cause de leur nature complexe et de leur variabilité pédologique importante. Néanmoins, au vu des corrélations existantes limon-argile, étudier un système modèle composé seulement de ces deux éléments est une première étape permettant d'obtenir des informations essentielles sur la microstructure des sols.

Le modèle utilisé est composé de feuillets de beidellite sodique et de nano sphères de silices. Les propriétés colloïdales des suspensions de beidellite ont été étudiées en détail dans la littérature¹¹⁻¹³. Ces études révèlent l'existence d'une transition isotrope/nématique qui apparaît avant la transition sol-gel. Lors de l'ajout d'un autre colloïde de type sphérique, les propriétés de déplétion, de séparation de phases, de rhéologie et de transition sol-gel sont modifiés¹⁴⁻¹⁶. Des fluctuations de densité¹⁷ ont été observées dans un système composé de plaquettes de gibbsite et de sphères de silice.

Dans ce projet en relation avec la structure des sols, des films autoportés ont été formés par dépôts de suspensions mixtes de feuillets de beidellite et sphères de silice. Il est d'usage de

représenter les suspensions mixtes à l'équilibre thermodynamique ou non par un diagramme ternaire eau-argile-silice. Les dépôts mixtes sont décrits par un portrait de phase quaternaire eau-argile-silice-air.

Il existe à ce jour différentes études concernant la formation¹⁸⁻²⁰, l'utilisation²¹, la structure²²⁻²⁴ et les propriétés de résistance mécanique^{21,22,24-27} des films autoportés d'argile. Cependant, les études concernant les films autoportés mixtes d'argile et de colloïdes sphériques sont très peu fournies dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse et afin de former différents films autoportés, les paramètres suivants seront modifiés : la taille des feuillets de beidellite, la taille des sphères, la charge de surface des sphères (les feuillets étant toujours chargés négativement en surface) et le rapport en nombre de sphère/feuillelet au sein du film. En variant ces différents paramètres, il sera alors possible de classer les structures obtenues au regard de différentes organisations structurales représentées dans la **Figure.2** et qui ont été établies à partir de la microstructure des sols²⁸, à savoir :

- Une séparation de phase (démixtion) entre des sphères de petite taille et des feuillets d'argile de plus grande taille (**Figure.2a**).
- Un mélange de phases entre les petites sphères et les feuillets de plus grande taille (**Figure.2b**).
- Un troisième agencement possible, un cas particulier du second agencement, où les petites de sphères de silice sont incluses au sein des empilements de feuillets d'argiles (**Figure.2c**).
- Une séparation de phase (démixtion) entre des grosses sphères et des feuillets de plus petite taille (**Figure.2d**).
- Un processus d'enrobage des grosses sphères par les feuillets de plus petite taille (**Figure.2e**).

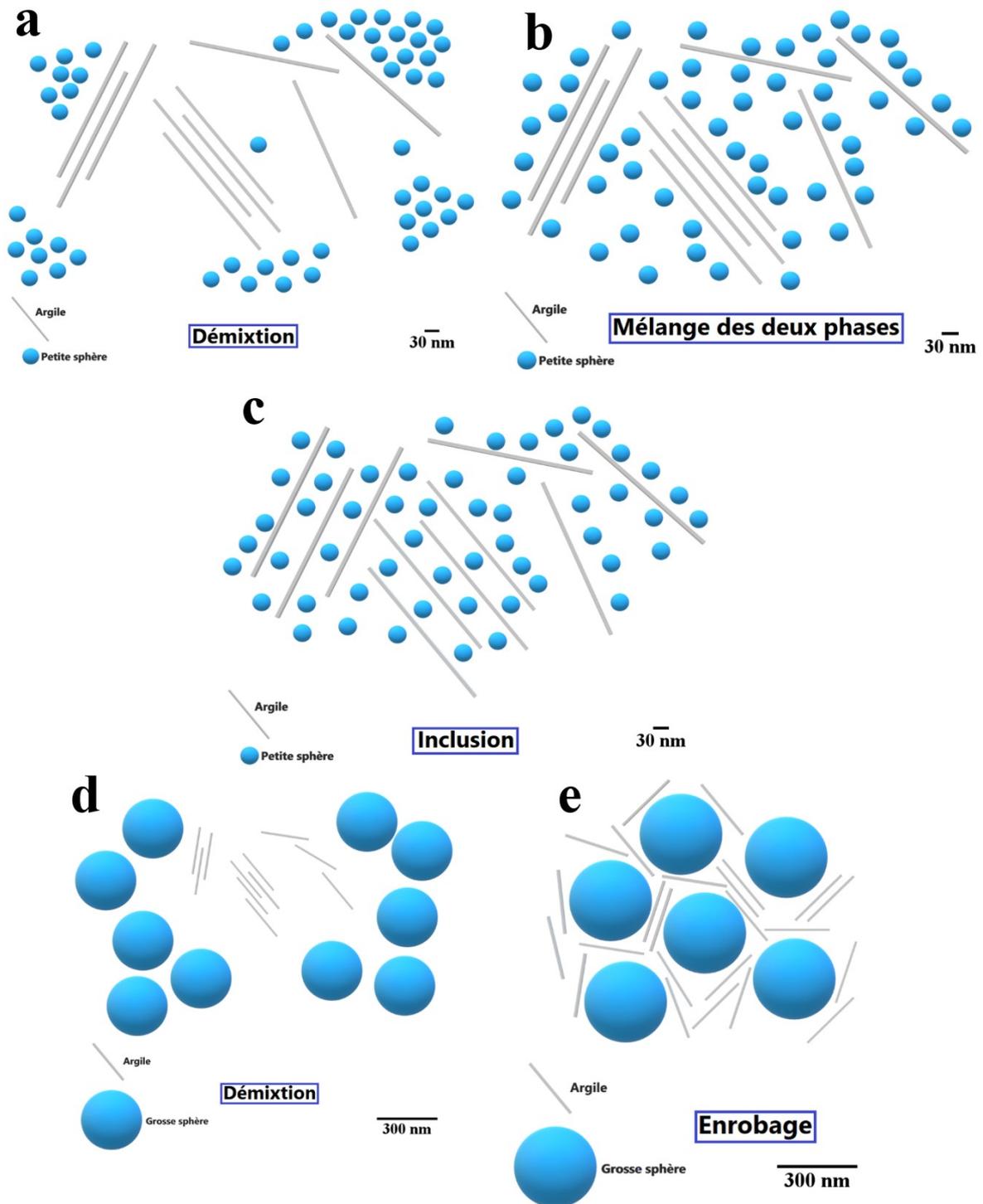


Figure.2 : Les différentes organisations structurales possibles des feuillets d'argile et des sphères de silices au sein des films autoportés. (a) Démixtion entre les petites sphères et les feuillets de plus grande taille. (b) Mélange de la phase d'argile et de la phase de petites sphères. (c) Inclusion de petites sphères au sein des empilements de feuillets de plus grande taille. (d) Démixtion entre les grosses sphères et les feuillets de plus petite taille. (e) Enrobage des grosses sphères par les feuillets de plus petite taille.

La structure au sein des films autoportés peut être représentée par un mélange de plusieurs de ces organisations structurales. Afin d'étudier la structure des films autoportés, une méthodologie de caractérisation multi-échelle a été développée en combinant des techniques d'imageries dans l'espace direct et des techniques de diffusion de rayonnement dans l'espace réciproque. La caractérisation de la structure dans l'espace direct regroupe les techniques suivantes : microscopie électronique à transmission (TEM), microscopie électronique à balayage (MEB), tomographie électronique dans le cas de la microscopie à transmission (TEM 3D) et microscopie et tomographie à rayons X (TXM). Dans l'espace réciproque, la structure a été étudiée par diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) et diffusion aux grands angles de rayons X (WAXS). Le couplage de ces différentes techniques permet le suivi et la caractérisation de la structure sur une gamme d'échelles de longueur variant de l'angström à plusieurs dizaines de micromètres (**Figure.3**). En complément de la caractérisation de la structure, des essais de résistance mécanique ont été effectuée pour tenter de corréler la structure microscopique analysée par SAXS/WAXS et les propriétés macroscopiques des films. L'étude avancée des données SAXS/WAXS concernant les corrélations croisées sphère/feuillelet a été confrontée à un modèle de simulation qui permet d'approfondir l'étude de ces corrélations croisées. En parallèle à l'étude de la structure multi-échelle, des premières mesures de la dynamique de l'eau au sein des films autoportés ont été réalisées par diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) utilisant la technique de temps de vol.

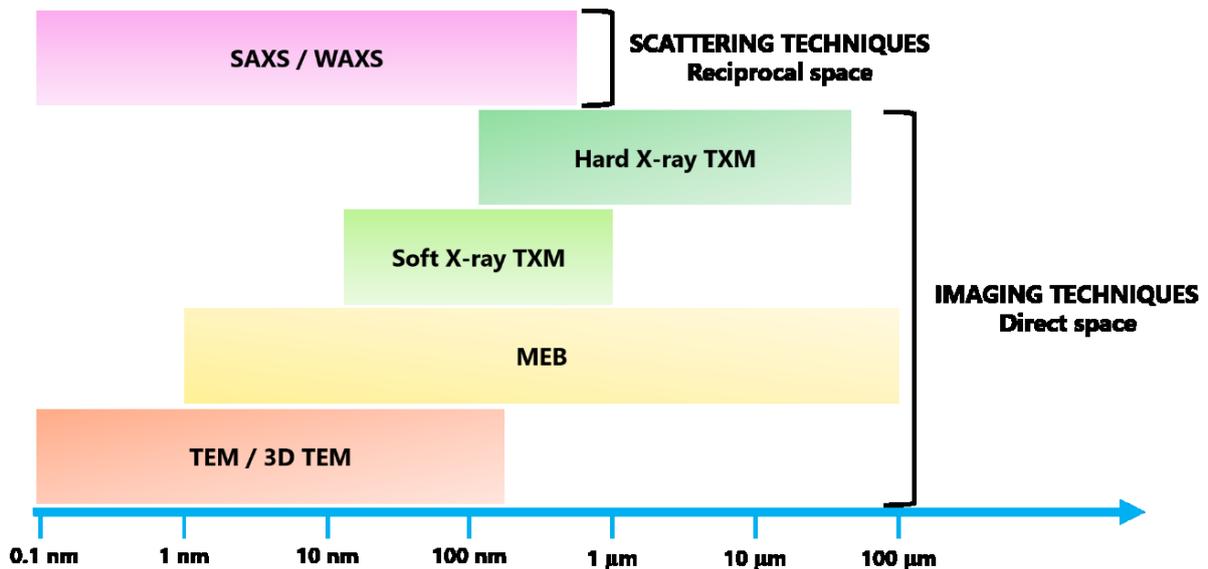


Figure.3 : Échelle spatiale de caractérisation des films autoportés en combinant techniques d'imageries dans l'espace direct et techniques de diffusion dans l'espace réciproque.

La présentation de ce travail de thèse est articulée de la manière suivante :

- Le premier chapitre fait un point sur l'état de l'art et des travaux existants sur les argiles et les mélanges de feuillets-sphères en suspension et/ou sous forme de dépôts.
- Le deuxième chapitre décrit la beidellite et les sphères de silice utilisées, le protocole de formation des films autoportés, le principe des techniques de caractérisation de la structure dans l'espace direct (TEM, TEM 3D, MEB, TXM) et dans l'espace réciproque (SAXS, WAXS) ainsi que le principe de la technique de diffusion quasi-élastique de neutron (QENS).
- Le troisième chapitre présente l'étude de la structure par observation dans l'espace direct, utilisant les différentes techniques d'imagerie.
- Le quatrième chapitre détaille les résultats obtenus dans l'espace réciproque par caractérisation SAXS et WAXS ainsi que le lien avec le modèle de simulation développé et les résultats de traction mécanique.
- Le cinquième chapitre expose les premiers résultats obtenus sur l'étude de la dynamique de l'eau au sein des films autoportés.
- Le dernier chapitre a pour objectif de faire le lien entre la structure étudiée dans l'espace direct et dans l'espace réciproque, puis de présenter les perspectives de l'étude multimodale de ce type de système.

Références

- (1) Soil Survey Staff. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd edition. Natural resources conservation Service. U.S. *Department of Agriculture Handbook 436*, **1999**.
- (2) Stoops, G.; Jongerijs, A. Proposal for a micromorphological classification of soil materials. I. A classification of the related distributions of fine and coarse particles. *Geoderma* **1975**, 13 (3), 189-199.
- (3) Fiès, J. C.; Stengel, P. Relations entre la constitution granulométrique et minéralogique et les caractéristiques de l'espace poral des sols. **1984**.
- (4) Bruand, A. ; Prost, R. Effect of water content on the fabric of a soil material: An experimental approach. *Journal of Soil Science* **1987**, 38 (3), 461-472.
- (5) Bruand, A.; Prost, R. Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon. *Agronomie* **1988**, 8 (1), 15-22.
- (6) Bruand, A.; Tessier, D.; Baize, D. Contribution à l'étude des propriétés de rétention en eau des sols argileux : importance de la prise en compte de l'organisation de la phase argileuse. **1988**.
- (7) Attou, F.; Bruand, A.; Le Bissonnais, Y. Effect of clay content and silt-clay fabric on stability of artificial aggregates. *European Journal of Soil Science* **1988**, 49 (4), 569-577.
- (8) Rozenbaum, O.; Bruand, A.; Le Trong, E. Soil porosity resulting from the assemblage of silt grains with a clay phase: new perspectives related to utilization of X-ray synchrotron computed microtomography. *Comptes Rendus Géoscience* **2012**, 344 (10), 516-525.
- (9) Assallay, A. M.; Rogers, C. D. F.; Smalley, I. J.; Jefferson, I. F. Silt: 2-62 Mm, 9-4φ. *Earth-Science Reviews* **1998**, 45 (1), 61-68.
- (10) Duchaufour, P.; Faivre, P.; Poulenard, J.; Gury, M. Introduction à la science du sol- sol, végétation, environnement 7^{ème} édition **2020**.
- (11) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau F.; Michot, L. J. Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (48), 15858-15869.
- (12) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Funari, S. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions. *Langmuir* **2011**, 27 (9), 5562-5573.
- (13) Paineau, E.-N. Transitions de phases dans les argiles : influence de la minéralogie et de la morphologie : comportement sous écoulement et sous champs, **2011**.
- (14) Hilhorst, J.; Meester, V.; Groeneveld, E.; Dhont, J. K. G.; Lekkerkerker, H. N. W. Structure and rheology of mixed suspensions of montmorillonite and silica nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (40), 11816-11825.
- (15) Landman, J.; Paineau, E.; Davidson, P.; Bihannic, I.; Michot, L. J.; Philippe, A.-M.; Petukhov, A. V.; Lekkerkerker, H. N. W. Effects of added silica nanoparticles on the nematic liquid crystal phase formation in beidellite suspensions. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (18), 4914-4919.
- (16) Bailey, L.; Lekkerkerker, H. N. W.; Maitland, G. C. Smectite clay-inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter* **2015**, 11 (2), 222-236.

-
- (17) Doshi, N.; Cinacchi, G.; van Duijneveldt, J. S.; Cosgrove, T.; Prescott, S. W.; Grillo, I.; Phipps, J.; Gittins, D. I. Structure of colloidal sphere-plate mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23 (19), 194109.
 - (18) Hauser, E. A.; Beau, D. S. L. Studies on gelation and film formation of colloidal clays. I. *J. Phys. Chem.* **1938**, 42 (7), 961-969.
 - (19) Nam, H.-J.; Ebina, T.; Mizukami, F. Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 346 (1-3), 158-163.
 - (20) Zhou, C.-H.; Shen, Z.-F.; Liu, L.-H.; Liu, S.-M. Preparation and functionality of clay-containing films. *J. Mater. Chem* **2011**, 21 (39), 15132.
 - (21) Bennadji-Gridi, F.; Smith, A.; Bonnet, J.-P. Montmorillonite based artificial nacre prepared via a drying process. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, 130 (1-3), 132-136.
 - (22) Vayer-Besangon, M. Z. M.; Harba, R. Surface topography and mechanical properties of smectite films **1997**.
 - (23) Liu, T.; Chen, B.; Evans, J. R. G. Ordered assemblies of clay nano-platelets. *Bioinspir. Biomim.* **2008**, 3 (1), 016005.
 - (24) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Van Damme, H. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. *Langmuir* **2016**, 32 (5), 1370-1379.
 - (25) Carrier, B. Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques à court et long termes des argiles gonflantes : expériences sur films autoporteurs et simulations moléculaires, **2013**.
 - (26) Carrier, B.; Wang, L.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Tanguy, A.; Van Damme, H. ESEM study of the humidity-induced swelling of clay film. *Langmuir* **2013**, 29 (41), 12823-12833.
 - (27) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R.; Van Damme, H. Measurement of mechanical properties of thin clay films and comparison with molecular simulations. In *Advances in Laboratory Testing and Modelling of Soils and Shales (ATMSS)*; Ferrari, A. Laloui, L. Springer International Publishing; Cham, **2017**, p 78-84.
 - (28) Bullock, P. Handbook for soil thin section description. *International Society of Soil Science*; Babel, Waine Research **1985**.

Chapitre I

État de l'art

Chapitre I : État de l'art

Liste des figures	30
Liste des tableaux	33
1 Contexte scientifique.....	34
1.1 Les sols.....	34
1.1.1 Composition	34
1.1.2 Structure multi-échelle	34
1.1.3 Organisation structurale	35
1.2 Structure des argiles	37
1.2.1 Feuilletés d'argile.....	37
1.2.2 Structure des couches	37
1.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)	39
1.2.4 Structure multi-échelle	40
1.2.5 Propriétés d'hydratation	41
1.3 Théorie DLVO des suspensions colloïdales.....	43
1.3.1 Interactions de van der Waals	43
1.3.2 Équation de Poisson-Boltzmann	44
1.3.3 Interactions électrostatiques de double couche	45
1.3.4 Théorie DLVO	46
1.3.5 Limite de la théorie	47
1.4 Mode d'association des feuilletés	48
1.5 Transition de phase des argiles.....	49
1.5.1 Mésophases	49
1.5.2 Anisotropie d'assemblages de particules	51
1.5.3 Anisotropie des argiles	53
1.6 Films autoportés d'argile.....	57

1.6.1	Résistance mécanique des films autoportés d'argile.....	57
1.7	Mélange colloïdal de plaquettes et de sphères	59
1.7.1	Intérêt	59
1.7.2	Effet de déplétion	59
1.8	Caractérisation de structure	61
1.8.1	Techniques de caractérisation	61
1.8.2	Caractérisation par le SAXS	61
1.8.3	Caractérisation par le SANS	63
1.8.4	Caractérisation par microscopie à rayons X.....	64
1.8.5	Caractérisation par microscopie électronique à transmission	66
1.9	Transport moléculaire de l'eau.....	69
1.9.1	Techniques de caractérisation	69
1.9.2	Diffusion quasi-élastique de neutrons	70
	Références	71

Liste des figures

Figure.I-1	: Schéma des différents niveaux d'assemblages d'un sol [2].	35
Figure.I-2	: Schéma des différentes microstructures de sols selon l'agencement spatial de la phase grossière par rapport à la phase fine. Les assemblages sont représentés au sommet d'une pyramide double à base trigonale. La partie haute de la pyramide double représente l'assemblage monique avec seulement la phase grossière. En descendant de la partie haute, le ratio de la phase fine augmente ce qui donne naissance aux assemblages : géfurique, chitonique et énaulique. Dans la partie basse, la faible quantité de phase grossière est saturée par la phase fine : c'est l'assemblage porphyrique [3,4].....	36
Figure.I-3	: Structure d'un feuillet d'argile et des couches tétraédrique (T) et octaédrique (O). (a) Schéma de l'unité élémentaire d'une couche tétraédrique (T). (b) Unité élémentaire d'une	

couche octaédrique (O). (c) Structure d'une argile de type (TOT) : la montmorillonite. (d) Structure d'une argile de type (TO) : la kaolinite [7]. 38

Figure.I-4 : Structure multi-échelle de l'argile. De bas en haut : 10^{-9} m structure des feuillets d'argile hydratés, $10^{-7} - 10^{-8}$ m smectite observée par TEM (Laird, 2006), $10^{-5} - 10^{-6}$ m smectite observée par MEB (Push and Yong, 2006), 10^{-4} m MEB d'une argilite (Wang, 2012) [7,10-12]. 40

Figure.I-5 : Schéma des différents niveaux d'assemblages des feuillets d'argile. (a) Feuillelet d'argile. (b) Formation de particules d'argile à partir des feuillets. (c) Formation d'agrégats de particules d'argile. (d) Formation d'assemblées d'agrégats de particules d'argile [5]. 41

Figure.I-6 : Adsorption/désorption d'eau au sein d'une hectorite synthétique à température ambiante. L'état sec correspond à $P/P_0 = 0$ et représente l'état initial et l'état final d'un cycle hydratation/déshydratation [20]. 42

Figure.I-7 : Surfaces planes chargées négativement σ en surface. Les conditions aux limites sont exprimées dans le deuxième schéma [22]. 44

Figure.I-8 : Théorie DLVO. Le graphique représente l'évolution de l'énergie d'interaction W en fonction de la distance normalisée κD entre les deux surfaces planes chargées [22]. 47

Figure.I-9 : Modes d'associations des feuillets de smectite en suspension. (a) Association côté-face. (b) Association face-face. 48

Figure.I-10 : Les différentes mésophases d'une suspension composée de disques d'argile. A : Liquide isotrope, phase cristal-liquide. B : Phase nématique. C : Phase colonnaire. D : Phase colonnaire hexagonale. E : Phase smectite (A). F : Phase smectite (C) [9]. 50

Figure.I-11 : Profil de la fonction de distribution $f(\theta)$ en fonction de l'angle θ pour un système nématique ordonné [45]. 51

Figure.I-12 : Évolution du paramètre d'ordre d'orientation en fonction du paramètre de couplage $ukBT$. La transition isotrope-nématique apparaît à la valeur $S_{crit} = 0.44$ [45]. 53

Figure.I-13 : Orientation d'un disque d'argile dans le repère sphérique (z', θ, φ). L'orientation du disque dépend seulement de la coordonnée θ [51]. 54

Figure.I-14 : Évolution de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour des échantillons argileux obtenus par différentes méthodes de préparation. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques obtenues par différents modèles de fonction de distribution $f(\theta)$: Gaussien (G), Lorentzienne (L), Fisher (F), Bingham/Maier-Saupe (B/MS) et « mechanical compaction » (MC) [51]. 55

- Figure.I-15** : Évolution de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour des échantillons argileux obtenus par différentes méthodes de préparation. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques obtenues par la nouvelle fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ utilisée par Dabat et al 2019 [51]. 56
- Figure.I-16** : Images MEB des trois différents films de montmorillonite. (a) Cations interfoliaire : Na^+ et Ca^{2+} . (b) Cation interfoliaire : Ca^{2+} . (c) Cation interfoliaire : Na^+ [60]. 58
- Figure.I-17** : Zone de déplétion entre deux sphères (A et B). Les sphères sont à une distance $h = \frac{D}{2}$ et leur diamètre est $\xi = \sigma$. La densité est le nombre de conformations des disques sont affectés à cette distance entre les sphères [69]. 60
- Figure.I-18** : Images 2D SAXS dans l'espace réciproque, pour des gels d'argile à une force ionique de 10^{-4} M/L. La taille 1 est la plus grande et la taille 3 la plus petite. A : Beidellite (SBId-1) Taille 3 $\Phi = 1.99\%$, B : Montmorillonite (SAz-1) Taille 2 $\Phi = 1.64\%$. C : Montmorillonite (SWy-2) Taille 3 $\Phi = 4.05\%$. D : Beidellite (Milos) Taille 2 $\Phi = 1.88\%$ [8]. 62
- Figure.I-19** : Échantillon cylindrique d'argile et grains de silts. Visualisation 3D du volume reconstruit (rayon = 420 pixels, hauteur = 1024 pixels), rayon du cylindre = 294 μm et longueur du cylindre = 717 μm . (a) Visualisation de la phase solide. (b) : Visualisation de la phase poreuse [72]. 65
- Figure.I-20** : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphères de silice anionique à pH 7 et $I = 10^{-4}$ M. (a) et (b) Feuillettes de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuillettes de montmorillonite avec des sphères. Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75]. 67
- Figure.I-21** : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphères de silice anionique à pH 5 et $I = 10^{-3}$ M. (a) et (b) Feuillettes de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuillettes de montmorillonite avec des sphères Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75]. 68
- Figure.I-22** : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphère de silice anionique à pH 9 et $I = 10^{-3}$ M. (a) et (b) Feuillettes de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuillettes de montmorillonite avec des sphères. Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75]. 69

Liste des tableaux

Tableau.I-1 : Structure de différentes argiles. x représente le nombre de substitutions dans la couche tétraédrique (T) et y le nombre de substitutions dans la couche octaédrique (O). M représente les cations monovalents de l'espace interfoliaire⁵. 39

1 Contexte scientifique

Ce chapitre présente l'état des connaissances et des travaux concernant les argiles et leurs mélanges avec des colloïdes sphériques. Les travaux ont été essentiellement effectués sur des mélanges en suspension. À ce jour, très peu d'études existent sur les dépôts formés par mélange d'argile et de colloïdes sphériques. Ce chapitre permettra aussi de faire un lien entre l'état de l'art et la problématique scientifique de cette thèse.

1.1 Les sols

1.1.1 Composition

Les sols naturels sont des milieux complexes formés de matière organique, inorganique et biologique. Les propriétés chimiques, physiques et biologiques des sols sont largement déterminées par ces différents composants. Les sols contiennent différents types de minéraux dont la nature et la taille sont variables¹. Les minéraux argileux jouent un rôle non négligeable dans la structure et la stabilité des sols. Ces matériaux forment des structures poreuses multi-échelles. Les utilisations de l'argile sont aussi nombreuses et variées dans l'industrie. On peut par exemple citer les peintures, les cosmétiques ou le développement de matériaux de construction durables. Dans la suite, nous discuterons des différentes échelles de structuration et texturation des argiles, de l'influence de l'hydratation sur leur structure, puis de quelques propriétés mécaniques.

1.1.2 Structure multi-échelle

La [Figure.I-1](#)² présente les différents niveaux d'assemblage d'un sol. Le premier niveau est l'assemblage textural, il contient entre autres des argiles de différentes natures, des grains de limons et de sables. L'échelle d'observation du niveau textural évolue de l'échelle du micromètre à la dizaine de micromètres. La porosité du niveau textural est constituée du vide présent entre les particules d'argile et du vide entre les agrégats de particules. Le deuxième niveau est l'assemblage structural, il est constitué d'assemblage de mottes ou d'assemblage d'agrégats. L'assemblage structural évolue jusqu'à la dizaine de millimètres. La porosité du

niveau structural provient des fissures entre agrégats, des vides et de l'histoire biologique du matériau.

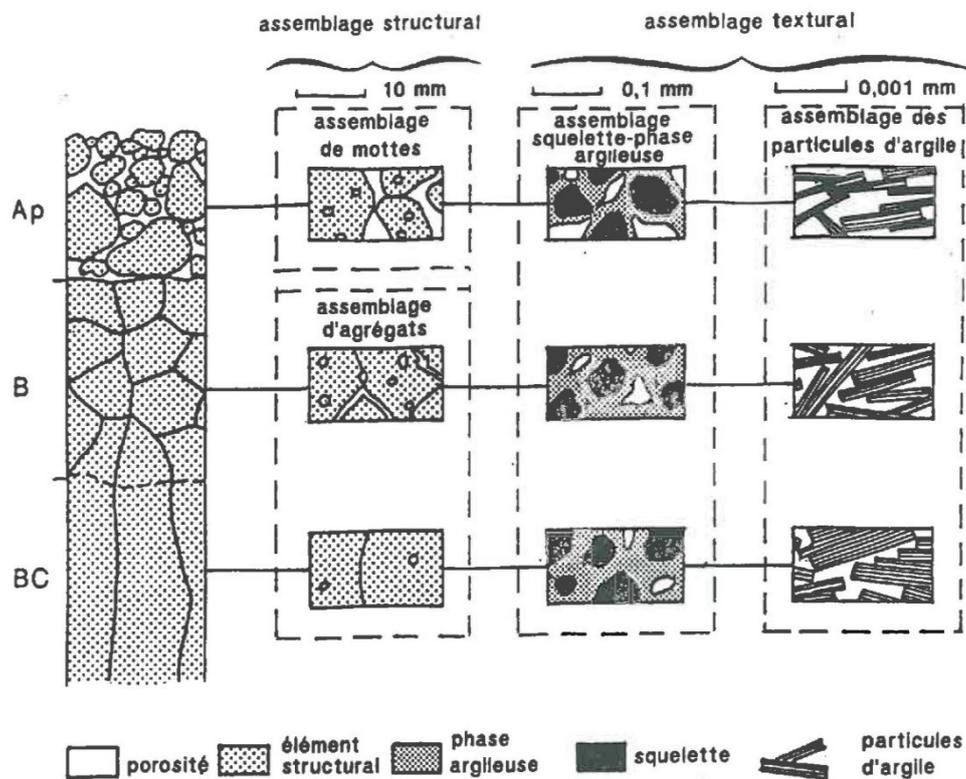


Figure.I-1 : Schéma des différents niveaux d'assemblages d'un sol [2].

1.1.3 Organisation structurale

Dans les sols, l'assemblage d'argile, de matière organique et d'oxydes de fer correspond à la phase fine, alors que l'assemblage de grains de limons et de sables représente la phase grossière. Stoops et Jongerius³ en 1975 ont classifié les différentes microstructures de sols possibles en fonction de l'agencement des phases grossières par rapport aux phases fines. Ils ont défini cinq microstructures différentes qui sont représentées dans la Figure.I-2^{3,4} :

- L'assemblage monique : une séparation de phase existe entre les éléments grossiers et les éléments fins, seuls les éléments d'une même phase et de taille similaire sont représentés.
- L'assemblage énaulique : la phase fine remplit partiellement l'espace interstitiel de la phase grossière.

- L'assemblage chitonique : la phase fine recouvre partiellement ou totalement les particules grossières.
- L'assemblage porphyrique : la phase grossière est complètement saturée par la phase fine.
- L'assemblage géfurique : les particules de la phase grossière sont recouvertes à certains endroits par des éléments fins créant des ponts entre particules.

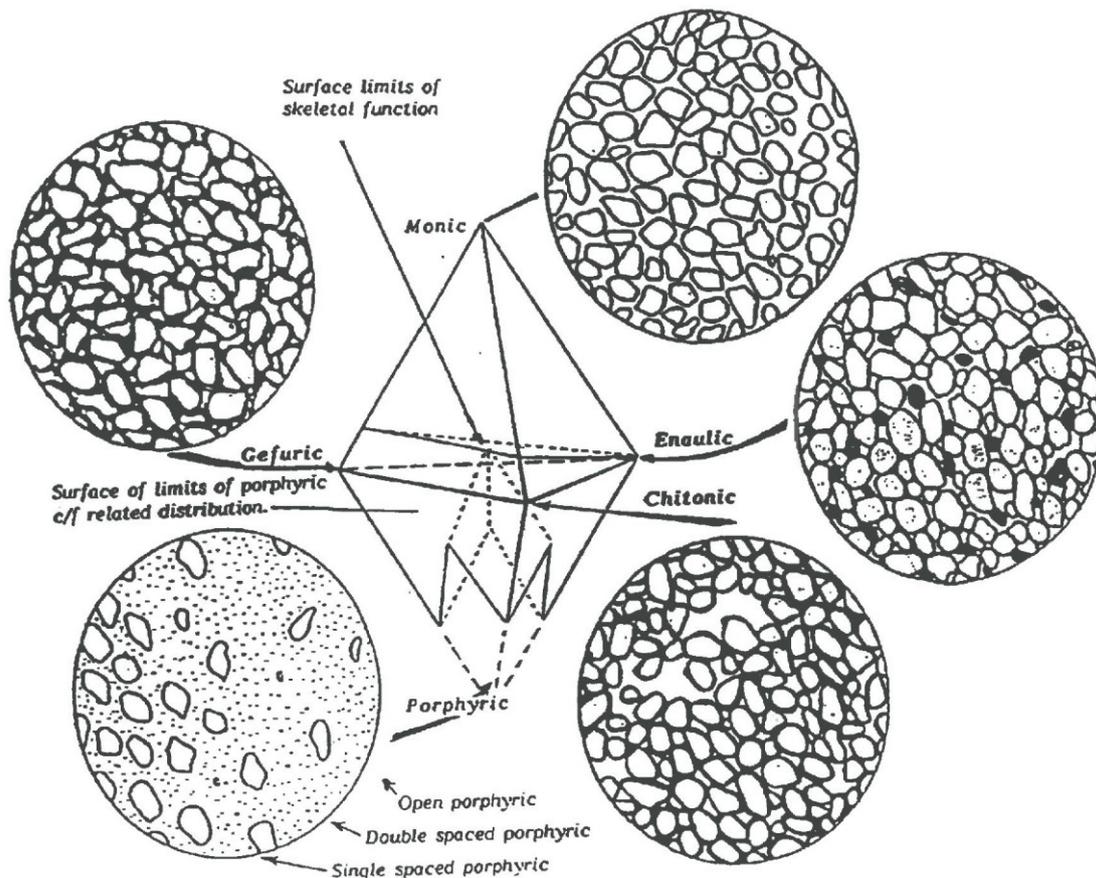


Figure.I-2 : Schéma des différentes microstructures de sols selon l'agencement spatial de la phase grossière par rapport à la phase fine. Les assemblages sont représentés au sommet d'une pyramide double à base triangulaire. La partie haute de la pyramide double représente l'assemblage monique avec seulement la phase grossière. En descendant de la partie haute, le ratio de la phase fine augmente ce qui donne naissance aux assemblages : géfurique, chitonique et éaulique. Dans la partie basse, la faible quantité de phase grossière est saturée par la phase fine : c'est l'assemblage porphyrique [3,4].

1.2 Structure des argiles

1.2.1 Feuillet d'argile

Les feuillets d'argile sont les constituants élémentaires des particules d'argiles⁵. Ce sont des aluminosilicates qui font partie de la famille des phyllosilicates. Un feuillet d'argile contient une ou deux couches dites tétraédriques (T) selon sa nature et une ou deux couches octaédrique (O). On distingue donc au moins trois types de structure selon les associations suivantes^{5,6} :

- L'association d'une couche (T) et d'une couche (O) donne une structure 1:1 (TO).
- L'association d'une couche (O) entre deux couches (T) donne une structure 2:1 (TOT).
- L'association d'un TOT avec une couche octaédrique donne une structure 2:2 (TOTO)

La deuxième association correspond à la structure des argiles smectites. La beidellite utilisée dans le cadre de cette thèse est une smectite dioctaédrique.

1.2.2 Structure des couches

Intéressons-nous désormais aux compositions des couches (T) et (O). Une couche tétraédrique (T) est composée au niveau atomique de tétraèdres avec trois oxygènes basaux. L'oxygène occupant le sommet est l'oxygène apical. Une couche (T) peut être occupée par différents types de cations : Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} (**Figure.I-3a**)⁷.

Une couche octaédrique (O) contient des octaèdres reliés aux sommets par des atomes d'oxygène ou d'hydroxyle (**Figure.I-3b**)⁷. La couche est qualifiée de dioctaédrique si seulement deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents Al^{3+} , Fe^{3+} et trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents Mg^{2+} .

Des substitutions apparaissent au niveau des couches tétraédriques et octaédriques. Dans la couche octaédrique, les ions trivalents peuvent être remplacés par des ions divalents ou les ions divalents par des ions monovalents et dans la couche tétraédrique, les ions tétravalents peuvent être remplacés par des ions trivalents. Le feuillet a alors une charge négative qui est compensée par les cations de l'espace interfoliaire (exemples de cations interfoliaires : Na^+ ,

Ca^{2+}), ils sont situés entre les feuillets. La **Figure.I-3**⁷ montre la structure d'un feuillet d'argile, la structure d'une montmorillonite (TOT) et d'une kaolinite (TO).

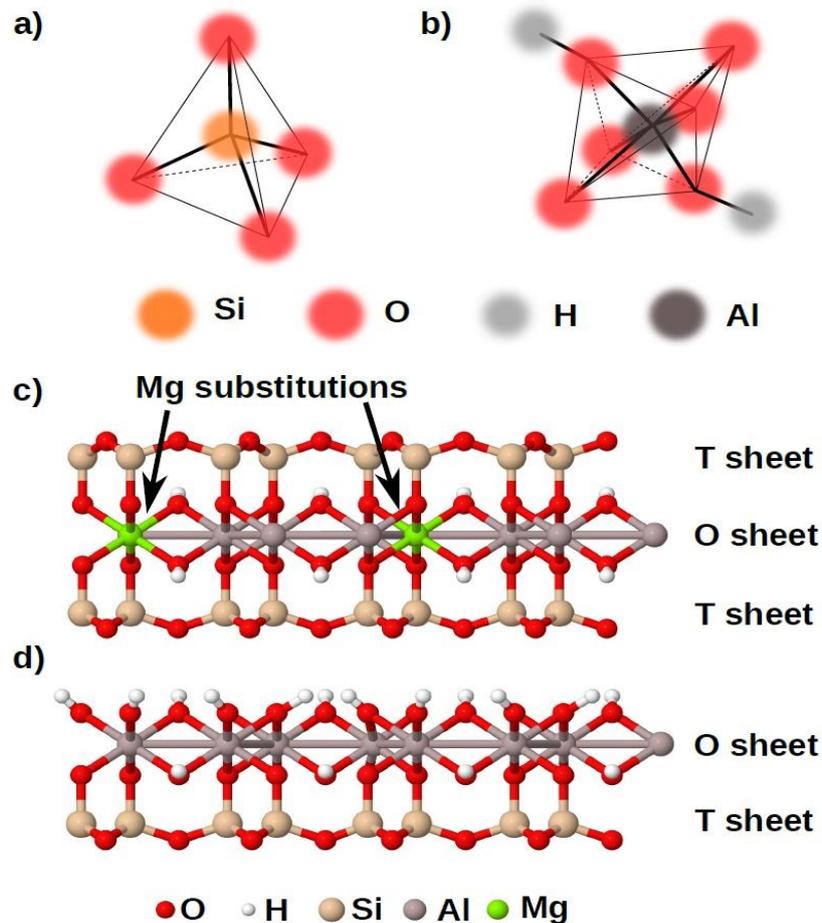


Figure.I-3 : Structure d'un feuillet d'argile et des couches tétraédrique (T) et octaédrique (O). (a) Schéma de l'unité élémentaire d'une couche tétraédrique (T). (b) Unité élémentaire d'une couche octaédrique (O). (c) Structure d'une argile de type (TOT) : la montmorillonite. (d) Structure d'une argile de type (TO) : la kaolinite [7].

Le **Tableau.I-1** répertorie les différentes argiles selon leur structure résultant de l'association des couches (O) et (T), leur charge par unité élémentaire et leur formule structurale simplifiée⁵.

Tableau.I-1 : Structure de différentes argiles. x représente le nombre de substitutions dans la couche tétraédrique (T) et y le nombre de substitutions dans la couche octaédrique (O). M représente les cations monovalents de l'espace interfoliaire [⁵].

Nom de d'argile	Structure	Charge par unité élémentaire	Formule structurale
Pyrophyllite	TOT	0	$Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$
Kaolinite	TO	0	$Si_2Al_2O_5(OH)_4$
Montmorillonite	TOT	0.2-0.6	$Si_4(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_2, yM^+ . nH_2O$
Beidellite	TOT	0.2-0.6	$(Si_{4-x}Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2, xM^+ . nH_2O$
Vermiculite	TOT	0.6-0.9	$(Si_{4-x}Al_x)(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_2, (x + y)M^+$
Muscovite	TOT	0.9-1.0	$(Si_3Al)(Al_2)O_{10}(OH)_2, K^+$

La beidellite est une argile smectite gonflante de structure (TOT) qui a la capacité de s'hydrater comme les autres smectites. Les substitutions de la beidellite ont lieu majoritairement dans la couche (T) proche de la surface. À cause de ces substitutions, la charge des feuillets est négative^{5,6}.

1.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

La charge négative présente dans les feuillets de smectites à cause des substitutions est compensée par des cations M^+ dans l'espace interfoliaire. On définit la capacité d'échange cationique (CEC) comme la quantité totale de contre-ions interfoliaires qui sont substituables aux cations échangés lors des substitutions pour compenser les charges négatives de 100 g d'argile à pH 7. Elle est exprimée en mEq par 100 g d'argile. La CEC peut être déterminée par échange de cations de cobaltihexamine par exemple ou bien à partir de la formule structurale de l'argile^{8,9}.

1.2.4 Structure multi-échelle

Jusqu'à présent, nous avons discuté les propriétés de structure des feuillets élémentaires qui sont les plus petits constituants de l'argile (échelle d'observation : 10^{-9} m). La **Figure.I-4**^{7,10-12} illustre les différentes échelles d'observation de la structure multi-échelle des argiles et la **Figure.I-5**⁵ les différents niveaux d'assemblage des feuillets d'argile pour former une structure multi-échelle. À l'échelle mésoscopique comprise entre 10^{-7} et 10^{-8} m, les feuillets ont la capacité de former des empilements continus ou discontinus qu'on appelle les particules d'argile (**Figure.I-4**). À cette échelle, de la porosité existe entre les feuillets empilés (**Figure.I-5B**). Les particules d'argile forment des agrégats à une échelle comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} m (**Figure.I-4**). La porosité à cette échelle est formée par les espaces entre feuillets et les espaces entre agrégats de particules (**Figure.I-5C**). Les agrégats de particules forment à plus grande échelle (10^{-4} m) des assemblées d'agrégats de particules (**Figure.I-4**). La porosité à cette échelle comprend : l'espace entre les feuillets, l'espace entre les agrégats de particules et les espaces entre les assemblées d'agrégats (**Figure.I-5D**).

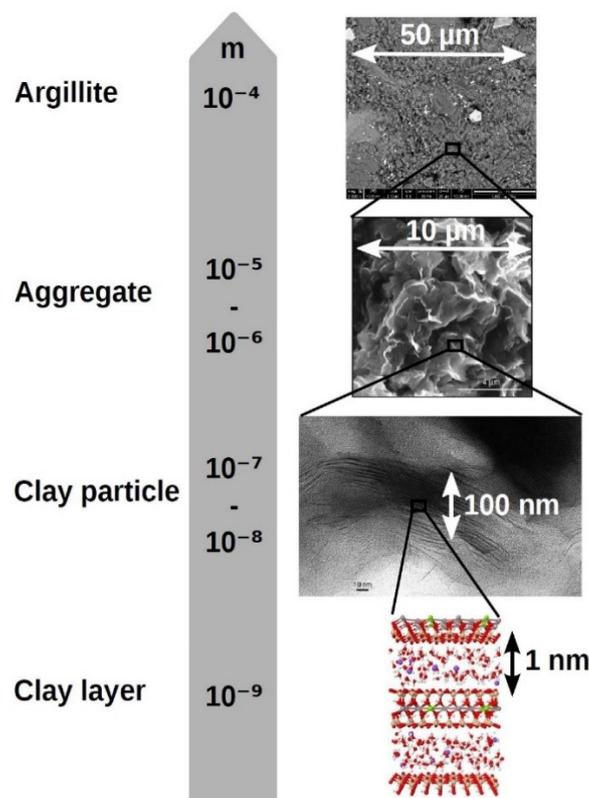


Figure.I-4 : Structure multi-échelle de l'argile. De bas en haut : 10^{-9} m structure des feuillets d'argile hydratés, $10^{-7} - 10^{-8}$ m smectite observée par TEM (Laird, 2006), $10^{-5} - 10^{-6}$ m smectite observée par MEB (Push and Yong, 2006), 10^{-4} m MEB d'une argillite (Wang, 2012) [7,10-12].

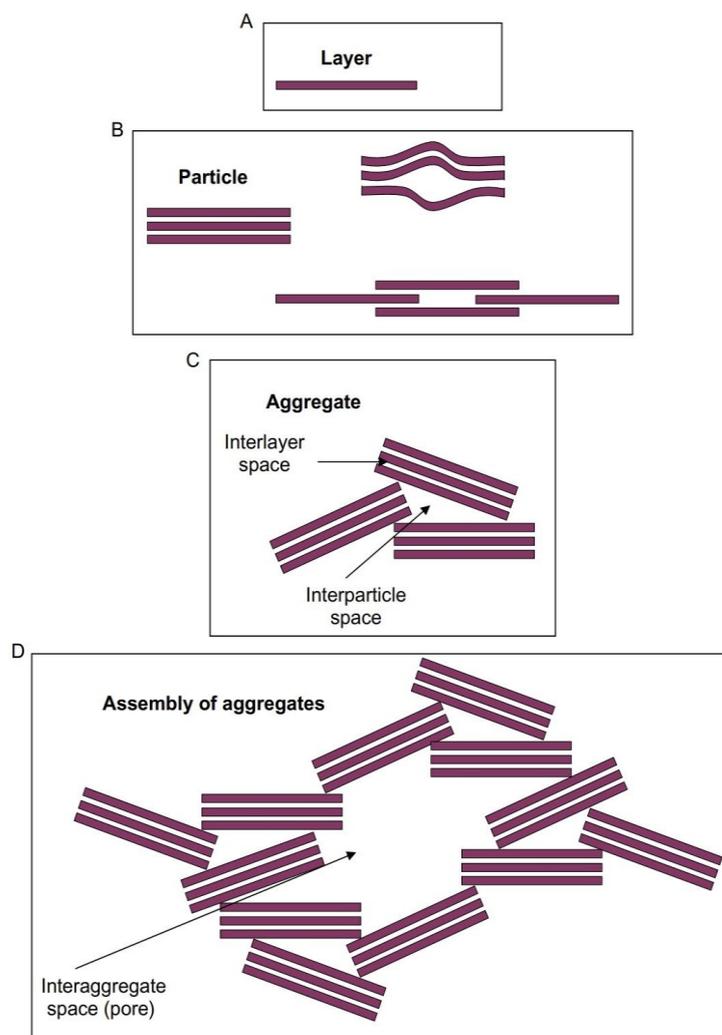


Figure.I-5 : Schéma des différents niveaux d'assemblages des feuillets d'argile. (a) Feuille d'argile. (b) Formation de particules d'argile à partir des feuillets. (c) Formation d'agrégats de particules d'argile. (d) Formation d'assemblées d'agrégats de particules d'argile [5].

1.2.5 Propriétés d'hydratation

Les feuillets d'argile smectite ont la capacité de gonfler en présence d'eau¹³. Les molécules d'eau envahissent l'espace interfoliaire et augmentent la distance entre les feuillets. Le gonflement d'une argile dépend de sa nature, sa structure et des cations de l'espace interfoliaire¹⁴. La distance basale d_{001} donne la distance interfeuille¹⁵ et le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire. La distance basale peut être déterminée par différentes techniques de caractérisation : XRD^{14,16} (X-ray Diffraction) et SAXS^{8,17} (Small Angle X-ray Scattering). La variation de la distance basale d_{001} est liée à la variation de l'humidité relative h_r décrite par l'équation suivante :

$$h_r = \frac{p_v}{p_s(T)} \quad (I - 1)$$

Où p_v correspond à la pression de vapeur d'eau dans l'air et $p_s(T)$ la pression de saturation de la vapeur d'eau à la température T . Dans les argiles de type smectite, deux types de gonflements ont été mis en évidence¹⁸ : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

Le gonflement cristallin est dû à l'hydratation des cations de l'espace interfoliaire¹⁹. Selon le nombre de couches d'eau présentes dans l'espace interfoliaire il peut exister différents états d'hydratation. Une distance basale de $\sim 12 \text{ \AA}$ correspond à une couche d'eau, de $\sim 15 \text{ \AA}$ à deux couches d'eau et de $\sim 18 \text{ \AA}$ à trois couches d'eau. La distance basale d'une smectite de type montmorillonite peut atteindre 18 \AA . Jusqu'à quatre couches d'eau peuvent être présentes dans l'espace interfoliaire avec le gonflement cristallin. L'augmentation de la distance basale dans le régime du gonflement cristallin a lieu de manière discontinue, cela été montré pour des smectites synthétiques^{16,20}. La **Figure.I-6**²⁰ montre pour une hectorite, qui est une smectite synthétique, que l'eau est adsorbée est désorbée de manière discontinue selon l'humidité relative.

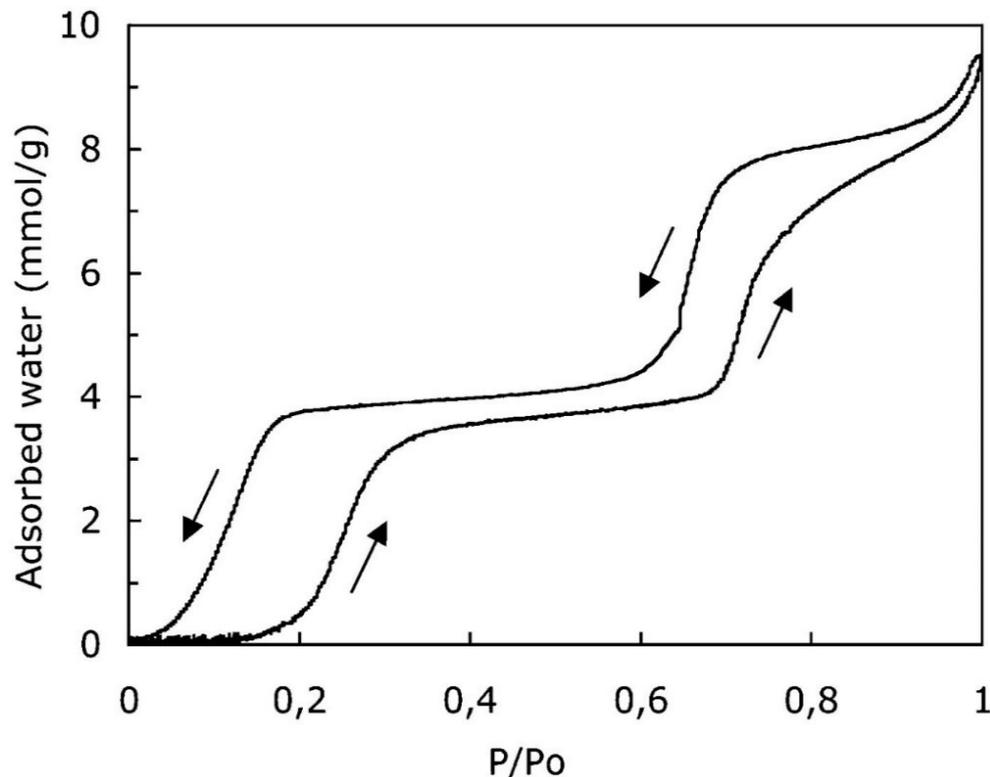


Figure.I-6 : Adsorption/désorption d'eau au sein d'une hectorite synthétique à température ambiante. L'état sec correspond à $P/P_0 = 0$ et représente l'état initial et l'état final d'un cycle hydratation/déshydratation [²⁰].

La quantité d'eau adsorbée et la nature des cations interfoliaires conditionnent l'apparition du gonflement osmotique. La distance basale et l'adsorption d'eau augmentent de manière continue dans le cas du gonflement osmotique. Il existe un gradient de pression osmotique causé par la différence de concentration en ions dans l'eau de l'espace interfoliaire et dans l'eau du bulk. Les molécules d'eau du bulk pénètrent dans l'espace interfoliaire pour combler la différence de pression osmotique. Le gonflement osmotique existe dans le cas où des cations monovalents sont au sein de l'espace interfoliaire, dans le cas de cations divalents le gonflement osmotique est négligeable. Les ions monovalents de l'espace interfoliaire hydratés diffusent autour de la surface des feuillets de charge négative et forment une double couche diffuse. La stabilité de la suspension colloïdale est liée aux différentes interactions existantes au sein de la suspension qui sont explicitées par la suite. Elle dépend aussi de la nature du cation interfoliaire.

1.3 Théorie DLVO des suspensions colloïdales

La théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) permet de décrire les interactions au sein d'une suspension colloïdale²¹. Il est nécessaire dans cette théorie de considérer les interactions de van der Waals à courte portée et les interactions électrostatiques à longue portée. Le modèle de la double couche diffuse permet de décrire la suspension de feuillets d'argile dans le cas où seulement des cations monovalents seraient présents dans l'espace interfoliaire.

1.3.1 Interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions attractives à courte portée entre atomes ou molécules. Dans le cas de deux surfaces planes dans le vide, l'énergie d'interaction à courtes distances entre les deux objets est donnée par :

$$W = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (I - 2)$$

Avec A la constante d'Hamaker et D la distance entre les deux surfaces. À grandes distances, due aux effets de retardation, l'énergie d'interaction a une dépendance en $1/D^3$ ^{22,23}.

1.3.2 Équation de Poisson-Boltzmann

La double couche diffuse et les répulsions liées aux interactions électrostatiques à longue portée entre particules colloïdales apparaissent du fait des contre-ions. Dans le cas de deux surfaces planes chargées négativement en surface, l'équation de Poisson-Boltzmann décrit le potentiel électrostatique Ψ entre les deux surfaces, il est donné par l'équation de Poisson Boltzman (Figure.I-7)²² :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{Ze\rho_0}{\epsilon_0\epsilon}\right)e^{-\frac{Ze\Psi}{k_B T}} \quad (\text{I} - 3)$$

Où Z est le nombre de valence des ions , ρ_0 la densité d'ions au point $x = 0$, $\epsilon_0\epsilon$ la permittivité du milieu, e la charge élémentaire, T la température du milieu et k_B la constante de Boltzmann.

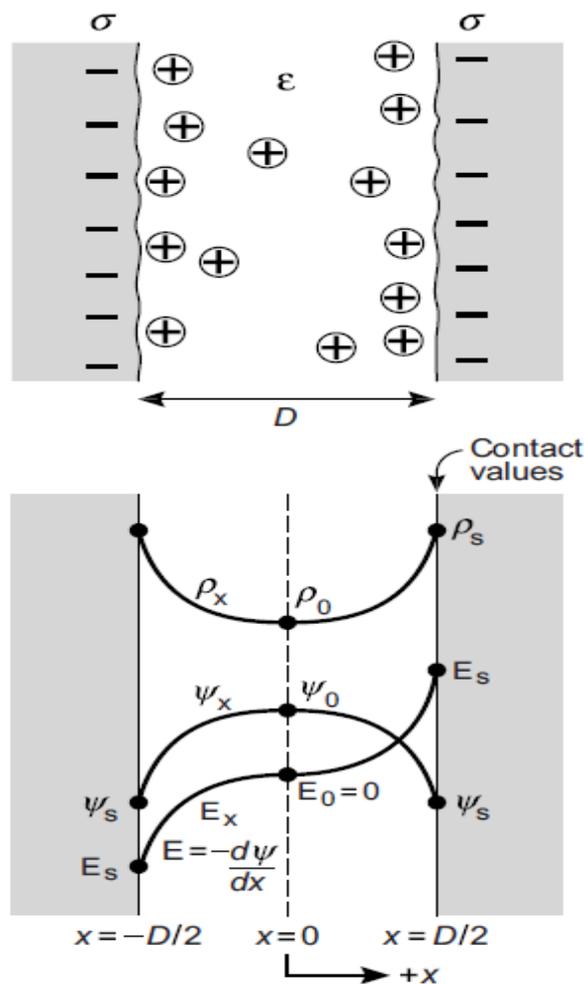


Figure.I-7 : Surfaces planes chargées négativement σ en surface. Les conditions aux limites sont exprimées dans le deuxième schéma [22].

En appliquant les conditions limites de la **Figure.I-7**²², la densité de contre-ions est définie par l'équation suivante :

$$\rho_s = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0\varepsilon k_B T} \quad (\text{I} - 4)$$

Où σ est la densité de charge de surface. L'équation (I-4) montre que la densité d'ions à la surface dépend seulement de la densité de charge σ et de la densité d'ions ρ_0 en $x = 0$. Le terme double couche est utilisé dans le cas où les contre-ions interagissant avec la surface sont situés seulement à quelques angströms de la surface. Le terme double couche diffuse est lui utilisé dans le cas où la densité de charge σ à une valeur faible et que la couche de contre-ions s'étend bien au-delà de quelques angströms. L'équation (I-4) représente une solution particulière de l'équation (I-3) lié aux conditions limites de la **Figure.I-7**²². Pour aller plus loin, il est nécessaire de résoudre l'équation (I-3). La solution générale de l'équation (I-3) est donnée par l'équation²² :

$$e^{\frac{Ze\Psi}{k_B T}} = 1 / \cos^2 Kx \quad (\text{I} - 5)$$

Avec K une constante telle que $K^2 = \frac{(Ze)^2 \rho_0}{2\varepsilon_0\varepsilon k_B T}$. Examinons maintenant la compétition entre les interactions de van der Waals et les interactions électrostatiques qui forment la base de la théorie DLVO.

1.3.3 Interactions électrostatiques de double couche

Dans le cas de l'interaction de double couche électrostatique, si on considère deux surfaces planes qui sont assimilables à la surface des feuillets d'argile alors leur énergie d'interaction par unité de surface est exprimée par l'équation suivante dans l'approximation de recouvrement faible des doubles couches :

$$W_{plane} = \left(\frac{64k_B T \rho_\infty \gamma^2}{\kappa} \right) e^{-\kappa D} \quad (\text{I} - 6)$$

Avec $\gamma = \tanh^2\left(\frac{Ze\Psi_0}{4k_B T}\right)$, ρ_∞ la concentration d'ions à $x = \infty$ et $\kappa = \left(\frac{\sum_i \rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$ la longueur de Debye. W_{plane} est en $J.m^{-2}$. L'énergie d'interaction par unité de surface de deux sphères est donnée par l'équation suivante :

$$W_{sphères} = \left(\frac{64k_B T R \rho_\infty \gamma^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa D} \quad (I-7)$$

L'énergie d'interaction électrostatique de ces deux types de géométrie décroît de manière exponentielle avec la longueur de Debye κ . Alors que l'énergie d'interaction de van der Waals donnée par l'équation (I-2) décroît en loi de puissance.

1.3.4 Théorie DLVO

La [Figure.I-8](#)²² illustre la compétition entre les forces électrostatiques et les forces de van der Waals qui existe entre deux surfaces planes ou deux colloïdes sphériques avec des ions de même valence séparés d'une distance D . Selon la concentration en ions dans la solution et la densité de charge de surface σ deux situations différentes existent :

- Lorsque σ est grand, il existe un pic de répulsion à longue portée qui représente une barrière d'énergie valant plusieurs fois le produit $k_B T$. Un minimum secondaire apparaît avant la barrière d'énergie pour des solutions plus concentrées en électrolytes. Lorsque les colloïdes sont au contact, c'est-à-dire très proches, le potentiel d'énergie est au minimum primaire. Cependant, la barrière d'énergie peut être trop grande pour être franchie par les colloïdes. Dans ce cas, ils restent au minimum secondaire où ils sont dispersés en solution.
- Lorsque σ diminue, la barrière d'énergie devient de plus en plus faible, les colloïdes commencent à s'agréger entre eux (coagulation ou floculation). À la valeur de la concentration de coagulation critique, le maximum de la barrière d'énergie vaut $W = 0$, la coagulation entre les colloïdes est rapide. Lorsque $\sigma \rightarrow 0$, la courbe se rapproche des interactions de van der Waals. Les particules s'attirent fortement quelle que soit la distance.

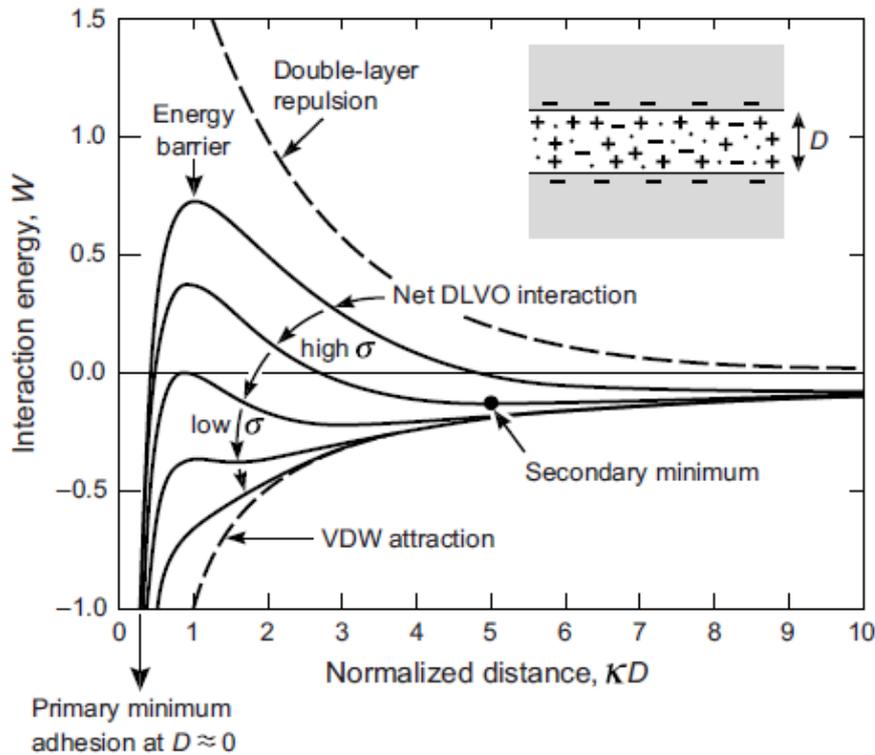


Figure.I-8 : Théorie DLVO. Le graphique représente l'évolution de l'énergie d'interaction W en fonction de la distance normalisée κD entre les deux surfaces planes chargées [22].

1.3.5 Limite de la théorie

Le modèle DLVO décrit les interactions au sein d'une suspension d'argile contenant des cations interfoliaires monovalents, car les interactions attractives supplémentaires ne sont pas prises en compte dans le cas de cations divalents. De plus, les feuillets de smectites possèdent une charge de surface négative, mais aussi des charges de bords dont le signe dépend du pH^{24,25}. Dans la théorie DLVO, la force ionique augmente lorsque le potentiel de surface diminue, or il a été montré par Missana et al en 2000²⁶ qu'il n'existe pas une évolution évidente de la chute du potentiel en fonction de la force ionique dans le cas de la montmorillonite. La théorie DLVO ne prend pas en compte l'existence d'autres forces répulsives qui peuvent exister entre deux colloïdes comme les forces d'hydratations²⁷ et repose sur l'interaction de colloïdes uniformément chargés en surface ce qui n'est pas le cas des feuillets d'argile.

1.4 Mode d'association des feuillets

L'état de dispersion des feuillets en suspension dépend de la force ionique et de la concentration en argile dans la suspension. Les smectites forment des suspensions stables sans ajout de sel. Les smectites à forte concentration possèdent une transition sol-gel qui dépend des interactions électrostatiques au sein de la suspension. La déstabilisation colloïdale peut apparaître par floculation ou sédimentation. Une suspension peut être floculée par ajout de sel pour augmenter la force ionique ou par ajout de polyélectrolytes qui vont venir s'absorber à la surface des agrégats²⁸. La **Figure.I-9** présente les différents modes d'association des feuillets définies par van Olphen²⁴. Les deux modes principaux d'association²⁹⁻³⁷ sont décrits dans la littérature. Ils dépendent du pH de la suspension et de la charge de surface des argiles :

- À faible force ionique et à pH inférieur à 6, les bords des feuillets sont chargés positivement. Le mode d'association privilégié est côté-face (**Figure.I-9a**). Une attraction électrostatique existe entre les bords chargés positivement et la face chargée négativement.
- La configuration face-face apparaît lorsque la charge de surface latérale est élevée (**Figure.I-9b**). L'apparition de cette configuration ne dépend pas du pH de la solution. Lorsque la force ionique est élevée, cette association est privilégiée, car l'aire entre les deux surfaces latérales est plus grande que celle des bords. Les répulsions électrostatiques sont négligeables et les interactions de van der Waals dominent.

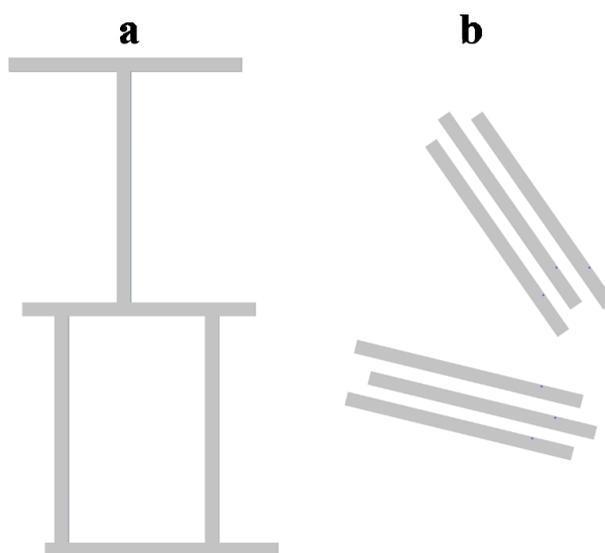


Figure.I-9 : Modes d'associations des feuillets de smectite en suspension. (a) Association côté-face. (b) Association face-face.

1.5 Transition de phase des argiles

Les argiles en suspension peuvent posséder des propriétés de cristaux liquides. Du fait de leur anisotropie les argiles ont la capacité de s'orienter de différentes façons au sein d'une suspension engendrant une transition de phase du premier ordre. On qualifie ces différents états de mésophases.

1.5.1 Mésophases

Les mésophases combinent les propriétés des liquides et des solides cristallisés. Ces états possèdent un ordre d'orientation et peuvent aussi avoir un ordre de position. Un feuillet d'argile peut avoir un ordre d'orientation individuel au sein d'une mésophase, les différentes mésophases possibles sont présentées dans la [Figure.I-10](#)⁹. Dans le cas des phases de type cristaux thermotropes, des transitions vont se succéder en fonction de la température. Les cristaux lyotropes connaissent eux des changements de phases liés à la fraction volumique de particules dans la suspension.

Onsager en 1949³⁸ a montré dans le cadre de la théorie de transition de phase l'origine de la transition liquide isotrope à liquide nématique ([Figure.I-10A et I-10B](#)) observée dans des systèmes colloïdaux de différentes formes : feuillets d'argile de bentonite, tiges du virus de la mosaïque de tabac et chaînes de polymères flexibles. Pour cette étude, Onsager a considéré la compétition entre l'entropie orientationnelle et l'entropie d'encombrement des interactions de volumes exclus pour des colloïdes en forme de tiges. Forsyth et al ³⁹ en 1978 ont étendu la théorie d'Onsager au cas de plaquettes d'argile et leur travail a été utilisé dans le cas des laponites par Mourchid et al., 1995⁴⁰. Veerman et al en 1992⁴¹ ont montré par simulation que la théorie de Lars Onsager est valable pour les plaquettes d'argile en forme de disque.

Dans le cas de l'étude de la transition isotrope-nématique sur des phyllosilicates, Langmuir⁴² a mis en évidence une séparation de phase biréfringente et isotrope sur de la bentonite. Cependant, les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles. Mais, depuis, d'autres scientifiques ont tenté d'observer la transition isotrope-nématique dans des smectites. Mourchid et al., 1995⁴⁰ ont combiné les techniques de stress osmotique, de rhéologie de SAXS, de TEM et de simulation numérique pour caractériser cette transition au sein de la laponite RD. Gabriel et al., 1996²⁵ n'ont pas observé de transition isotrope-nématique sur des gels de bentonite et

laponite B. Ils ont observé une transition directe de gel isotrope à gel nématique. En 2006, Michot et al.⁴³ ont observé une transition isotrope-nématique sur des smectites de type nontronite en forme de latte. En 2009 Michot et al.⁴⁴ ont montré que cette transition dépend de la taille de ces smectites. Paineau et al.¹⁷ ont observé plus tard cette transition pour la beidellite. Auparavant, Michot et al., 2004⁴⁵ n'ont pas observé cette transition dans le cas d'une troisième smectite qui est la montmorillonite.

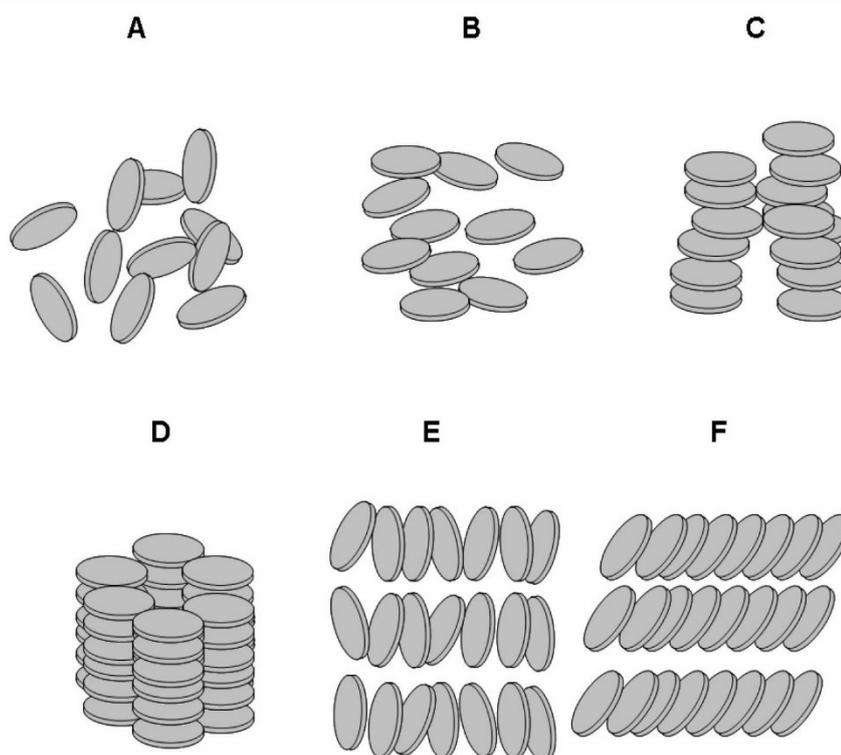


Figure.I-10 : Les différentes mésophases d'une suspension composée de disques d'argile. A : Liquide isotrope, phase cristal-liquide. B : Phase nématique. C : Phase colonnaire. D : Phase colonnaire hexagonale. E : Phase smectite (A). F : Phase smectite (C) [9].

1.5.2 Anisotropie d'assemblages de particules

De manière générale, l'orientation d'une particule est décrite par les angles (θ, φ) . Cependant, dans le cas d'un système nématique uniaxial l'angle φ est distribué de manière isotrope entre 0 et 2π . Sa contribution dans la statistique angulaire est égale à 1 ce qui implique que la fonction d'orientation de distribution totale dépend seulement de θ .

L'ordre d'orientation d'une particule est décrit par une fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$. Dans un angle solide $d\Omega$ orienté selon un angle θ , une fraction de particules est représentée par $f(\theta)d\Omega$. La **Figure.I-11**⁴⁶ montre l'évolution du profil de $f(\theta)$ en fonction de l'angle θ pour un système nématique ordonné. Elle montre que l'orientation en $[0, \pi]$ est identique ce qui implique :

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \quad (\text{I} - 8)$$

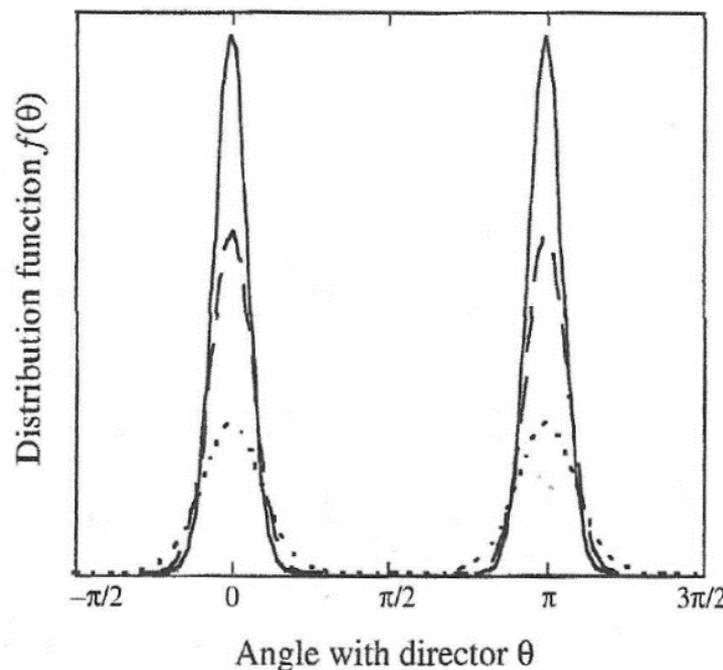


Figure.I-11 : Profil de la fonction de distribution $f(\theta)$ en fonction de l'angle θ pour un système nématique ordonné [45].

La fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ contient toutes les informations de l'ordre d'orientation d'une particule, à partir de cette fonction, le calcul d'un paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ sans unité permet de quantifier l'orientation des phases nématiques au sein d'une suspension :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\langle (3 \cos^2 \theta) - 1 \rangle}{2} \quad (\text{I} - 9)$$

Quand $\langle P_2 \rangle = 0$, les particules sont orientées de manière isotrope (**Figure.I-10A**) dans la suspension et pour $\langle P_2 \rangle = 1$, les particules sont parfaitement alignées dans la suspension (**Figure.I-10B**). Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ peut aussi avoir une valeur négative, dans le cas où $\theta = \frac{\pi}{2}$, le paramètre d'ordre vaut $\langle P_2 \rangle = -\frac{1}{2}$. Il varie donc de $-\frac{1}{2}$ à 1, mais a une limite pour un angle $\theta = \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$, à cette valeur le paramètre d'ordre est nul. Il s'agit là de la limite de l'utilisation du paramètre $\langle P_2 \rangle$ pour caractériser l'orientation des phases nématiques.

Dans le cas des interactions de cœurs durs, Onsager en 1949³⁸ a montré que la transition de phase isotrope-nématique apparaît lorsque les particules s'alignent pour minimiser la contribution de volumes exclus. La prise en compte plus tard, des interactions de van der Waals et des interactions de doubles couches, modifie l'apparition de la transition isotrope-nématique⁴⁷⁻⁵⁰. L'entropie rotationnelle du passage d'un état isotrope à un état ordonné est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta S_{orient} = -k_B \int f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] d\Omega \quad (\text{I} - 10)$$

La théorie de Maier-Saupe est une théorie de champ moyen qui permet de décrire l'énergie d'une particule en fonction de $f(\theta)$, $\langle P_2 \rangle$ et u qui représente la force d'interaction entre deux particules voisines. Cette théorie ne prend pas en compte la contribution de volumes exclus. L'énergie libre d'interaction entre particules est définie à partir de l'entropie rotationnelle comme une fonction quadratique du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$:

$$\Delta F = -\frac{u\langle P_2 \rangle^2}{2} + k_B T \int f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] d\Omega \quad (\text{I} - 11)$$

La fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ la plus probable est celle qui minimise l'énergie libre, elle est définie comme :

$$f(\theta) = e^{3\lambda \cos^2 \theta} \quad (\text{I} - 12)$$

Avec λ un multiplicateur de Lagrange qui permet de fixer la valeur de $\langle P_2 \rangle$. Dans le cas de la transition nématique-isotrope⁴⁶, il existe un saut discontinu du paramètre d'ordre à $S_{crit} = 0.44$. C'est à cette valeur qu'apparaît la transition de premier ordre isotrope-nématique par la théorie de Maier Saupe (**Figure.I-12**)⁴⁶.

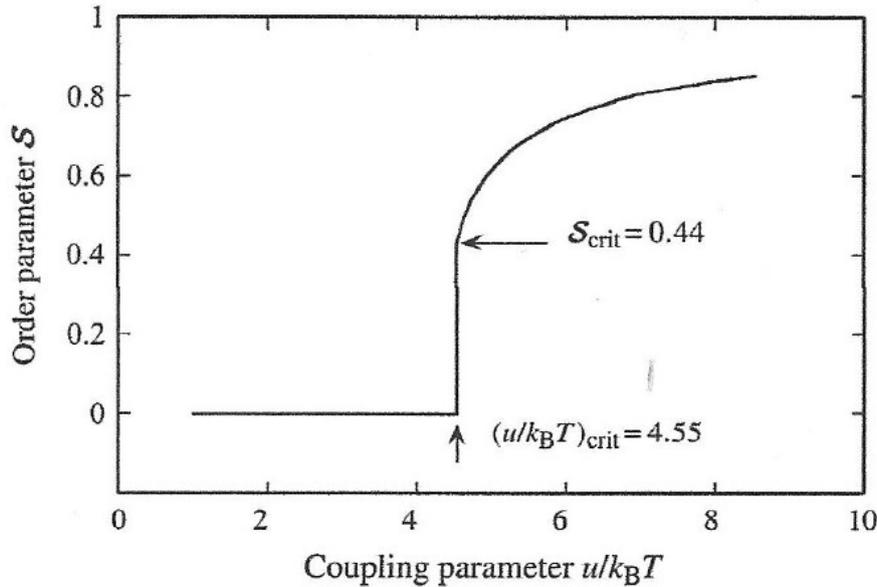


Figure.I-12 : Évolution du paramètre d'ordre d'orientation en fonction du paramètre de couplage $\frac{u}{k_B T}$. La transition isotrope-nématique apparaît à la valeur $S_{crit} = 0.44$ [45].

1.5.3 Anisotropie des argiles

L'ordre d'orientation des feuillets d'argile est étudié dans différents domaines. L'orientation des feuillets d'argile influe sur la morphologie des pores d'un matériau argileux et sur l'apparition de phase nématique en suspension. Dans le cadre de l'étude de la structure de sols, l'orientation des phases argileuses a un impact sur la formation des croûtes de battances qui affectent la stabilité des sols. De plus, l'orientation des phases argileuses est affectée par la présence d'autres types de particules présentes dans les sols⁵¹ (quartz, phytolithes). Considérons l'orientation d'un feuillet d'argile assimilé à un disque. Il est possible de déterminer l'orientation de ce disque dans un plan ($Oxyz$) par ces coordonnées sphériques (z', θ, φ) en utilisant la fonction d'orientation $f(\theta)$ (Figure.I-13)⁵². Les feuillets d'argile sont des matériaux isotropes transverses avec z comme seul axe de symétrie, l'orientation d'un disque dépend seulement de sa coordonnée θ . La fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ a les propriétés suivantes :

$$f(\theta) \geq 0 \quad (\text{I} - 13)$$

$$\int_0^\pi f(\theta) \sin\theta d\theta = 1 \quad (\text{I} - 14)$$

La fonction $f(\theta)$ est positive, normalisée à 1 et l'orientation du disque est identique en $[0, \pi]$ ce qui est montré par l'équation (I-8).

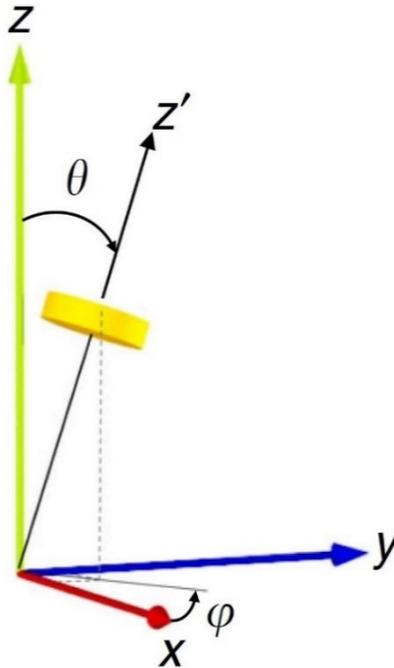


Figure.I-13 : Orientation d'un disque d'argile dans le repère sphérique (z', θ, φ) . L'orientation du disque dépend seulement de la coordonnée θ [51].

En 2019, Dabat et al⁵² ont généralisé l'utilisation de la fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ de Bos et Kleijn 1995⁵³ dans le cas des phases argileuses orientées. Ils ont étudié différents types d'argile, sous forme de croûtes de sols, de roches et de schistes argileux. La fonction de distribution qu'ils ont développée se base sur la minimisation de l'entropie maximale. Elle est développée à partir des séries de polynômes de Legendre :

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos\theta) \rangle P_l(\cos\theta) \quad (\text{I} - 15)$$

En développant ces séries de polynômes pour $l = 2, 4, 6$, les polynômes $P_l(\cos\theta)$ obtenus sont données par les équations suivantes :

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{I} - 16)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (\text{I} - 17)$$

$$P_6(\cos\theta) = \frac{1}{16} (213 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \quad (\text{I} - 18)$$

À partir des développements des séries de polynômes de Legendre, il est possible de calculer différents paramètres d'ordre tels que :

$$\langle P_l \rangle = \int_0^\pi P_l(\cos\theta) f(\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{I} - 19)$$

L'équation (I-16) permet de calculer le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en utilisant l'équation (I-19) :

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{I} - 20)$$

$\langle P_2 \rangle$ correspond au paramètre d'ordre des phases nématiques défini dans l'équation (I-9).

Dabat et al⁵² ont montré les limites de l'utilisation de modèles de fonction de distribution comme celui de Maier-Saupe pour déterminer l'orientation de phase argileuse. Ils ont comparé l'évolution théorique et l'évolution expérimentale des paramètres d'ordre $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ de différents échantillons argileux. Les modèles de fonctions de distribution ne permettent pas de décrire l'évolution complète de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ de différents échantillons argileux, en particulier dans la zone $0.4 < \langle P_2 \rangle < 0.9$ (Figure.I-14)⁵². La nouvelle fonction d'orientation développée par Dabat et al 2019⁵² présente un bon accord entre l'évolution théorique et l'évolution expérimentale de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ (Figure.I-15)⁵².

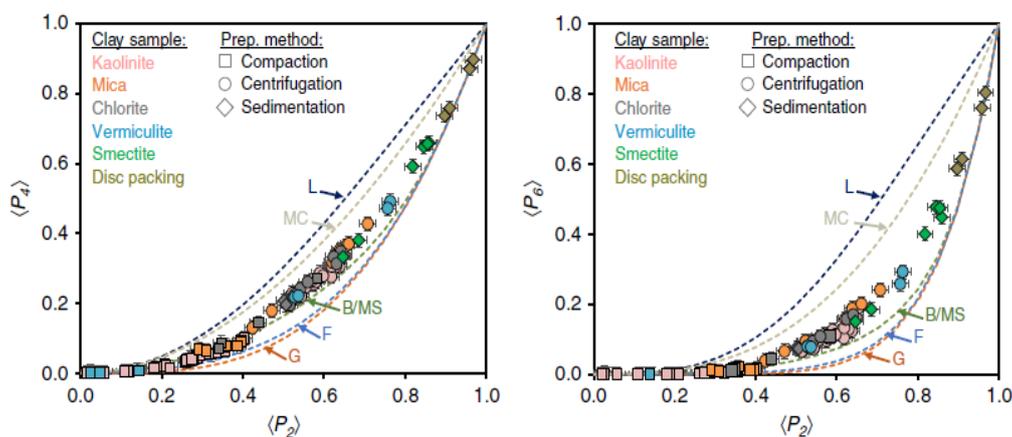


Figure.I-14 : Évolution de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour des échantillons argileux obtenus par différentes méthodes de préparation. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques obtenues par différents modèles de fonction de distribution $f(\theta)$: Gaussien (G), Lorentzienne (L), Fisher (F), Bingham/Maier-Saupe (B/MS) et « mechanical compaction » (MC) [51].

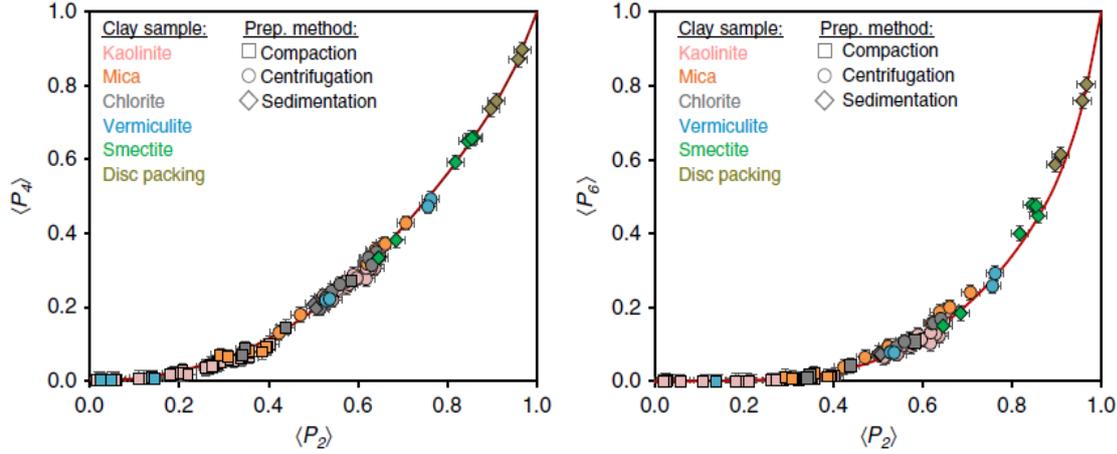


Figure.I-15 : Évolution de $\langle P_6 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ et de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour des échantillons argileux obtenus par différentes méthodes de préparation. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques obtenues par la nouvelle fonction d'orientation de distribution $f(\theta)$ utilisée par Dabat et al 2019 [51].

La nouvelle fonction d'orientation est décrite par l'équation suivante :

$$f_{CM}(\theta) = k_{CM}(\lambda_2) \exp[\lambda_2 P_2(\cos\theta) + 0.005(\lambda_2)^5 P_4(\cos\theta)] \quad (\text{I} - 21)$$

Avec k_{CM} la constante de normalisation satisfaisant l'équation (I-14), λ_2 est un multiplicateur de Lagrange contrôlant l'extension de $f_{CM}(\theta)$, $P_2(\cos\theta)$ est donnée par l'équation (I-16) et $P_4(\cos\theta)$ par l'équation (I-17).

L'orientation des feuillets d'argile est ainsi quantifiable à partir du calcul du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ de manière expérimentale en utilisant l'équation (I-20) ou bien en ajustant le profil expérimental $f(\theta)$ avec le modèle décrit dans l'équation (I-21). L'orientation d'une phase argileuse peut être mesurée à l'échelle des feuillets à partir d'expériences de XRD^{52,54} ou de mesures en SAXS/WAXS.

1.6 Films autoportés d'argile

Les films autoportés d'argile formés à partir des suspensions ont des intérêts dans différents domaines grâce à leurs propriétés de : barrière au gaz, résistance à la chaleur et résistance mécanique. Les argiles sont aussi utilisées pour la formation de nacre^{55,56}. Hauser et Le Beau⁵⁷ en 1938 se sont intéressés à la gélification et formation de films autoportés à partir de colloïdes de montmorillonite. Il existe différentes méthodes de formation de ces films autoportés^{56,58,59} : évaporation de solvant, spin coating, dip-coating et déposition par électrophorèse entre autres. La nature des cations de l'espace interfoliaire a un impact sur la formation et les propriétés des films autoportés d'argile^{7,58-62}. La structure des films autoportés d'argile est caractérisée dans la littérature par la technique de XRD^{56,58} (X-ray Diffraction), la technique d'imagerie MEB^{7,58,61,63}, mais aussi par AFM (Atomic Force Microscope)⁶⁰. Les propriétés mécaniques^{7,55,60,61} de ces films autoportés sont aussi étudiées de manière extensive dans la littérature.

1.6.1 Résistance mécanique des films autoportés d'argile

La résistance mécanique en traction et en fluage des phases argileuses à son intérêt pour les pédologues dans la formation des croûtes de battance dans les sols. Ce type d'étude sur des matériaux argileux est très peu fourni dans la littérature. Carrier et al⁶¹ en 2016 ont fait l'étude de la résistance sous traction et sous fluage de films autoportés de montmorillonite de plusieurs micromètres d'épaisseur et formés par évaporation passive. Ils ont utilisé dans leurs expériences, trois types de films dont la composition en cations interfoliaires varie : les films (raw-Swy-2) contiennent des cations Na^+ et Ca^{2+} , les films (Na^+ -Swy-2) contiennent seulement des cations Na^+ et les films (Ca^{2+} -Swy-2) seulement des cations de Ca^{2+} . La **Figure.I-16**^{7,61} montre des images MEB de l'observation sur la tranche des trois films. Par des mesures en XRD, ils ont calculé le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ des trois films qui varient entre 0.66 et 0.79. Le film (Ca^{2+} -Swy-2) contenant seulement des cations interfoliaires de Ca^{2+} est le mieux orienté. Par des mesures de résistance en traction et fluage à différentes humidités relatives, Carrier et al., 2016⁶¹ ont montré que l'élasticité des films dépend de la nature du cation interfoliaire et de l'humidité relative. La force cohésive entre les feuillets dépend de la nature du cation, Carrier⁷ a montré par des simulations que les cations de Ca^{2+} ont une meilleure cohésion par rapport aux cations de Na^+ . De plus Wang et al⁶⁴ en 2001, ont travaillé sur des

matériaux époxy argileux, leurs résultats montrent que l'élasticité dépend des cations interfoliaires. Leurs matériaux contenant Ca^{2+} sont plus résistants que ceux à base de Na^+ cependant, ils ne contrôlaient pas l'humidité relative lors des mesures.

a) raw-SWy-2

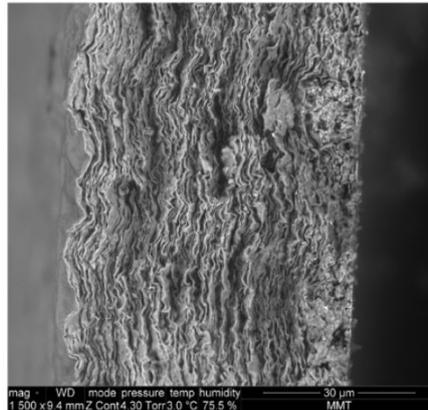
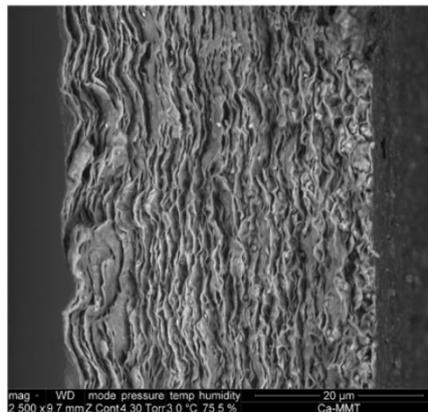
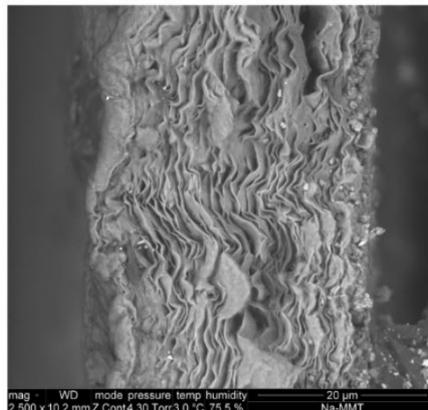
b) Ca^{2+} -SWy-2c) Na^+ -SWy-2

Figure.I-16 : Images MEB des trois différents films de montmorillonite. (a) Cations interfoliaire : Na^+ et Ca^{2+} . (b) Cation interfoliaire : Ca^{2+} . (c) Cation interfoliaire : Na^+ [60].

1.7 Mélange colloïdal de plaquettes et de sphères

1.7.1 Intérêt

Les mélanges en suspension de colloïdes sphériques et de plaquettes sont utilisés dans différents domaines. Dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, pour l'extraction d'hydrocarbures et dans les peintures. Le mélange de colloïdes sphériques et plaquettaires induit des changements sur les propriétés physiques et structurales de la suspension. Dans les peintures, le mélange optimise l'espace entre les pigments sphériques augmentant l'opacité de la peinture. La charge de surface a un impact sur l'attraction ou la répulsion entre les deux colloïdes⁶⁵⁻⁶⁹. Cependant, un autre phénomène rentre en jeu dans ce type de mélange qui est dû à l'asymétrie de forme des deux colloïdes et leur différence de taille, il s'agit de l'effet de déplétion. Elle prend son origine des interactions de volume exclu. Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt d'un tel mélange colloïdal est de constituer un modèle de sol simple.

Dans un mélange contenant deux types de colloïdes où le premier est plus grand en taille, le second agit alors comme agent de déplétion. Il peut influencer sur la sédimentation des grands colloïdes, les propriétés rhéologiques des gels formés, la transition sol-gel et la séparation de phases entre colloïdes. Les deux paramètres à considérer pour l'étude de mélange sphère-plaquette sont : le rapport $\frac{D}{\xi}$, du diamètre D d'une plaquette sur le diamètre d'une sphère ξ et le rapport $\frac{D}{L}$ du diamètre d'une plaquette D sur son épaisseur L .

1.7.2 Effet de déplétion

Le potentiel de déplétion entre deux sphères contenues dans une suspension sphère-disque a été calculée en utilisant l'approximation de Derjaguin par Oversteegen et Lekkerkerker⁷⁰ en 2003. Dans leur modèle, les disques ont une plus petite taille que les sphères et jouent le rôle d'agent de déplétion. L'approximation de Derjaguin est valable dans le domaine où les sphères sont beaucoup plus grandes que les disques : $D \ll \xi$ pour des disques infiniment fins. Elle exprime la force d'interaction qui existe entre deux disques. Oversteegen et Lekkerkerker⁷⁰ ont considéré le potentiel de déplétion des disques entre deux sphères vues comme deux murs planaires (car $D \ll \xi$) :

$$W_{disques}(h) = \frac{1}{2} \pi \xi \int_h^\infty w(h') dh' \quad (\text{I} - 22)$$

Avec $w(h')$ l'énergie d'interaction par unité de surface des disques confinés entre deux sphères et h la distance entre deux sphères. Le disque ne peut pas avoir toutes les configurations possibles proches du mur. En particulier, lorsque la distance entre le mur et le disque est inférieure à $\frac{D}{2}$, c'est ici, qu'est définie la zone de déplétion. La **Figure.I-17**⁷⁰ montre la zone de déplétion des deux sphères (A et B) hachurée en gris, elle est définie ici pour $h = \frac{D}{2}$.

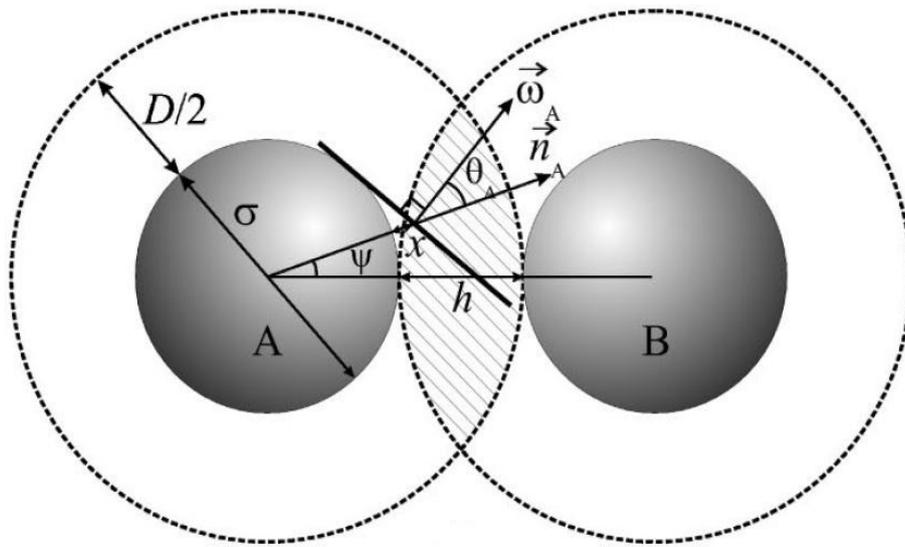


Figure.I-17 : Zone de déplétion entre deux sphères (A et B). Les sphères sont à une distance $h = \frac{D}{2}$ et leur diamètre est $\xi = \sigma$. La densité et le nombre de conformations des disques sont affectés à cette distance entre les sphères [69].

Harnau et Dietrich⁷¹ en 2004 ont trouvé des résultats complémentaires pour le même type de système. Dans leur étude, ils ont comparé les résultats obtenus par approximation de Derjaguin et les résultats obtenus par une fonction de densité théorique. Ils ont en plus regardé l'impact du ratio $\frac{D}{\xi}$ sur le potentiel de déplétion. En augmentant la valeur de ce ratio, le minimum primaire devient plus faible et la position de la barrière de répulsion se rapproche à des valeurs de h de plus en plus grandes.

1.8 Caractérisation de structure

1.8.1 Techniques de caractérisation

La structure de colloïdes en suspension ou sous forme de film autoporté peut être caractérisée par différentes méthodes. Les principales techniques se basent sur l'interaction entre la matière et : les rayons X, les neutrons ou les électrons. Les techniques de caractérisation de structure se divisent en deux parties : l'observation dans l'espace réciproque par diffusion aux petits angles de rayons X/neutrons par les techniques de SAXS (Small Angle X-ray Scattering) ou SANS (Small Angle Neutron Scattering). L'observation dans l'espace direct par microscopie à rayons X par la technique de TXM (Tomography X-ray Microscopy) et par la microscopie à électron par le TEM (Transmission Electron Microscopy) et le MEB (Microscopie Électronique à Balayage).

1.8.2 Caractérisation par le SAXS

L'utilisation du SAXS pour les matériaux argileux permet de remonter à différentes grandeurs relatives du système dans l'espace réciproque. Les argiles étant un matériau multi-échelle, le SAXS donne des informations de structure à différentes échelles.

Dans le cas de suspensions, Paineau et al 2011⁸ se sont intéressés à la structure et aux interactions électrostatiques au sein de gels de montmorillonite et de gels de beidellite. Ils ont caractérisé leur échantillon en SAXS en variant la taille des feuillets, la fraction volumique Φ en solution et la force ionique I . La [Figure.I-18](#)⁸ montre les images 2D SAXS où l'anisotropie des argiles est observable par la forme allongée du signal. L'anisotropie est affectée par l'augmentation de la fraction volumique et la taille des feuillets. En mesure SAXS, il est possible d'accéder à la corrélation des positions de feuillets d'argile à petite distance qui permet de déterminer la distance interparticulaire \bar{D}_{exp} à partir du maximum q_{max} du pic d'intensité $I(q)$, tel que :

$$\bar{D}_{exp} \sim \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (\text{I} - 23)$$

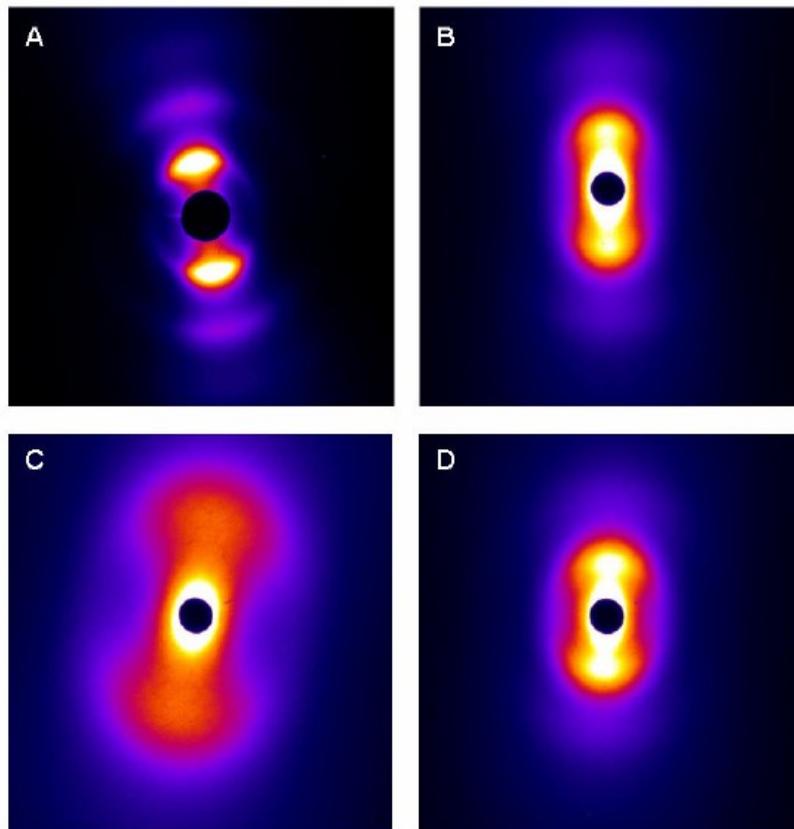


Figure.I-18 : Images 2D SAXS dans l'espace réciproque, pour des gels d'argile à une force ionique de 10^{-4} M/L. La taille 1 est la plus grande et la taille 3 la plus petite. A : Beidellite (SBId-1) Taille 3 $\Phi = 1.99\%$, B : Montmorillonite (SAz-1) Taille 2 $\Phi = 1.64\%$. C : Montmorillonite (SWy-2) Taille 3 $\Phi = 4.05\%$. D : Beidellite (Milos) Taille 2 $\Phi = 1.88\%$ [8].

Le SAXS a aussi été utilisé pour l'étude de la transition isotrope-nématique qui existe au sein des suspensions d'argile^{17,43}. Landman et al., 2014⁶⁷ ont utilisé la technique de SAXS pour caractériser l'impact de l'ajout de sphères de silice à des suspensions de beidellite. La transition isotrope-nématique intervient à des concentrations plus grandes que la suspension sans sphères à cause de l'ajout des sphères et une séparation de phase a été observée à certaines concentrations. La distance interfeuille devient plus faible par ajout de sphères. Landman et al⁶⁷ expliquent que les mécanismes expliquant ces changements se situent à l'échelle microscopique où les forces de répulsions et de déplétions sont présentes. Cependant, ces aspects sont peu compris pour le moment et les études possibles sur ces types de systèmes sont nombreuses et diverses.

1.8.3 Caractérisation par le SANS

Dans le cas de suspensions contenant un mélange sphère-plaquette, le SANS permet d'observer le signal de seulement l'un des deux composants colloïdaux, grâce à la différence de densité de longueur de diffusion qui existe entre les deux éléments. Doshi et al., 2011⁶⁵ ont étudié un système de plaquettes gibbsites de 203 nm de longueur et 5 nm d'épaisseur mélangées avec des sphères de silice recouvertes d'alumine de 30 nm de diamètre. Les silices ont le rôle d'agent de déplétion. Doshi et al., 2011⁶⁵ ont caractérisé ce système en SANS et ils ont aussi fait une étude extensive des corrélations croisées sphère-plaquette à partir des fonctions de corrélation de paires des différents éléments et en couplant les résultats de simulations et de SANS. La fonction de corrélation d'une paire de sphères en présence de plaquettes est définie par l'équation :

$$g_{oo}^p(r) \sim \frac{\alpha - \rho_p \nu_{p8}}{(\beta - \rho_p \nu_{p0})^2} \quad (\text{I} - 24)$$

Avec α la probabilité d'avoir la paire de sphères à une distance r , β est la probabilité d'insérer une sphère dans la suspension, ρ_p est la densité en nombre de sphères, ν_{p8} le volume exclu entre deux sphères en présence d'une plaquette et ν_{p0} le volume exclu entre une sphère et une plaquette. Dans la limite où $\rho_p \rightarrow 0$:

$$g_{oo}^p(r) \sim g_{oo}^o(r) [1 - \rho_p (\nu_{p8}(r) - 2\nu_{p0})] = g_{oo}^o(r) [1 - \rho_p \Delta\nu(r)] \quad (\text{I} - 25)$$

Où g_{oo}^o est la fonction de corrélation de deux sphères sans plaquettes et $\Delta\nu(r)$ représente le volume exclu d'une plaquette à une paire de sphères séparée de r . Le facteur de structure $\Delta S_{oo}^{p0}(Q)$ est défini comme la différence entre le facteur de structure avec les plaquettes et le facteur de structure sans plaquettes :

$$\Delta S_{oo}^{p0}(Q) \sim - \frac{96}{Q\pi d^3 D^2 L} \Phi_o \Phi_p \int_d^{D+d} r dr \Delta\nu(r) \sin(Qr) \quad (\text{I} - 26)$$

Avec Q le vecteur de diffusion, d le diamètre d'une sphère, D le diamètre d'une plaquette, L est l'épaisseur d'une plaquette, Φ_o est la fraction volumique de plaquettes et Φ_p est la fraction volumique de sphères. Pour aller plus loin, Doshi et al., 2011⁶⁵ expliquent l'intérêt de trouver une expression pour $\Delta\nu(r)$ pour ce type de système. Ils utilisent dans leur publication un résultat numérique pour $\Delta\nu(r)$ obtenu à partir du critère de chevauchement entre une sphère et un disque où les disques sont représentés par des petits cylindres. En comparant les résultats des expériences SANS et les résultats numériques ils n'obtiennent pas un bon accord entre les

courbes. Ils attribuent cette différence à la polydispersité et la sédimentation présente dans leurs échantillons, mais aussi à la présence d'interactions faibles entre particules. Dans cette étude, l'ajout de sphères permet une séparation de phase même à des faibles valeurs de concentrations dans les résultats expérimentaux et théoriques.

1.8.4 Caractérisation par microscopie à rayons X

Les échantillons de roches argileuses sont caractérisables en observation directe par microtomographie X, à une échelle de l'ordre du micromètre. Rozenbaum et al., 2012⁷² ont étudié avec cette technique des assemblages d'argiles et de grains de silts de tailles diverses. L'observation par microtomographie a pour but de comprendre et distinguer l'assemblage des deux phases et d'analyser le réseau poreux ainsi que l'orientation des phases argileuses. Les échantillons étudiés par Rozenbaum et al., 2012⁷² ont été préparés selon le protocole de Attou et al., 1998⁷³. Dans le cadre de la tomographie pour reconstruire le volume du cylindre, la méthode de « back-projection filter » a été utilisée et un algorithme développé par le Trong et al 2008⁷⁴ leur ont permis de segmenter les reconstructions 3D. La [Figure.I-19](#)⁷² représente les visualisations 3D de la phase solide et de la phase poreuse de l'échantillon cylindrique. En utilisant la technique de microtomographie X, Rozenbaum et al., 2012⁷² ont montré qu'il est possible de visualiser et de quantifier les phases vides et solides de ce type d'échantillon. La phase de solide de silt est isotrope et l'analyse de la phase vide résultant de l'assemblage d'argile + silt est interconnecté à l'état sec. Ces résultats de microtomographie X permettent de faire le lien avec l'étude de la diffusion de l'eau au sein de la phase vide. C'est une méthode qui permet de coupler la structure et la diffusion de l'eau dans ce type de matériau.

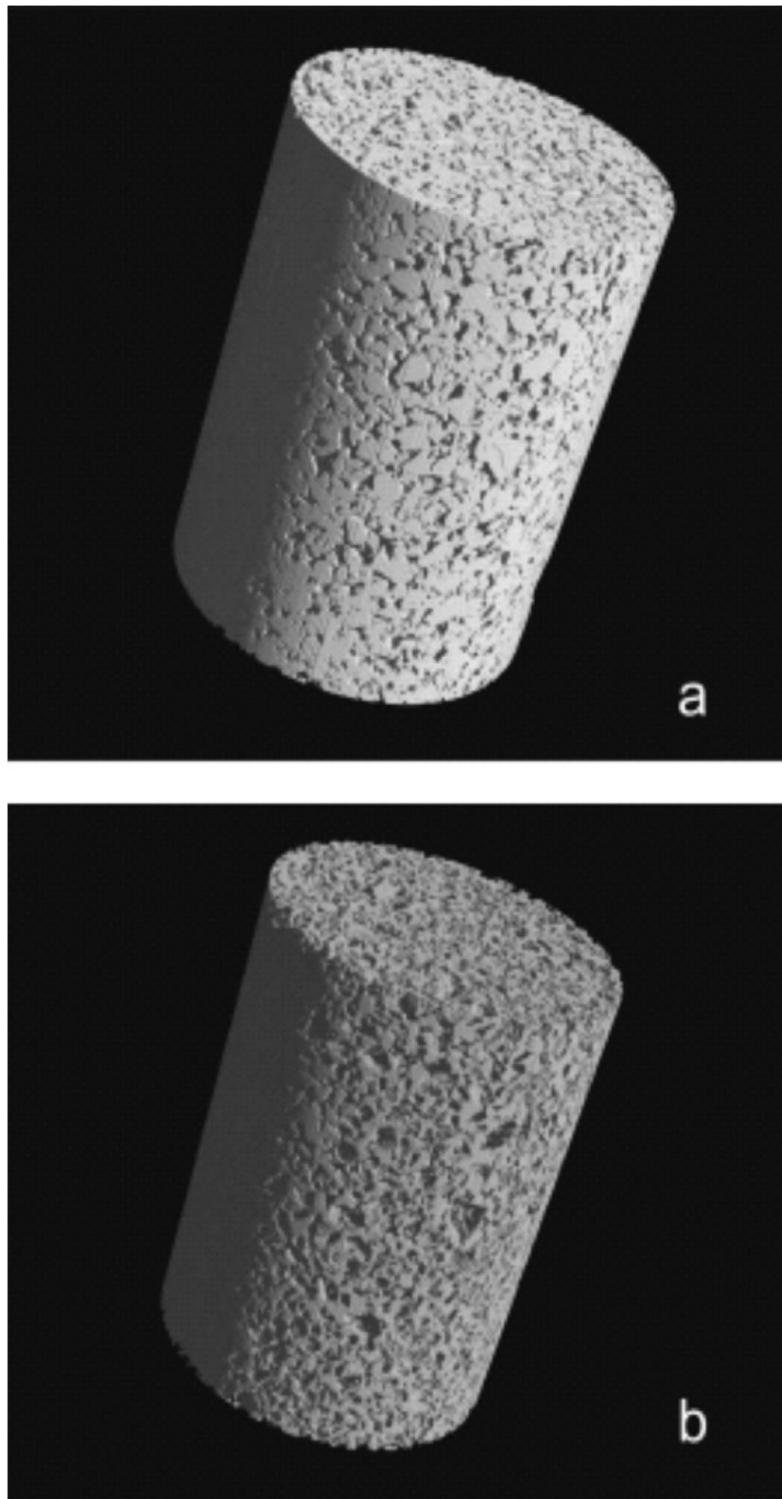


Figure.I-19 : Échantillon cylindrique d'argile et grains de silts. Visualisation 3D du volume reconstruit (rayon = 420 pixels, hauteur = 1024 pixels), rayon du cylindre = 294 μm et longueur du cylindre = 717 μm . (a) Visualisation de la phase solide. (b) : Visualisation de la phase poreuse [72].

1.8.5 Caractérisation par microscopie électronique à transmission

L'imagerie dans l'espace direct par TEM permet l'observation d'échantillons à de très petites échelles : de l'angström à la centaine de nanomètres. Hilhorst et al, 2014⁷⁵ ont étudié l'impact du pH sur les interactions de mélanges contenant des feuillets de montmorillonite et des sphères de silice anionique par caractérisation en cryo-TEM. Ils ont utilisé trois suspensions différentes pour les observations en cryo-TEM :

- (i) Une suspension à pH 5 et force ionique de $10^{-3} M$
- (ii) Une suspension à pH 9 et force ionique de $10^{-3} M$
- (iii) Une suspension à pH 7 et force ionique de $10^{-4} M$

La montmorillonite utilisée dans cette étude est la Wyoming SWy-2, elle a la capacité de former des gels à faible fraction volumique⁴⁵. L'ajout de silice anionique avec les feuillets de montmorillonite change les propriétés rhéologiques des gels. La **Figure.I-20**⁷⁵ présente les images de cryo-TEM de la suspension (iii) sans sphères (**Figure.I-20a et I-20b**) et avec des sphères (**Figure.I-20c et I-20d**). Dans la **Figure.I-20a et I-20b** des empilements de feuillets sont visibles ainsi que des feuillets orientés de manière isotrope. Une micro séparation de phase apparaît par l'ajout de sphères (**Figure.I-20c et I-20d**). Les silices sont dispersées de manière homogène, mais n'ont pas de contact avec les argiles. Hilhorst et al., 2014⁷⁵ émettent l'hypothèse que cette micro séparation de phase est engendrée par l'interaction de déplétion entre les feuillets et sphères.

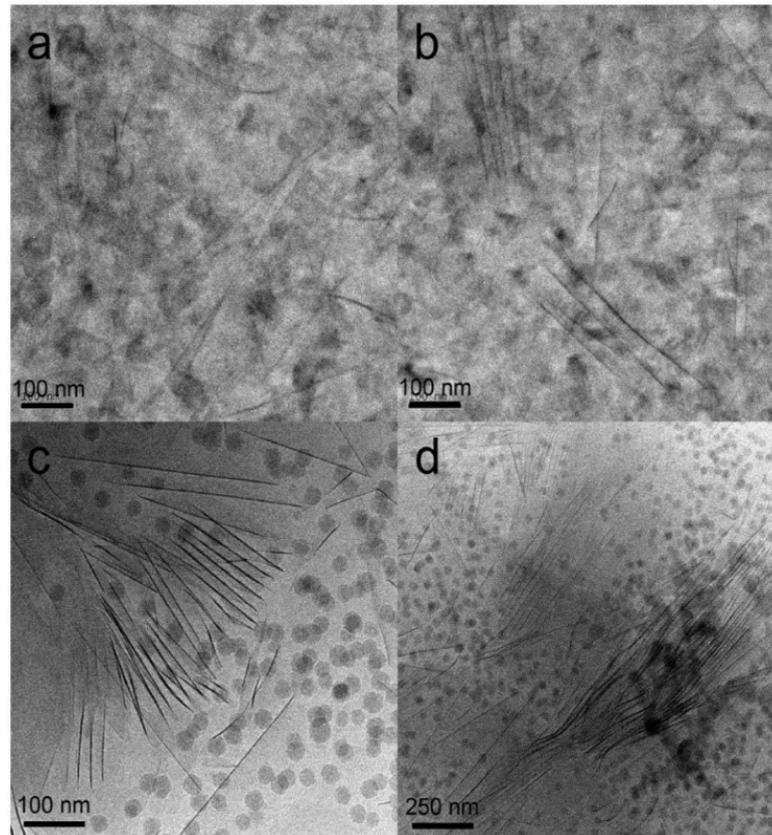


Figure.I-20 : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphères de silice anionique à pH 7 et $I = 10^{-4}M$. (a) et (b) Feuilletes de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuilletes de montmorillonite avec des sphères. Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75].

La **Figure.I-21**⁷⁵ montre les images de la suspension (i) à pH 5. Les images sans sphères (**Figure.I-21a et I-21b**) sont similaires à celles de la suspension (iii) sans sphères (**Figure.I-20a et I-20b**). Les sphères de silices anioniques rajoutées (**Figure.I-21c et I-21d**) sont proches des bords des feuilletes de montmorillonite (indiquées par les flèches noires). Cette attraction peut être causée par la charge positive des bords de feuilletes à pH 5.

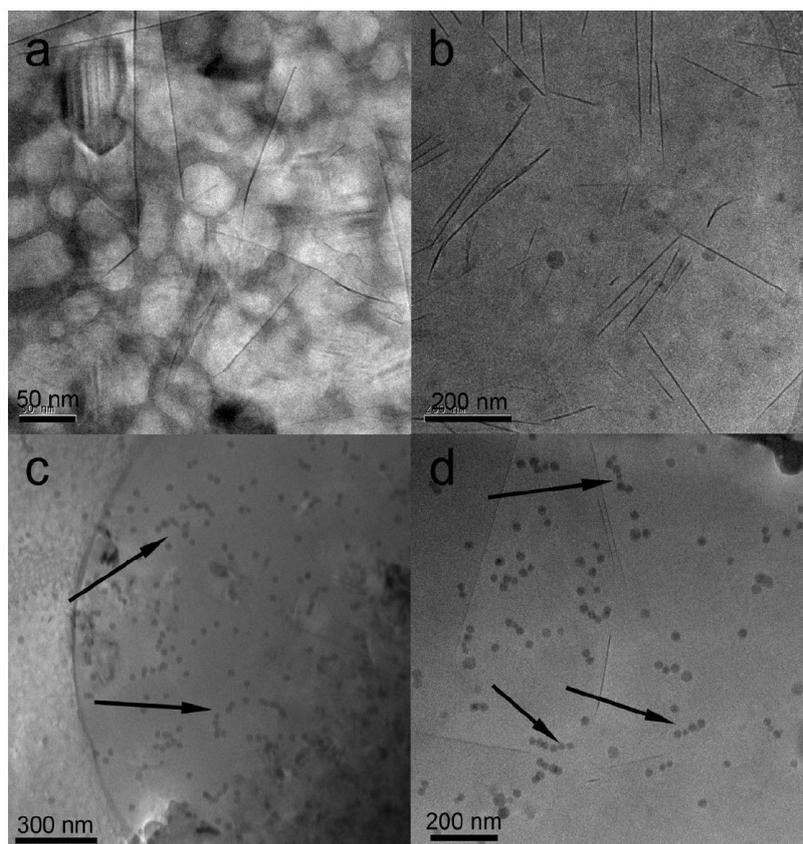


Figure.I-21 : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphères de silice anionique à pH 5 et $I = 10^{-3}M$. (a) et (b) Feuillettes de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuillettes de montmorillonite avec des sphères Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75].

La **Figure.I-22**⁷⁵ présente les images de la dernière suspension (ii) à pH 9. Les images des feuillettes de montmorillonite sans les sphères montrent que les arrangements entre particules sont dominés par les répulsions électrostatiques entre feuillettes (**Figure.I-22a et I-22b**). Les feuillettes entourent les poches d'eau présentes dans l'échantillon. Les sphères ajoutées se placent dans les espaces entre feuillettes (**Figure.I-22c et I-22d**).

L'utilisation de l'imagerie TEM dans ce type d'étude fournit une observation directe des objets nanométriques. Il est alors possible d'observer l'impact sur la structure de différents paramètres tels que le pH, la concentration et la force ionique. Le TEM est aussi utilisé dans différentes publications pour caractériser la taille des feuillettes d'argile, de plaquette de gibbsite et des sphères de silice^{8,65,69,76}.

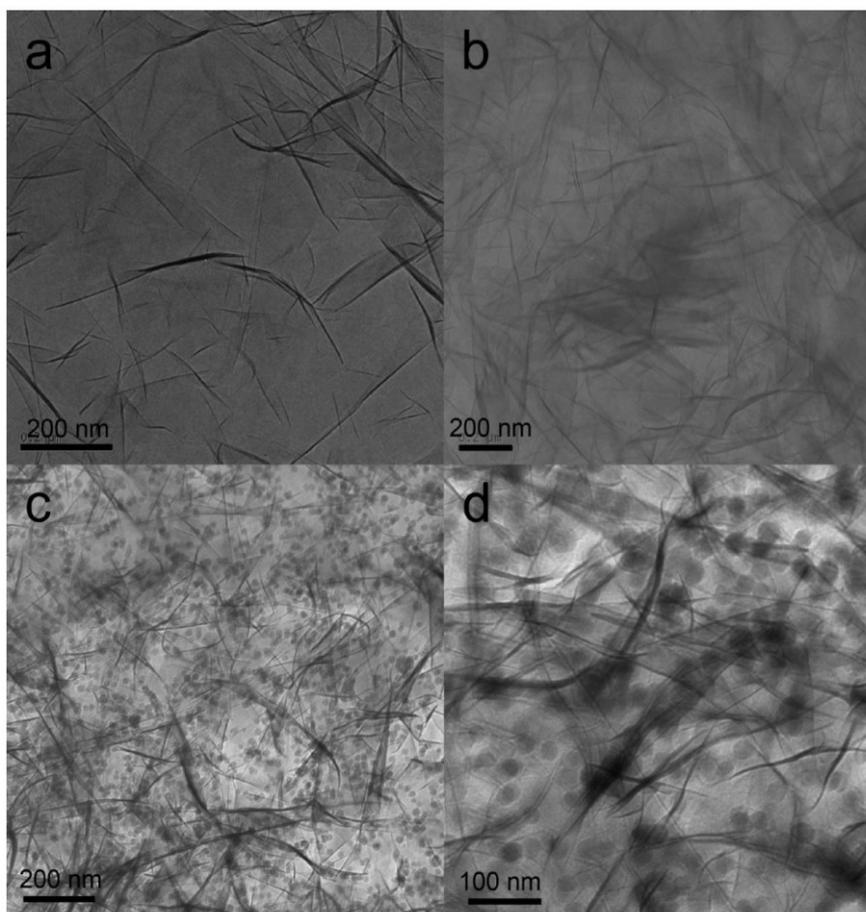


Figure.I-22 : Images cryo-TEM de la suspension de montmorillonite + sphère de silice anionique à pH 9 et $I = 10^{-3}M$. (a) et (b) Feuilles de montmorillonite sans sphères. Concentration de la suspension de montmorillonite ~ 1 wt %. (c) et (d) Feuilles de montmorillonite avec des sphères. Ratio en masse silice/montmorillonite : 0.5 [75].

1.9 Transport moléculaire de l'eau

1.9.1 Techniques de caractérisation

L'étude de la diffusion de l'eau au sein de matériaux argileux est effectuée en utilisant différentes techniques de RMN pour la diffusion aux temps moyens et aux temps longs. Pour l'aspect dynamique local proche des interfaces, la diffusion de neutrons est utilisée. Ces différentes techniques ont été couplées pour effectuer une étude multi-échelle du transport de l'eau dans les matériaux argileux^{77,78}. Pour les suspensions argileuses et les dépôts argileux, les techniques de RMN utilisées sont la relaxométrie RMN, la RMN à bas champ et la RMN à gradient de champs pulsé. Les techniques de diffusion de neutrons utilisés sont l'INS (Inelastic

Neutron Scattering), la technique NSE (Neutron Spin Echo) et la technique de QENS (Quasi Elastic Neutron Scattering) à temps de vol. Dans la suite, nous discuterons de la littérature liée à l'étude de la diffusion de l'eau dans des systèmes argileux par diffusion quasi-élastique de neutrons qui est la technique utilisée dans cette thèse pour l'étude de la dynamique aux temps très courts (\sim ps) de l'eau.

1.9.2 Diffusion quasi-élastique de neutrons

Les premières études de diffusion quasi-élastique de neutrons sur les systèmes argileux datent du début des années 1980. La diffusion quasi-élastique repose sur l'exploitation du signal incohérent des neutrons qui est particulièrement élevé pour l'atome d'hydrogène⁷⁹. Les premières études ont été effectuées sur les smectites de type montmorillonite saturées en cation interfoliaire monovalent ou divalents. Les études effectuées sur trois différentes argiles⁸⁰⁻⁸³ (montmorillonite, hectorite et vermiculite) ne montrent pas des coefficients de diffusion de l'eau supérieur au coefficient de diffusion de l'eau du bulk ($D_{bulk} = 2.3 \times 10^{-9} m^2/s$) pour des mesures à températures ambiantes et dans les états d'hydratations monocouches ($\sim 40\%$ d'humidité relative) et bicouches ($\sim 80\%$ d'humidité relative). Le coefficient de diffusion de l'eau d'une montmorillonite à contre-ions monovalents, vaut $D = (0.5 - 4) \times 10^{-10} m^2/s$ dans le cas d'un état d'hydratation monocouche et $D \sim 10 \times 10^{-10} m^2/s$ pour des systèmes argileux bi-hydraté^{80,84}. Le couplage de la dynamique moléculaire de l'eau par simulation et par mesure de diffusion quasi-élastique de neutrons permet de comprendre l'impact de l'humidité relative et de la nature du cation interfoliaire sur le changement de mobilité de l'eau au sein des systèmes argileux^{20,84,85}. La dynamique déduite des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons dépend fortement du modèle de translation et/ou rotation utilisée. Les modèles pour la dynamique de translation utilisent de manière générale des modèles à trois dimensions^{80,82,84}. Concernant la dynamique de rotation, un des modèles le plus connu et le plus utilisé est le modèle isotrope de Sears⁸⁶. Dans la littérature, l'eau dans les argiles étudiées est décrite avec une composante de translation et deux composantes rotationnelles^{87,88}. Dans la plupart des études sur les systèmes argileux, la technique de temps de vol^{80-83,87,88} a été utilisée, il existe moins d'études basée sur la technique de NSE^{20,84,89,90}.

Références

- (1) Bruand, A.; Prost, R. Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon. *Agronomie* **1988**, 8 (1), 15-22.
- (2) Bruand, A.; Tessier, D. Structure et porosité du sol. *Techniques Agricoles*, 1140 (12-1996) **1996**.
- (3) Stoops, G.; Jongerius, A. Proposal for a micromorphological classification of soil materials. I. A classification of the related distributions of fine and coarse particles. *Geoderma* **1975**, 13 (3), 189-199.
- (4) Bullock, P. Handbook for soil thin section description. *International Society of Soil Science*; Babel, Waine Research **1985**.
- (5) Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. Handbook of Clay Science, *Elsevier* **2006**.
- (6) Meunier, A.; Fradin, N.; *Clays*; Springer: Berlin Heidelberg, **2005**.
- (7) Carrier, B. Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques à court et long termes des argiles gonflantes : expériences sur films autoporteurs et simulations moléculaires, **2013**.
- (8) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Funari, S. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions. *Langmuir* **2011**, 27 (9), 5562-5573.
- (9) Paineau, E.-N. Transitions de phases dans les argiles : influence de la minéralogie et de la morphologie : comportement sous écoulement et sous champs, **2011**.
- (10) Pusch, R.; Yong, R. N. Microstructure of smectite clays and engineering performance, *CRC Press* 1st edition, **2006**.
- (11) Wang, L. Micromechanical experimental investigation and modelling of strain and damage of argillaceous rocks under combined hydric and mechanical loads, **2012**.
- (12) Laird, D. A. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* **2006**, 34 (1-4), 74-87.
- (13) Clark, G. L.; Grim, R. E.; Bradley, W. F. A study of the behaviour of montmorillonite upon wetting. *Zetschrift für Kristallographie- Crystalline Materials* **1937**, 97 (1-6), 216-222.
- (14) Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B. A.; Drits, V.A. Investigation of smectite hydration properties by modelling experimental X-ray diffraction patterns: part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* **2005**, 90 (8-9), 1358-1374.
- (15) Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Kogure, T.; Stanjek, H.; Stucki, J. W. Nomenclature for stacking in phyllosilicates: report of the association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2008. *Clays Clay Miner.* **2009**, 57 (1), 134-135.
- (16) Ferrage, E.; Lanson, B., Michot, L. J. ; Robert, J.-L. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modelling. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (10), 4515-4526.
- (17) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impérator-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (48), 15858-15869.
- (18) Norrish, K. The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, 18, 120.
- (19) Bihannic, I. Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite, **1998**.

- (20) Malikova, N.; Cadène, A.; Dubois, E.; Marry, V.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J.-M. Water diffusion in a synthetic hectorite clay studied by quasi-elastic neutron scattering. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (47), 17603-17611.
- (21) Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science* **1993**, 43 (1), 30-59.
- (22) Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces, 3rd edition, **2011**.
- (23) Lifshitz, E. M. The theory of molecular attractive forces between solids. *Soviet Phys. JETP* **1956**.
- (24) van Olphen, H. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science* **1964**, 19 (4), 313-322.
- (25) Gabriel, J.-C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (26), 11139-11143.
- (26) Missana, T.; Adell, A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 230 (1), 150-156.
- (27) Donaldson, S. H.; Røyne, A.; Kristiansen, K.; Rapp, M. V.; Das, S.; Gebbie, M. A.; Lee, D. W.; Stock, P.; Valtiner, M.; Israelachvili, J. Developing a general interaction potential for hydrophobic and hydrophilic interactions. *Langmuir* **2015**, 31 (7), 2051-2064.
- (28) Sakhawoth, Y.; Michot, L.; Levitz, P.; Rollet, A.-L.; Sirieix-Plenet, J.; Merio, D. H.; Malikova, N. Aggregation of plate-like colloids induced by charged polymer chains: organization at the nanometer scale tuned by polymer charge density. *Langmuir* **2019**, 35 (33), 10937-10946.
- (29) Broughton, G.; Squires, L. The gelation of bentonite suspensions. *J. Phys. Chem.* **1936**, 40 (8), 1041-1053.
- (30) Neumann, B. S.; Sansom, K. G. The rheological properties of dispersions of laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions. *Clay Minerals* **1971**, 9 (2), 231-243.
- (31) Khandal, R. K.; Tadros, Th. F. Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 125 (1), 122-128.
- (32) Keren, R. Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal* **1988**, 52 (4), 924-928.
- (33) Vali, H.; Bachmann, L. Ultrastructure and flow behaviour of colloidal smectite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 126 (1), 278-291.
- (34) Miano, F.; Rabaioli, M. R. Rheological scaling of montmorillonite suspensions; the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, 84 (2), 229-237.
- (35) Willenbacher, N. Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of laponite RD. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 182 (2), 501-510.
- (36) Ramos-Tejada, M. M.; Arroyo, F. J.; Perea, R.; Durán, J. D. G. Scaling behaviour of the rheological properties of montmorillonite suspensions; correlation between interparticle interaction and degree of flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 235 (2), 251-259.
- (37) Tombácz, E.; Szekeres, M. Colloidal behaviour of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* **2004**, 27 (1), 75-94.
- (38) Onsager, L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, 51 (4), 627-659.

- (39) Forsyth, P. A.; Marčelia, S.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Ordering in colloidal systems. *Advances in Colloid and Interface Science* **1978**, 9 (1), 37-60.
- (40) Mourchid, A.; Delville, A.; Lambard, J.; Lecolier, E.; Levitz, P.; Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure and rheology of laponite suspensions. *Langmuir* **1995**, 11 (6), 1942-1950.
- (41) Veerman, J. A. C.; Frenkel, D. Phase behaviour of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A* **1992**, 45 (8), 5632-5648.
- (42) Langmuir, I. The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 873.
- (43) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir* **2008**, 24 (7), 3127-3139.
- (44) Michot, L. J.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Moyne, C.; Duval, J. F. L.; Levitz, P.; Davidson, P. Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties. *Langmuir* **2009**, 25 (1), 127-139.
- (45) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Porsch, K.; Maddi, S.; Baravian, C.; Mougél, J.; Levitz, P. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* **2004**, 20 (25), 10829-10837.
- (46) Jones, R. A. L. Soft condensed matter. *Oxford Master Series in Condensed Matter Physics*, Vol. 6, 1st edition, **2002**.
- (47) Gelbart, W. M.; Barboy, B. A van der Waals picture of the isotropic-nematic liquid crystal phase transition. *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13 (8), 290-296.
- (48) Khokhlov, A. R.; Semenov, A. N. On the theory of liquid-crystalline ordering of polymer chains with limited flexibility. *Journal of Statistical Physics* **1985**, 38 (1), 161-182.
- (49) Semenov, A. N.; Khokhlov, A. R. Statistical physics of liquid-crystalline polymers. *Soviet Physics Uspekhi* **1988**, 31 (11), 988-1014.
- (50) Manohar, C.; Narayanan, J. A model for phase transitions in a system of rod-like colloidal suspensions. *Phase Transitions*. **1994**.
- (51) Geoffroy, V.; Dazas, B.; Ferrage, E.; Tertre, E.; Boissard, C.; Berenguer, F.; Michot, L. J.; van Oort, F.; Hubert, F. Soil crusting: new insight from synchrotron 2D-MXRD mapping of clay-particle orientation and mineralogy. *Geoderma* **2022**.
- (52) Dabat, T.; Hubert, F.; Paineau, E.; Launois, P.; Laforest, C.; Grégoire, B.; Dazas, B.; Tertre, E.; Delville, A.; Ferrage, E. A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 5456.
- (53) Bos, M. A.; Kleijn, J. M. Determination of the orientation distribution of adsorbed fluorophores using TIRF. I. Theory. *Biophysical Journal* **1995**, 68 (6), 2566-2572.
- (54) Dabat, T.; Porion, P.; Hubert, F.; Paineau, E.; Dazas, B.; Grégoire, B.; Tertre, E.; Delville, A.; Ferrage, E. Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. *Applied Clay Science* **2020**, 184, 105354.
- (55) Bennadji-Gridi, F.; Smith, A.; Bonnet, J.-P. Montmorillonite based artificial nacre prepared via a drying process. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, 130 (1-3), 132-136.
- (56) Liu, T.; Chen, B.; Evans, J. R. G. Ordered assemblies of clay nano-platelets. *Bioinspir. Biomim.* **2008**, 3 (1), 016005.
- (57) Hauser, E. A.; Beau, D. S. L. Studies on gelation and film formation of colloidal clays. I. *J. Phys. Chem.* **1938**, 42 (7), 961-969.

- (58) Nam, H.-J.; Ebina, T.; Mizukami, F. Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 346 (1-3), 158-163.
- (59) Zhou, C.-H.; Shen, Z.-F.; Liu, L.-H.; Liu, S.-M. Preparation and functionality of clay-containing films. *J. Mater. Chem* **2011**, 21 (39), 15132.
- (60) Vayer-Besangon, M. Z. M.; Harba, R. Surface topography and mechanical properties of smectite films. **1997**.
- (61) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Van Damme, H. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. *Langmuir* **2016**, 32 (5), 1370-1379.
- (62) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R.; Van Damme, H. Measurement of mechanical properties of thin clay films and comparison with molecular simulations. In *Advances in Laboratory Testing and Modelling of Soils and Shales (ATMSS)*; Ferrari, A. Laloui, L. Springer International Publishing; Cham, **2017**, p 78-84.
- (63) Carrier, B.; Wang, L.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Tanguy, A.; Van Damme, H. ESEM study of the humidity-induced swelling of clay film. *Langmuir* **2013**, 29 (41), 12823-12833.
- (64) Wang, Z.; Wang, H.; Cates, M. E. Effective elastic properties of solid clays. *Geophysics* **2001**, 66 (2), 428-440.
- (65) Doshi, N.; Cinacchi, G.; van Duijneveldt, J. S.; Cosgrove, T.; Prescott, S. W.; Grillo, I.; Phipps, J.; Gittins, D. I. Structure of colloidal sphere-plate mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23 (19), 194109.
- (66) Cousin, F.; Cabuil, V.; Grillo, I.; Levitz, P. Competition between entropy and electrostatic interactions in a binary colloidal mixture of spheres and platelets. *Langmuir* **2008**, 24 (20), 11422-11430.
- (67) Landman, J.; Paineau, E.; Davidson, P.; Bihannic, I.; Michot, L. J.; Philippe, A.-M.; Petukhov, A. V.; Lekkerkerker, H. N. W. Effects of added silica nanoparticles on the nematic liquid crystal phase formation in beidellite suspensions. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (18), 4914-4919.
- (68) Kleshchanok, D.; Meijer, J.-M.; Petukhov, A. V.; Portale, G.; Lekkerkerker, H. N. W. Sedimentation and depletion attraction directing glass and liquid crystal formation in aqueous platelet/sphere mixtures. *Soft Matter* **2012**, 8 (1), 191-197.
- (69) Kleshchanok, D.; Petukhov, A. V.; Holmqvist, P.; Byelov, D. V.; Lekkerkerker, H. N. W. Structures and phase behavior in mixtures of charged colloidal spheres and platelets. *Langmuir* **2010**, 26 (16), 13614-13621.
- (70) Oversteegen, S. M.; Lekkerkerker, H. N. W. Testing the Derjaguin approximation for colloidal mixtures of spheres and disks. *Phys. Rev. E* **2003**, 68 (2), 021404.
- (71) Harnau, L.; Dietrich, S. Depletion potential in colloidal mixtures of hard spheres and platelets. *Phys. Rev. E* **2004**, 69 (5), 051501.
- (72) Rozenbaum, O.; Bruand, A.; Le Trong, E. Soil porosity resulting from the assemblage of silt grains with a clay phase: new perspectives related to utilization of X-ray synchrotron computed microtomography. *Comptes Rendus Géoscience* **2012**, 344 (10), 516-525.
- (73) Attou, F.; Bruand, A.; Le Bissonnais, Y. Effect of clay content and silt-clay fabric on stability of artificial aggregates. *European Journal of Soil Science* **1988**, 49 (4), 569-577.
- (74) Trong, E. L.; Rozenbaum, O.; Rouet, J.-L.; Bruand, A. A simple methodology to segment X-ray tomographic images of multiphase building stone. *Image Anal Stereol* **2008**, 27 (3), 175.

- (75) Hilhorst, J.; Meester, V.; Groeneveld, E.; Dhont, J. K. G.; Lekkerkerker, H. N. W. Structure and rheology of mixed suspensions of montmorillonite and silica nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (40), 11816-11825.
- (76) Bailey, L.; Lekkerkerker, H. N. W.; Maitland, G. C. Smectite clay-inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter* **2015**, 11 (2), 222-236.
- (77) Porion, P.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Tertre, E.; Dabat, T.; Faugère, A. M.; Condé, F.; Warmont, F.; Delville, A. Water mobility within compacted clay samples: multi-scale analysis exploiting ^1H NMR pulsed gradient spin echo and magnetic resonance imaging of water density profiles. *ACS Omega* **2018**, 3 (7), 7399-7406.
- (78) Porion, P.; Asaad, A.; Dabat, T.; Dazas, B.; Delville, A.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Jiménez-Ruiz, M.; Michot, L. J.; Savoye, S.; Tertre, E. Water and ion dynamics in confined media: a multi-scale study of the clay/water interface. *Colloids and Interfaces* **2021**, 5 (2), 34.
- (79) Cotton, J. P. DNPA: introduction et variations sur le contraste. *J. Phys. IV France* **1999**.
- (80) Cebula, D. J.; Thomas, R. K.; White, J. W. Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasielastic neutron scattering. *Clays and Clay Minerals* **1981**, 29 (6), 241-248.
- (81) Tuck, J. J.; Hall, P. L.; Hayes, M. H. B.; Ross, D. K.; Hayter, J. B. Quasi-elastic neutron-scattering studies of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates. Part 2. High resolution measurements of the diffusion of water in montmorillonite and vermiculite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, 81 (4), 833.
- (82) Tuck, J. J.; Hall, P. L.; Hayes, M. H. B.; Ross, D. K.; Poinسیون, C. Quasi-elastic neutron-scattering studies of the dynamics of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates. Part 1. Temperature dependence of the scattering from water in Ca^{2+} -exchanged montmorillonite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, 80 (2), 309.
- (83) Poinسیون, C.; Estrade-Szwarckopf, H.; Conard, J.; Dianoux, A. J. Structure and dynamics of intercalated water in clay minerals. *Physica B: Condensed Matter* **1989**, 156-157, 140-144.
- (84) Malikova, N.; Cadène, A.; Marry, V.; Dubois, E.; Turq, P. Diffusion of water in clays on the microscopic scale: modelling and experiment. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (7), 3206-3214.
- (85) Michot, L. J.; Ferrage, E.; Jiménez-Ruiz, M.; Boehm, M.; Delville, A. Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na-and-Ca smectites with tetrahedral layer charge. A combined quasi-elastic neutron-scattering and molecular dynamics simulations study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (31), 16619-16633.
- (86) Sears, V. F. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids; I. Free rotation. *Can. J. Phys.* **1966**, 44 (6), 1279-1297.
- (87) Poinسیون, C. Protonic conductivity and water dynamics in swelling clays. *Solid State Ionics* **1997**, 97 (1-4), 399-407.
- (88) Swenson, J.; Bergman, R.; Howells, W. S. Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113 (7), 2873-2879.
- (89) Swenson, J.; Bergman, R.; Longeville, S. A neutron spin-echo study of confined water. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115 (24), 11299-11305.
- (90) Malikova, N.; Dubois, E.; Marry, V.; Rotenberg, B.; Turq, P. Dynamics in clays-combining neutron scattering and microscopic simulation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, 224 (1-2), 153-181.

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation

Liste des figures	80
Liste des tableaux	82
Introduction du chapitre	83
1 Matériaux	83
1.1 Feuilletts d'argile.....	83
1.2 Sphères de silice	84
1.3 Films autoportés	87
1.3.1 Ratio en nombre	87
1.3.2 Ratio en surface.....	88
1.3.3 Formation de films autoportés.....	89
1.3.4 Essais en spin coating.....	90
1.3.5 Aspect des films autoportés.....	91
2 Techniques de caractérisation	92
2.1 Interactions avec la matière.....	92
2.1.1 Interactions des rayons X avec la matière	92
2.1.2 Interactions des neutrons avec la matière.....	93
2.2 Principe de la diffusion aux petits angles.....	94
2.3 Diffusion aux petits angles de rayons X.....	96
2.4 Diffusion cohérente et incohérente de neutrons aux petits angles	97
2.5 Facteur de forme et structure.....	99
2.6 Diffusion incohérente : accès à la dynamique.....	100
2.6.1 Diffusion élastique et inélastique	100
2.6.2 Diffusion quasi-élastique.....	103
2.6.3 Technique QENS à temps de vol	104

2.6.4	Modèles de diffusion.....	106
2.7	Microscopie électronique en transmission : TEM.....	108
2.8	Tomographie électronique.....	110
2.8.1	Principe.....	110
2.8.2	Alignement des images de projection	110
2.8.3	Reconstruction de volume	111
2.9	Microscopie électronique à balayage : MEB	113
2.10	Microscopie à rayons X.....	114
2.10.1	Principe	114
2.10.2	Microscope à lentilles de Fresnel.....	115
2.10.3	Contraste de phase	117
2.11	Résistance mécanique	118
2.11.1	Principe	118
2.11.2	Préparation des films autoportés.....	119
2.11.3	Montage expérimental	120
2.11.4	Mesure de la déformation des films.....	122
	Références	124

Liste des figures

Figure.II-1	: Évolution du potentiel zêta en fonction du pH des suspensions de sphères de silice. Concentration des suspensions : 0.1 % wt. (a) Petites sphères (-). (b) Petites sphères (+). (c) Grosses sphères (-). (d) Grosses sphères (+).	86
Figure.II-2	: Films autoportés préparés pour les mesures de traction mécanique. Plusieurs des dépôts présentent une structure cassante après séchage à température ambiante.	91
Figure.II-3	: Principe d'une expérience de diffusion aux petits angles.	95

Figure.II-4 : Représentation du vecteur de diffusion q en fonction de différentes valeurs du vecteur d'onde diffusée \vec{k}_f . La diffusion est élastique lorsque $k_i = k_f$ et inélastique lorsque $k_i \neq k_f$ 101

Figure.II-5 : Principe de la technique de temps de vol. Un faisceau continu de neutrons est haché par un système de « choppers » pour former un faisceau monochromatique de neutrons envoyé sur l'échantillon sous forme de « pulses ». (A) Les neutrons sont détectés sur une certaine gamme d'angles de diffusion 2θ . Le signal pour chaque détecteur est représenté en fonction du temps. (B) Chaque détecteur reçoit un signal de neutrons possédant différentes longueurs d'ondes. Ce signal est représenté en fonction du temps de vol. En fonction de la valeur du transfert d'énergie les différents mouvements atomiques sont observés dans la zone quasi-élastique et la zone inélastique [11]. 105

Figure.II-6 : Schéma d'un microscope électronique à transmission conventionnel [14]. 109

Figure.II-7 : Schéma d'illustration du passage des projections d'un objet à sa représentation dans l'espace de Fourier. Les différentes projections de l'objet représentées en rouge dans l'espace direct sont rajoutées dans l'espace de Fourier représenté par le cercle en bleu. Une partie de l'espace de Fourier reste vide à cause du manque d'informations lié aux angles de tilts expérimentaux limités [18]. 112

Figure.II-8 : Schéma d'un microscope électronique à balayage. Les différents détecteurs sont utilisés pour former les différentes images que l'on souhaite observer. EDX : détecte les photons. BSE : collecte les électrons rétrodiffusés. SE : collecte les électrons secondaires [23]. 114

Figure.II-9 : Schéma d'une lentille de Fresnel. L'interférence constructive des différentes zones des anneaux circulaires permet de focaliser le faisceau monochromatique. 116

Figure.II-10 : Évolution de la contrainte σ appliquée en fonction de la déformation ε . La déformation élastique est réversible contrairement à la déformation plastique. Au point de rupture, l'échantillon rompt à une contrainte appelée : « contrainte de rupture », σ_c 119

Figure.II-11 : Film autoporté découpé sous forme d'éprouvette à l'aide d'un emporte-pièce et d'une lame de rasoir. Les dimensions du film sont exprimées en centimètres. 120

Figure.II-12 : Photos du montage mécanique utilisé pour déterminer la contrainte de rupture des films autoportés. (a) Extérieur du montage : au bout du fil est attachée une bouteille qui est remplie graduellement avec de l'eau jusqu'à rupture du film autoporté. (b) Intérieur du montage : le film autoporté est scotché sur les deux pièces métalliques du montage dont une est mobile et attachée au fil extérieur. 121

Figure.II-13 : Mesure de l'élongation de la partie centrale du film de T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$. La distance centrale (double flèche jaune) est calculée entre les deux traits bleus à l'aide du logiciel ImageJ. (a) Aucune contrainte n'est appliquée au film. (b) Une contrainte proche de la contrainte de rupture σ_c est appliquée au film. (c) Photo à la contrainte de rupture estimée, le film ne rompt pas en son centre. 123

Liste des tableaux

Tableau.II-1 : Formule structurale, extension latérale, polydispersité en diamètre et CEC des fractions en tailles T1 et T3 de la beidellite [2].	84
Tableau.II-2 : Caractéristiques des sphères de silice : fournisseur, diamètre moyen, pH utilisé pour la formation des dépôts et charge de surface au pH de dépôt.	85
Tableau.II-3 : Ratios en nombre R_n et de surface R_s , utilisés pour les différentes sphères de silice permettant de produire des films autoportés.	89
Tableau.II-4 : Classification des neutrons en fonction de leur énergie, température et longueur d'onde [5].	94
Tableau.II-5 : Longueur de diffusion cohérente et incohérente pour les neutrons et longueur de diffusion cohérente pour les rayons X [9].	102

Introduction du chapitre

Ce chapitre décrit le type d'argile et les différentes sphères de silices utilisées pour la formation des films autoportés. Par la suite, les principes théoriques des différentes techniques de caractérisations multi-échelles des films sont explicités. Le chapitre se termine par la présentation du montage utilisé pour effectuer des essais de résistance mécanique en traction.

1 Matériaux

1.1 Feuilletts d'argile

Au cours de cette thèse, la beidellite qui est une argile smectite de type dioctaédrique a été utilisée. Elle a été achetée à la Clay Minerals Society à l'Université de Purdue dans l'Indiana aux États-Unis. Un protocole d'échange des cations interfoliaires, de purification et de tri en tailles décrit dans la littérature^{1,2} est mis en place avant l'utilisation de la beidellite naturelle qui est initialement sous forme de poudre. Dans la première étape, l'argile sous forme de poudre est dispersée dans une solution de chlorure de sodium *NaCl* à 1 *M* pendant 24h. La suspension est ensuite centrifugée et à la fin, le culot de centrifugation est récupéré. Cette première étape est répétée trois fois afin d'éliminer les cations interfoliaires autres que le sodium. Le culot de centrifugation est ensuite dispersé dans de l'eau distillée. C'est à ce stade que commence l'étape de rinçage. Les suspensions sont placées dans des tubes de dialyse (échange de l'eau osmosée et des ions avec de l'eau ultra-pure) jusqu'à l'obtention d'une conductivité inférieure à 20 $\mu S \cdot m^{-1}$. Les suspensions sont ensuite mises dans des cônes de sédimentation pendant 24h pour éliminer les minéraux en faibles quantités restants. Une fois la purification effectuée, les feuilletts de beidellite sont triés en tailles par centrifugations successives et redispersions dans l'eau ultrapure à 7000g, 17000g et 35000g. À partir des centrifugations, sont extraites trois fractions en taille de beidellite, de la plus grande à la plus petite : T1, T2 et T3. L'extension latérale moyenne de la taille T1 est 330 nm, celle de la taille T2 est de 290 nm et celle de la taille T3 est de 210 nm. Il existe une taille T4 obtenue par roto-évaporation du surnageant de la dernière centrifugation, cependant cette taille est très peu abondante pour la beidellite. Dans ce travail de thèse, seules les fractions en tailles de T1 et T3 beidellite ont été utilisées. La formule

structurale de la beidellite sodique, l'extension latérale du feuillet, la polydispersité en diamètre ainsi que la capacité d'échange cationique (CEC) sont résumés dans le [Tableau.II-1](#)².

Tableau.II-1 : Formule structurale, extension latérale, polydispersité en diamètre et CEC des fractions en tailles T1 et T3 de la beidellite [2].

Formule structurale : $(Si_{7.27}Al_{0.73})(Al_{3.77}Fe_{0.11}^{3+}Mg_{0.21})O_{20}(OH)_4Na_{0.67}$		
Fraction en taille	T1	T3
Extension latérale (nm)	330	210
Polydispersité en diamètre (%)	47	38
CEC (meq/100g)	64.2	94.3

Les feuillets de beidellite possèdent une charge de surface négative permanente causée par les substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique (voir le [chapitre I : 1.2](#)). La présence de particules de kaolinite dans la fraction de taille T1 révélée par diffraction de rayons X explique la valeur basse de la CEC déterminée par échange de cobaltihexamine² ([Tableau.II-1](#)). La CEC de la taille T3 est légèrement plus élevée par rapport à la valeur donnée par la formule structurale. Ce résultat est dû à la taille plus faible des feuillets et la prise en compte des charges de bords dans le calcul de la CEC ([Tableau.II-1](#)). La densité de charge σ en $C.m^{-2}$ obtenue à partir de la formule structurale équivaut à $\sigma_{cation} = -0.119 C.m^{-2}$, alors que celle obtenue à partir de la CEC ([Tableau II-1](#)) équivaut à $\sigma_{CEC}(T3) = -0.168 C.m^{-2}$ pour la T3 beidellite et $\sigma_{CEC}(T1) = -0.114 C.m^{-2}$ pour la T1 beidellite.

1.2 Sphères de silice

Le [Tableau.II-2](#) résume le fournisseur, le diamètre moyen, le pH de formation des dépôts et la charge de surface des différentes sphères utilisées pour préparer les dépôts. La [Figure.II-1](#) présente l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les 4 types de sphères. Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées au laboratoire PHENIX sur un Malvern Gamme Zetasizer. Les mesures ont été effectuées à une concentration de 0.1 % wt et à une force ionique $I = 10^{-3} M$ dans de l'eau ultra-pure et dans une gamme de pH de 3 à 11. Le pH des suspensions est rendu basique par ajout d'hydroxyde de sodium $NaOH$ et acide par ajout d'acide nitrique

HNO_3 . Les sphères de ludox CL-P et de CD sont enrobées par une couche d'alumine Al_2O_3 . Les sphères de ludox CL-P ont été utilisées à pH 4 où elles ont une charge positive (**Figure.II-1b**). Les sphères de CD ont été utilisées à pH 4 où elles ont une charge positive, mais la valeur de potentiel zêta à ce pH est faible (**Figure.II-1d**). Les sphères de ludox TM-50 et CS ont été utilisés à pH 8 où elles ont une charge négative (**Figure.II-1a et II-1c**).

Tableau.II-2 : Caractéristiques des sphères de silice : fournisseur, diamètre moyen, pH utilisé pour la formation des dépôts et charge de surface au pH de dépôt.

	Ludox TM-50 colloidal silica, 50 wt. % suspension in H_2O	Ludox CL-P, ludox monodispersed colloidal silica	Cospheric silica, monodisperse silica microspheres	CD silica, DNG-S012 coated silica particles
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Grace	Cospheric	CD Bioparticles
Diamètre (nm)	30	28	300	300
pH formation des dépôts	8	4	8	4
Charge de surface des sphères à ce pH	(-)	(+)	(-)	(+)

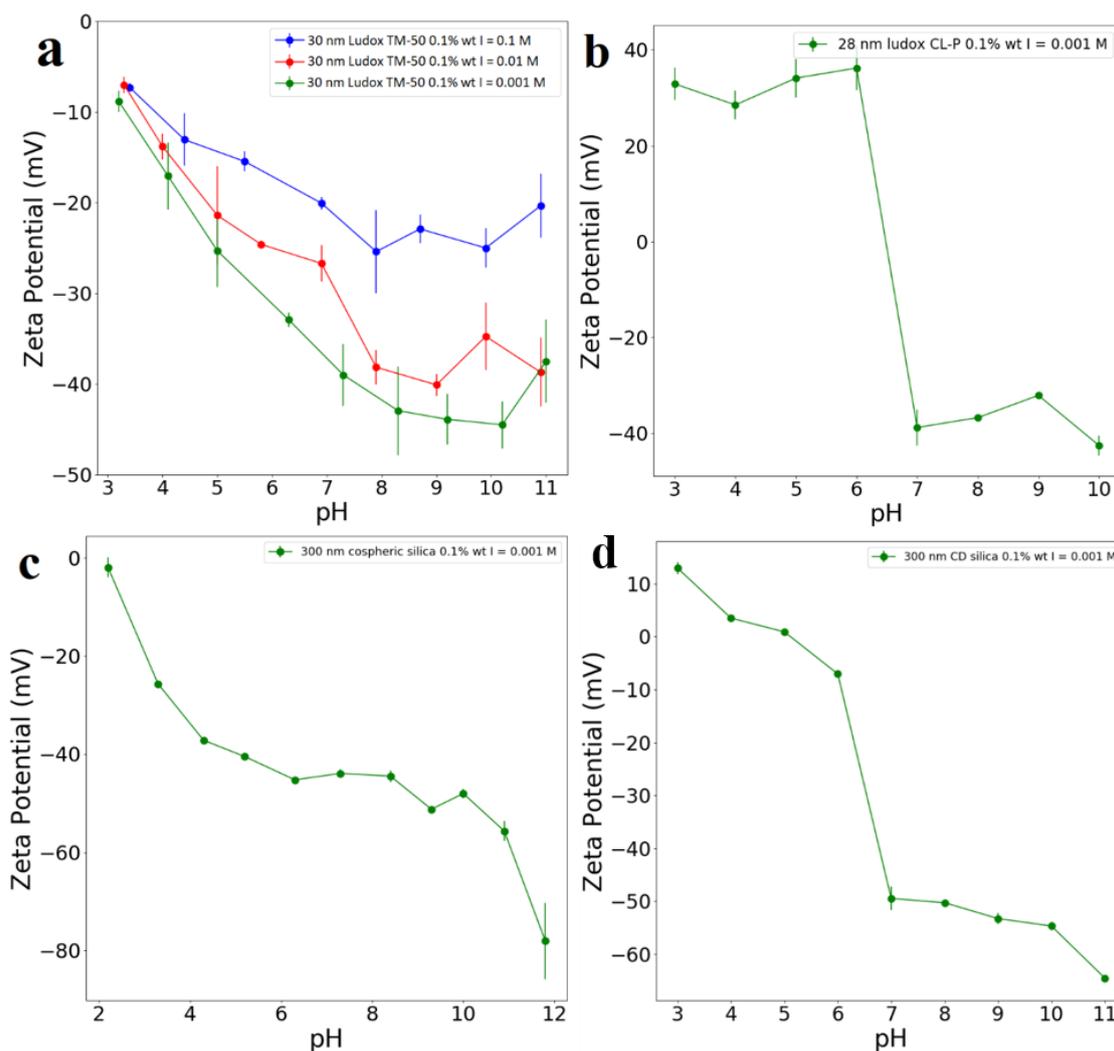


Figure.II-1 : Évolution du potentiel zéta en fonction du pH des suspensions de sphères de silice. Concentration des suspensions : 0.1 % wt. (a) Petites sphères (-). (b) Petites sphères (+). (c) Grosses sphères (-). (d) Grosses sphères (+).

Simplification des notations

Dans la suite du manuscrit de thèse, pour simplifier les notations, les quatre types de sphères seront référencés de la façon suivante :

Ludox TM-50 → Petites sphères (-)
Ludox CL-P → Petites sphères (+)
Cospheric silica → Grosses sphères (-)
CD silica → Grosses sphères (+)

1.3 Films autoportés

Dans cette partie, le protocole de préparation des films autoportés mixtes de beidellite-silice est explicité en fonction des différents paramètres utilisés pour obtenir les différents films autoportés.

1.3.1 Ratio en nombre

Les suspensions initiales de beidellite et de silice ont été mélangées afin de produire des suspensions mixtes à différents ratios en nombre de sphère/feuillelet R_n calculés d'après l'équation suivante :

$$R_n = \frac{N_s}{N_b} \quad (\text{II} - 1)$$

Avec N_s le nombre de sphères par unité de volume et N_b le nombre de feuillelets par unité de volume. Les nombres N_s et N_b sont déterminés à partir des concentrations massiques des suspensions initiales c_s et c_b avant mélange qui permettent d'exprimer la masse de feuillelets et de sphères par unité de volume. La masse d'un feuillelet de beidellite est calculée en assimilant le feuillelet à un disque dont la masse est donnée par l'équation suivante :

$$m_b = \rho_b \pi e \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (\text{II} - 2)$$

Avec $\rho_b \approx 2.4 \text{ g/cm}^3$ la densité de la beidellite, $e \approx 1 \text{ nm}$ l'épaisseur d'un feuillelet et d l'extension latérale d'un feuillelet.

La masse d'une sphère est donnée par l'équation suivante :

$$m_s = \frac{4}{3} \pi \rho_s r^3 \quad (\text{II} - 3)$$

Avec $\rho_s \approx 2.4 \text{ g/cm}^3$ la densité de la silice qui est similaire à celle de la beidellite et r le rayon de la sphère de silice.

1.3.2 Ratio en surface

Au final, le nombre de feuillets par unité de volume et le nombre de sphères par unité de volume sont déterminés par les équations :

$$N_b = \frac{c_b}{m_b} \quad (\text{II} - 4)$$

$$N_s = \frac{c_s}{m_s} \quad (\text{II} - 5)$$

Les ratios en nombre utilisés pour les petites sphères (~ 30 nm de diamètre) n'ont pas permis de former des films autoportés avec les grosses sphères de 300 nm de diamètre. Un ratio en surface a alors été défini à partir des ratios en nombre des petites sphères et utilisé pour former des films autoportés avec les grosses sphères :

$$R_s = R_n \frac{8r_p^2}{d^2} \quad (\text{II} - 6)$$

Avec r_p le rayon des petites sphères de silice ~ 15 nm. Le ratio de surface des petites sphères permet de calculer un nouveau ratio en nombre pour les sphères de 300 nm tel que :

$$R_n = \frac{R_s d^2}{8r_g^2} \quad (\text{II} - 7)$$

Avec r_g le rayon des grosses sphères de silice ~ 150 nm. Le ratio en nombre R_n a été initialement choisi pour comprendre les interactions entre feuillets et sphères dans les films autoportés. Pour les grosses sphères, le ratio de surface R_s permet de former des films autoportés avec les grosses sphères de silice à partir des ratios R_n utilisés pour les petites sphères. Les ratios utilisés pour la préparation des films autoportés sont résumés dans le [Tableau.II-3](#).

Tableau.II-3 : Ratios en nombre R_n et de surface R_s , utilisés pour les différentes sphères de silice permettant de produire des films autoportés.

Ratios utilisés	R_n petites sphères	R_n grosses sphères	R_s équivalent grosses sphères (feuillet T1)	R_s équivalent grosses sphères (feuillet T3)
Premier ratio	0.3	0.002	0.003	0.009
Deuxième ratio	1	0.005	0.008	0.022
Troisième ratio	3	0.016	0.026	0.072

Les ratios en nombre R_n ont été utilisés dans les expériences de diffusion de rayons X (SAXS, WAXS), en imagerie MEB et dans les essais mécaniques de résistance en traction. Dans les expériences de caractérisation par TEM 3D, TXM X-mous et TXM X-durs des ratios différents du **Tableau.II-3** ont aussi été utilisés. Lors des mesures avec ces différentes techniques de caractérisation, le protocole de préparation avec les ratios du **Tableau.II-3** n'avait pas encore été mis en place.

1.3.3 Formation de films autoportés

Les suspensions préparées aux différents ratios du **Tableau.II-3** sont ensuite déposées sur des coupelles d'aluminiums contenant du polyéthylène en surface pour former les films autoportés. Les dépôts sont séchés à température ambiante pour obtenir des films autoportés de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Dans le cadre des expériences réalisées dans l'espace direct et dans l'espace réciproque, la quantité de suspension déposée sur la coupelle permet de former des films autoportés circulaires d'environ 1 cm de diamètre. Ces films sont ensuite découpés et caractérisés selon le protocole expérimental utilisé pour chaque technique de caractérisation. De plus, dans les expériences de caractérisation par diffusion de rayons X, à cause de différentes contraintes expérimentales, quelques dépôts mixtes beidellite-silice ont été préparés sur des surfaces de mylar. Dans le cas des essais mécaniques, la quantité de suspension déposée sur les coupelles d'aluminium est plus importante et permet de former des films autoportés d'environ 4 cm de diamètre et de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseurs qui sont nécessaires lors de ces expériences.

1.3.4 Essais en spin coating

Les films autoportés ne peuvent pas être directement caractérisés par la technique d'imagerie TEM à cause de leur épaisseur importante. L'imagerie TEM nécessite des dépôts sur des grilles dont l'épaisseur ne dépasse pas ~ 100 nm pour permettre aux électrons de traverser l'échantillon et former une image. De ce fait, la suspension mixte a été directement caractérisée par dépôt d'une à deux gouttes de la suspension sur la grille de TEM. Cependant, cette méthode de formation des dépôts pose des questions sur la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts formés. Pour prendre en compte ces deux aspects, la méthode de formation de dépôt par spin coating a été utilisée. Le spin coating est une technique expérimentale qui permet de former des dépôts homogènes de différentes épaisseurs. Dans cette technique, la suspension est déposée sur la surface d'un substrat solide qui est mis en rotation à grande vitesse (1000 à 5000 tours par minute pour les essais sur les suspensions mixtes), la force centrifuge est le moteur de l'étalement de la suspension. L'épaisseur du dépôt formé varie de plusieurs dizaines de nanomètres au micromètre, elle dépend essentiellement des forces visqueuses et de la tension de surface entre la suspension et la surface du substrat et de la vitesse de rotation du substrat. Il est aussi nécessaire de prendre en compte les facteurs suivants : le temps de rotation, la densité de la suspension et le taux d'évaporation du solvant. Il est à remarquer qu'une perte non négligeable du matériau est due à l'éjection par la force centrifuge.

Les essais de spin coating ont été réalisés à l'IPGG (Institut Pierre-Gilles de Gennes). Les grilles de TEM ont été utilisées comme substrat pour déposer les suspensions mixtes beidellite-silice. Au préalable, des mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre à pointe sur des dépôts formés à différentes vitesses et différents temps de rotation sur des lames de verre comme substrat, car l'épaisseur des dépôts n'a pas pu être directement mesurée sur les grilles de TEM. Les résultats de mesures d'épaisseur montrent que certains dépôts ont des zones d'épaisseur de l'ordre de 100 nm ce qui permet d'assurer une transmission correcte des électrons pour l'imagerie TEM, mais cela n'est pas le cas de tous les dépôts formés à la même vitesse et au même temps de rotation. L'observation des dépôts formés par spin coating en imagerie TEM n'a pas été possible pour plusieurs échantillons dont l'épaisseur était trop importante. Les dépôts formés par spin coating qui ont pu être observés par imagerie TEM sont similaires aux dépôts formés par évaporation passive. De plus, des zones de démixtion entre sphères et feuillets ont été observées par les deux méthodes de formation. L'étude des dépôts formés par spin coating n'a pas été approfondie à la suite de ces différentes observations et difficultés de préparation.

1.3.5 Aspect des films autoportés

Le critère d'évaluation utilisé pour prendre en compte l'aspect filmogène des dépôts est la capacité à retirer le dépôt de la coupelle en entier et sans perte de matière une fois séché. Les films préparés au troisième ratio du **Tableau.II-3** ont tous une structure macroscopique cassante et n'ont pas pu être retirés de la coupelle en entier. Ils sont aussi moins flexibles que les dépôts aux deux autres ratios. Les films préparés au deuxième ratio ont une structure peu cassante, il a été possible de les retirer en entier, avec seulement une légère perte de matière sur les bords. Cependant, cet aspect cassant varie selon la taille de feuillets, la taille de sphères et le ratio en nombre sphère/feuille R_n choisis pour former le film autoporté. Lors des essais en traction mécanique, tous les films au troisième ratio n'ont pas pu être caractérisés à cause de leur nature cassante ainsi que la série entière de T3 beidellite + grosses sphères (+). Cet aspect cassant ne pose pas de problème pour les expériences réalisées dans l'espace direct et dans l'espace réciproque où seulement un petit morceau du film est nécessaire. Ce n'est pas le cas des essais mécanique où une surface plus importante du film autoporté est nécessaire. Une photo de différents films autoportés avec une structure cassante est montrée dans la **Figure.II-2**.



Figure.II-2 : Films autoportés préparés pour les mesures de traction mécanique. Plusieurs des dépôts présentent une structure cassante après séchage à température ambiante.

2 Techniques de caractérisation

2.1 Interactions avec la matière

Les rayons X et les neutrons ont été utilisés dans des techniques de diffusion qui ont permis de caractériser la structure des films autoportés et d'étudier la dynamique de l'eau au sein des films.

2.1.1 Interactions des rayons X avec la matière

Nous allons d'abord discuter des interactions des rayons X avec le nuage électronique des atomes d'un échantillon. Le faisceau de rayons X passant à travers l'échantillon peut être absorbé, diffusé ou transmis par les atomes de l'échantillon. Le cas des neutrons qui interagissent avec les noyaux sera abordé par la suite.

Absorption de rayons X

Les rayons X peuvent être absorbés par l'échantillon, l'absorption dépend de l'énergie du rayonnement X et de différentes caractéristiques de l'échantillon à savoir : son épaisseur, la densité des éléments de l'échantillon et le numéro atomique. L'atténuation du faisceau de rayons X suit la loi de Beer-Lambert :

$$I(t) = I_0 e^{-\mu t} \quad (\text{II} - 8)$$

Avec $I(t)$ l'intensité du faisceau transmis à travers l'échantillon d'épaisseur t , I_0 l'intensité du faisceau incident et μ le coefficient d'atténuation linéaire du faisceau de rayons X. Lors du processus d'absorption, le faisceau de rayons X interagit avec l'atome en excitant de différentes façons les électrons du nuage électronique (transition entre niveaux, ionisation, rémission dipolaire, effet Compton).

Diffusion de rayons X

Lorsque le faisceau de rayons X interagit avec les atomes d'un échantillon et est diffusé en conservant son énergie, il s'agit d'une diffusion élastique. Il est possible de considérer l'intensité diffusée I dans un angle solide $\Delta\Omega$ en fonction de l'intensité du faisceau incident I_0 .

La section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}$ est formulée à partir des intensités et de l'angle solide par l'équation suivante³ :

$$I(q) = I_0 \Delta\Omega \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} \quad (\text{II} - 9)$$

La diffusion de rayons X a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour caractériser la structure des films autoportés. Les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles (SAXS et WAXS) ont été utilisées pour caractériser la structure.

2.1.2 Interactions des neutrons avec la matière

Le neutron est une particule qui interagit directement avec le noyau des atomes contrairement aux rayons X qui eux interagissent avec le nuage électronique de l'atome. Le mécanisme d'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques implique des forces à très courtes portées. Le neutron thermique a une longueur d'onde comparable aux espaces interatomiques dans la matière. Le mécanisme d'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques implique des forces à très courtes portées. La relation de de Broglie relie le moment mv et la longueur d'onde du neutron λ associée au vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ tels que :

$$\frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv} \quad (\text{II} - 10)$$

Avec $m = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ la masse du neutron, v sa vitesse et $h = 4.135 \cdot 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$ la constante de Planck. Les neutrons peuvent être décrits comme des particules avec une quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$ et/ou comme des ondes associées à un vecteur d'onde \vec{k} ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Planck réduite). Les expériences de diffusion de neutrons utilisent un processus de thermalisation des neutrons dans lequel la vitesse d'un neutron diminue suite à des collisions inélastiques dans un milieu thermalisé⁴. Les neutrons sont classifiés selon leur énergie et la gamme de températures en neutrons « froids », « thermiques » et « chauds » (**Tableau.II-4**)⁵. L'énergie d'un neutron thermique peut être exprimée comme :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = k_B T \quad (\text{II} - 11)$$

Avec $k_B T$ le produit entre la constante de Boltzmann et la température (l'énergie thermique). Les faibles interactions des neutrons avec la matière (l'essentiel de la matière étant de l'espace vide pour les neutrons) en font une technique non destructive pour les échantillons utilisés contrairement aux rayons X.

Tableau.II-4 : Classification des neutrons en fonction de leur énergie, température et longueur d'onde [5].

Type de neutron	E (meV)	T (K)	λ (Å)
Froid	0.1-10	1-120	4-30
Thermique	5-100	60-1000	1-4
Chaud	100-500	1000-6000	0.4-1

2.2 Principe de la diffusion aux petits angles

La diffusion des rayons X et neutrons sont des techniques de caractérisations expérimentales donnant des informations sur la structure d'un matériau dans une gamme d'échelles spatiales de l'angström à la centaine de nanomètres.

Dans cette partie, la diffusion aux petits angles sera présentée indépendamment des rayons X et des neutrons, le principe étant similaire dans les deux cas. La **Figure.II-3** montre une représentation schématique d'une expérience de diffusion aux petits angles : un faisceau extrêmement collimaté monochromatique de longueur d'onde λ_i , de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E_i traverse un échantillon. Le faisceau diffusé d'une longueur d'onde λ_f , de vecteur d'onde \vec{k}_f et d'énergie E_f arrive sur un détecteur qui mesure l'intensité diffusée dans un angle solide $\Delta\Omega$. Un système de « beamstop » absorbe une partie du faisceau transmis pour empêcher la saturation du détecteur. Le dispositif contenant le faisceau incident est placé sous vide pour éviter des interactions supplémentaires d'absorption et de diffusion dans l'air. La diffusion aux petits angles est un phénomène de diffusion statique⁶ (on intègre toutes les énergies dans le faisceau diffusé), l'énergie est conservée ce qui implique que les modules des vecteurs d'ondes incident et diffusé sont égaux :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{II} - 12)$$

Le vecteur de diffusion est défini par la différence des vecteurs d'ondes tel que :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (\text{II} - 13)$$

La norme du vecteur de diffusion est définie en fonction de la longueur d'onde λ et l'angle θ :

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II} - 14)$$

Les valeurs de la norme du vecteur de diffusion renseignent sur l'échelle spatiale sondée pour cette valeur de q . Les unités de q sont en \AA^{-1} ou nm^{-1} . L'échelle caractéristique d'observation d dans l'espace direct est donnée dans le cas de structures périodiques par l'équation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II} - 15)$$

Le SAXS (Small Angle X-ray Scattering) et le SANS (Small Angle Neutron Scattering) sont des techniques de caractérisation de structure utilisant le principe de la diffusion aux petits angles. Elles donnent des informations sur la taille des objets, leur forme et les corrélations entre les positions des objets dans l'échantillon.

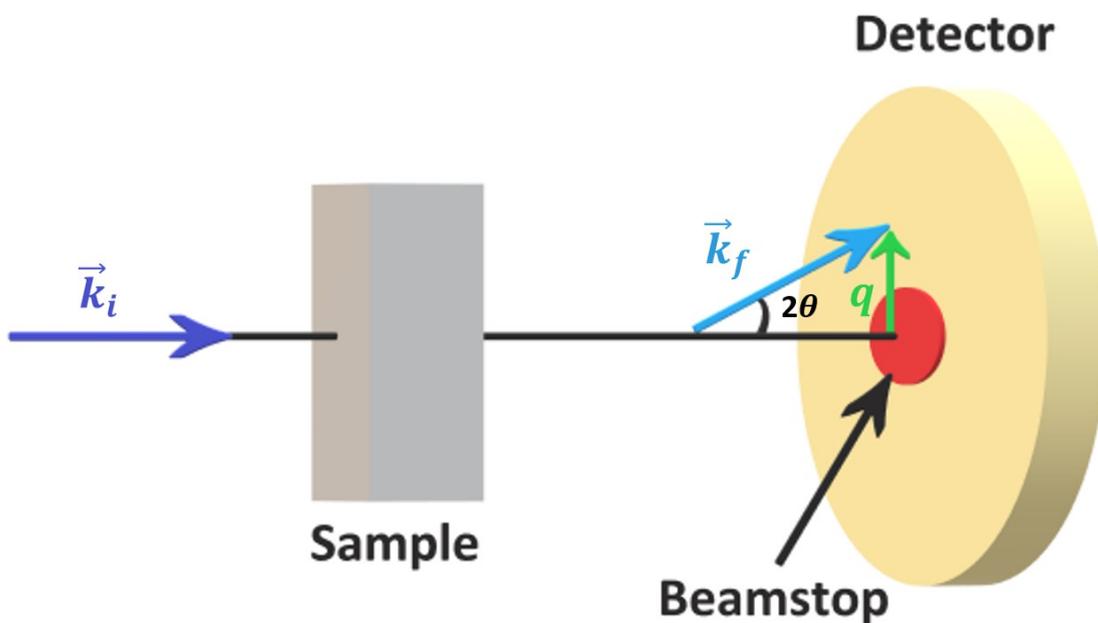


Figure.II-3 : Principe d'une expérience de diffusion aux petits angles.

2.3 Diffusion aux petits angles de rayons X

Dans le cas de la diffusion de rayons X aux petits angles, considérons un ensemble d'éléments diffuseurs. Il est alors possible de définir l'amplitude totale diffusée $A(q)$ de l'ensemble des éléments diffuseurs dans un volume V à partir de la somme de l'amplitude de chaque élément diffuseur telle que⁷ :

$$A(q) = \int_V \rho(r) e^{iqr} dr \quad (\text{II} - 16)$$

Avec $\rho(r)$ la densité de longueur de diffusion. Il est alors possible de définir l'intensité diffusée à partir de l'amplitude totale de diffusion telle que :

$$I(q) = |A(q)|^2 = A(q)A^*(q) = \int_V \int_V \rho(r)\rho(r')e^{iq(r-r')} dr dr' \quad (\text{II} - 17)$$

L'intensité diffusée est obtenue à partir du produit de l'amplitude totale $A(q)$ et de son complexe conjugué $A^*(q)$.

Soit la fonction d'autocorrélation spatiale définie par l'équation⁷ :

$$\gamma(r) = \int_V \rho(r)\rho(r' - r) dr \quad (\text{II} - 18)$$

L'intensité diffusée peut alors s'écrire :

$$I(q) = \int_V \gamma(r)e^{iqr} dr \quad (\text{II} - 19)$$

Pour $r = 0$, on a $\gamma(0) = V_p \Delta\rho^2$, où V_p est le volume d'une particule et $\Delta\rho$ la différence de contraste électronique. Cette équation montre que l'intensité diffusée est liée au carré de la fluctuation de $\Delta\rho$.

2.4 Diffusion cohérente et incohérente de neutrons aux petits angles

Dans les expériences de diffusion de neutrons, il existe deux types de diffusion : la diffusion cohérente et la diffusion incohérente. Pour comprendre l'origine de ces deux types de diffusion, considérons un ensemble n d'atomes diffuseurs d'un échantillon, l'onde totale diffusée pouvant être considérée comme la somme des ondes de chaque atome diffuseur tel que⁸ :

$$\Psi = \frac{\Psi_0}{D} \sum_j^n b_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{II} - 20)$$

Avec Ψ_0 l'onde incidente, D la distance entre le détecteur et l'échantillon, b_u la longueur de diffusion de l'atome j et r_j la position du diffuseur j . L'intensité diffusée est définie par rapport à l'onde totale par l'équation :

$$I(\vec{q}) = \Psi \cdot \Psi^* = \frac{I_0}{D^2} \sum_j^n \sum_l^n b_j b_l e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)} \quad (\text{II} - 21)$$

Avec I_0 l'intensité de l'onde incidente. L'intensité diffusée est donc dépendante de la longueur de diffusion des atomes. La section efficace différentielle de diffusion pour un ensemble de mêmes atomes est donnée par :

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \sum_j^n \sum_l^n b_j b_l e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)} \quad (\text{II} - 22)$$

Dans le cas des neutrons, les longueurs de diffusion de l'atome u et de l'atome l sont différentes si leurs spins sont différents. La diffusion incohérente est propre à la diffusion de neutrons, elle vient de l'incohérence de spin et de l'incohérence isotopique. Dans le cas des rayons X, la diffusion incohérente est liée à l'effet Compton qui ne sera pas discuté ici. L'incohérence de spin est liée au spin $\frac{1}{2}$ du neutron qui interagit avec le spin d'un noyau atomique I . De ce fait, l'état de spin peut valoir : $I + \frac{1}{2}$ ou $I - \frac{1}{2}$, ce qui engendre deux longueurs de diffusion qui ont la même probabilité. L'incohérence isotopique est liée aux différences de longueur de diffusion de chaque isotope d'un même atome. Les fluctuations de longueurs de diffusion donnent naissance à une section efficace différentielle de diffusion décrite par l'équation :

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = n(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) + \langle b \rangle^2 \sum_j^n \sum_l^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)} \quad (\text{II} - 23)$$

Dans l'équation (II-23), le premier terme est lié à contribution de la section efficace différentielle de diffusion incohérente, la longueur de diffusion incohérente s'écrit⁸ :

$$b_{inc} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} \quad (\text{II} - 24)$$

Le deuxième terme est la contribution de la section efficace différentielle de diffusion cohérente, la longueur de diffusion cohérente s'écrit⁸ :

$$b_{coh} = \langle b \rangle \quad (\text{II} - 25)$$

La section de diffusion différentielle cohérente dépend des corrélations entre les positions des différents atomes à différents temps, elle informe sur les effets d'interférences liés à $e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}$. La section de diffusion différentielle incohérente donne des informations sur la position des atomes à différents temps, elle n'informe pas sur les effets d'interférences.

L'intensité diffusée est liée à la section efficace différentielle de diffusion par l'équation (II-21). L'intensité diffusée est dépendante du terme cohérent et du terme incohérent. La diffusion cohérente⁹ donne des informations sur la structure des échantillons. En ce qui concerne la diffusion de neutrons, l'intensité diffusée est la somme du terme cohérent et du terme incohérent. La diffusion incohérente ne donne aucune information de structure, mais elle est utilisée dans les techniques de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) pour renseigner sur l'autodiffusion des atomes possédant une grande section efficace de diffusion incohérente. La technique QENS à temps de vol a été utilisée dans cette thèse pour étudier l'autodiffusion des molécules d'eau au sein des films autoportés.

2.5 Facteur de forme et structure

Dans le cas d'un système où la concentration en objets est suffisamment grande pour permettre des interactions entre les différents objets, l'intensité diffusée est proportionnelle au facteur de forme $P(\vec{q})$ et au facteur de structure $S(\vec{q})$ tel que :

$$I(\vec{q}) \sim \Delta b_{coh}^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (\text{II} - 26)$$

Où Δb_{coh} est la différence de longueur de diffusion cohérente au sein de l'échantillon étudié. Le facteur de forme et le facteur de structure issus de la diffusion cohérente sont des grandeurs utilisées dans le cadre des expériences de diffusion aux petits angles (SAXS, SANS).

En considérant N molécules de n atomes, il est nécessaire d'introduire les indices h et k dans l'équation (II-23). Dans le cas où $h = k$, les interactions entre diffuseurs ont lieu au sein des molécules. Lorsque $h \neq k$ et $j \neq l$, la section efficace différentielle de diffusion cohérente est donnée par l'équation suivante⁸ :

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = b_{coh}^2 \left(\sum_h^N \sum_k^N \sum_j^n \sum_l^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{h,j} - \vec{r}_{k,l})} \right) \quad (\text{II} - 27)$$

À partir de l'équation (II-27), deux grandeurs sont définies :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{n^2} \sum_j^n \sum_l^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{h,j} - \vec{r}_{k,l})} \quad (\text{II} - 28)$$

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_h^N \sum_k^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{h,j} - \vec{r}_{k,l})} \quad (\text{II} - 29)$$

La première grandeur $P(\vec{q})$ est le facteur de forme, elle reflète les interférences entre les diffuseurs d'un même objet et permet d'accéder à la géométrie et la taille de l'objet. La deuxième grandeur $S(\vec{q})$ est le facteur de structure, qui décrit les corrélations de position entre les centres de gravité des objets. Le facteur de structure $S(q)$ tend vers 1 pour des grandes valeurs de vecteur diffusion q , car à cette échelle, on considère être à la taille des particules. Le facteur de forme $P(q)$ tend lui vers 1 pour des petites valeurs de q .

2.6 Diffusion incohérente : accès à la dynamique

La diffusion incohérente des neutrons est utilisée pour étudier la dynamique des atomes ayant une grande longueur de diffusion incohérente b_{inc} . L'étude de la dynamique des atomes nécessite cependant d'explicitier la différence entre la diffusion : élastique, inélastique et quasi-élastique.

2.6.1 Diffusion élastique et inélastique

Lorsqu'ils diffusent, les neutrons peuvent échanger de la quantité de mouvement et de l'énergie avec les atomes de l'échantillon, le transfert de moment est défini par l'équation :

$$\Delta\vec{p} = \hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \quad (\text{II} - 30)$$

Avec \vec{k}_i et \vec{k}_f les vecteurs d'ondes incident et diffusée et q le vecteur de diffusion. Le transfert d'énergie $\hbar\omega$ est défini à partir de la quantité de mouvement tel que :

$$\Delta E = \hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \quad (\text{II} - 31)$$

Où ω est la fréquence angulaire, E_i l'énergie initiale et E_f l'énergie finale. Il existe deux types de diffusion selon la valeur du transfert d'énergie qui sont explicités dans la **Figure.II-4**. Lors de la diffusion élastique, les neutrons interagissent avec les noyaux sans perte d'énergie, c'est le cas des expériences de diffusion aux petits angles de neutrons⁶ qui apportent des informations sur la structure de l'échantillon. Dans ce cas, $k_i = k_f$ et $\Delta E = \hbar\omega = 0$. La diffusion inélastique implique elle un échange d'énergie entre les neutrons et les noyaux de l'échantillon. Ce type de diffusion donne des informations sur les atomes « mobiles » au sein de l'échantillon. Dans ce cas, $k_i \neq k_f$ et $\Delta E = \hbar\omega \neq 0$. Une quantité d'énergie est perdue lorsque $E_f < E_i$ et $k_f < k_i$ et est gagnée lorsque $E_f > E_i$ et $k_f > k_i$. C'est à partir de la diffusion engendrant de petites différences de transfert d'énergie qu'apparaît la diffusion quasi-élastique de neutrons.

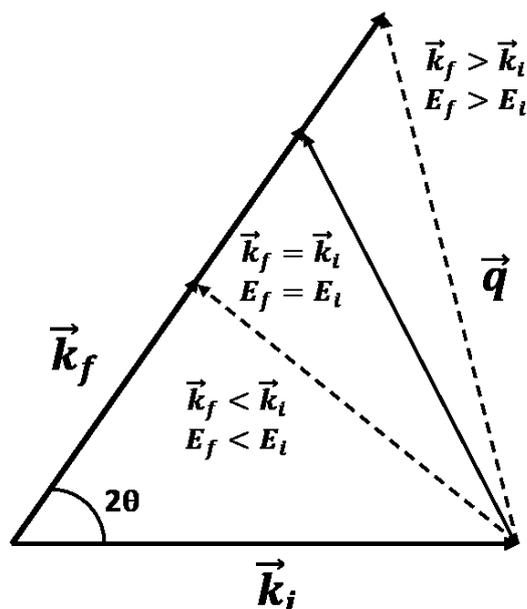


Figure.II-4 : Représentation du vecteur de diffusion \vec{q} en fonction de différentes valeurs du vecteur d'onde diffusée \vec{k}_f . La diffusion est élastique lorsque $k_i = k_f$ et inélastique lorsque $k_i \neq k_f$.

Le neutron est diffusé de manière isotrope lorsqu'il interagit avec le noyau d'un atome, ce phénomène pouvant être caractérisé par les longueurs de diffusion cohérente et incohérente¹⁰ définie dans les équations (II-24) et (II-25). La longueur de diffusion a aussi une partie imaginaire représentant l'absorption de la particule qui ne sera pas discutée ici. La partie réelle de la longueur de diffusion est liée à la section efficace différentielle de diffusion avec le terme cohérent de l'équation (II-25) et le terme incohérent de l'équation (II-24). L'hydrogène 1H est l'élément ayant la plus grande longueur de diffusion incohérente ([Tableau.II-5](#))⁹.

Tableau.II-5 : Longueur de diffusion cohérente et incohérente pour les neutrons et longueur de diffusion cohérente pour les rayons X [⁹].

Numéro atomique Z	Éléments naturels ou isotopes	Neutrons		Rayons X
		b_{coh} (10^{-12} cm)	b_{inc} (10^{-12} cm)	b_{coh} (10^{-12} cm)
1	H	-0.374	2.53	0.282
	D	0.667	0.404	0.282
6	C	0.665	0.005	1.69
	^{13}C	0.619	0.05	1.69
25	Mn	-0.373	0.179	7.05
28	Ni	1.03	0.64	7.90
	^{58}Ni	1.44	0	
	^{60}Ni	0.28	0	

La double section efficace différentielle de diffusion $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ décrit de manière plus précise l'interaction neutron-noyau⁴. Elle correspond au nombre de neutrons diffusés par unité de temps dans un angle solide $\Delta\Omega$, d'énergie finale comprise entre $E_f + dE_f$ et normalisée par le flux de neutrons incident. La double section efficace différentielle de diffusion dépend des propriétés statiques et dynamiques liées à la fonction de corrélations de paires $G(\vec{r}, t)$ et la fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r}, t)$. La fonction de corrélation de paires $G(\vec{r}, t)$ exprime la probabilité de trouver un noyau à la position \vec{r} et au temps t sachant qu'un autre noyau se trouve à la position $\vec{r} = 0$ et au temps $t = 0$, et est liée à la diffusion cohérente. La fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r}, t)$ décrit la probabilité de trouver un noyau à la position \vec{r} et au temps t si ce même noyau se trouvait auparavant à la position $\vec{r} = 0$ et au temps $t = 0$, elle est liée à la diffusion incohérente. La double section efficace différentielle de diffusion s'exprime en fonction de la longueur de diffusion telle que :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{\hbar k_i} 4\pi [b_{coh}^2 S_{coh}(\vec{q}, \omega) + b_{inc}^2 S_{inc}(\vec{q}, \omega)] \quad (\text{II} - 32)$$

Avec $S_{coh}(\vec{q}, \omega)$ la fonction de diffusion cohérente et $S_{inc}(\vec{q}, \omega)$ la fonction de diffusion incohérente définie par les équations :

$$S_{coh}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (\text{II} - 33)$$

$$S_{inc}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G_s(\vec{r}, t) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (\text{II} - 34)$$

La fonction de diffusion cohérente $S_{coh}(\vec{q}, \omega)$ est obtenu par une double transformée de Fourier en espace et en temps de la fonction de corrélations de paires $G(\vec{r}, t)$, tandis que la fonction de diffusion incohérente $S_{inc}(\vec{q}, \omega)$ par une double transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r}, t)$. Les transformées de Fourier pour la partie cohérente et la partie incohérente sont similaires et peuvent être résumées de manière suivante :

$$G(\vec{r}, t) \begin{array}{c} \xrightarrow{FT^{-1}(\vec{r})} \\ \xleftarrow{FT(\vec{r})} \end{array} I(\vec{q}, t) \begin{array}{c} \xrightarrow{FT^{-1}(t)} \\ \xleftarrow{FT(t)} \end{array} S(\vec{q}, \omega) \quad (\text{II} - 35)$$

Avec $I(\vec{q}, t)$ la fonction de diffusion intermédiaire.

2.6.2 Diffusion quasi-élastique

Dans la suite, nous considérons seulement la diffusion incohérente de neutrons. Dans des échantillons de type argileux hydratés, l'intensité mesurée est dominée par la diffusion incohérente des atomes H qui a différentes contributions qu'il est nécessaire de considérer. La diffusion élastique représente le nombre d'atomes immobiles au sein de l'échantillon. La diffusion quasi-élastique décrit la diffusion des atomes H mobiles. Les mouvements atomiques peuvent être découplés du fait qu'ils opèrent à des temps caractéristiques différents⁵ (translation : $10^{-9} - 10^{-10}$ s, rotation : $10^{-11} - 10^{-12}$ s, vibration : $10^{-14} - 10^{-15}$ s). La fonction de diffusion peut alors être approximé par la convolution des différents mouvements :

$$S_{inc}(\vec{q}, \omega) = S_{inc}^{trans}(\vec{q}, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega) \otimes S_{inc}^{vib}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{II} - 36)$$

Avec $S_{inc}^{trans}(\vec{q}, \omega)$ la fonction de diffusion du mouvement de translation des atomes, $S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega)$ celui de rotation et $S_{inc}^{vib}(\vec{q}, \omega)$ celui correspondants à la vibration des atomes.

Dans le cas du QENS, les mouvements de diffusion sont décrits par la translation et la rotation. Le mouvement de vibration peut être décrit par le facteur de Debye-Waller $e^{-(u^2)q^2/3}$ ($\langle u^2 \rangle$ est la moyenne quadratique de vibration d'un atome de l'échantillon). Dans ce cas-là, la fonction de diffusion incohérente s'écrit :

$$S_{inc}(\vec{q}, \omega) = [S_{inc}^{trans}(\vec{q}, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega)] e^{-\langle u^2 \rangle q^2 / 3} \quad (\text{II} - 37)$$

Il existe différents modèles qui permettent de décrire la fonction de diffusion des mouvements de rotation et de translation.

2.6.3 Technique QENS à temps de vol

La technique QENS à temps de vol a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour étudier l'autodiffusion de l'eau au sein des films autoportés. La [Figure.II-5](#)¹¹ explicite la technique de temps de vol. C'est une technique classique de diffusion quasi-élastique, nous décrivons ici la technique de temps de vol en géométrie directe. Dans ce cas, le faisceau monochromatique de neutrons envoyé sous forme de pulse interagit avec l'échantillon. Le transfert d'énergie est déduit du temps de vol t_{tof} sur une distance connue⁵. L'instrument de la ligne FOCUS de la source continue SING utilisée dans le cadre de ces expériences est décrit dans le **chapitre V**. La résolution de l'instrument est définie à partir de la longueur d'onde du faisceau incident et du degré monochromatique de l'instrument. Plus la longueur d'onde et le degré monochromatique sont élevés plus la résolution est grande. Le couplage de la résolution et de l'intensité du flux des neutrons qui décroît est l'une des limitations de la technique de temps de vol, mais elle permet l'acquisition de résultats sur une gamme large d'angles de diffusion. Dans les mesures de QENS à temps de vol, le nombre de neutrons est compté en fonction du temps d'arrivée sur les détecteurs et ils sont étalés sur une gamme large d'angle 2θ . Les neutrons arrivent sur les détecteurs à une valeur d'énergie et de vecteur de diffusion q différente. L'intensité $I(2\theta, t_{tof})$ est ensuite convertie en fonction de diffusion $S_{inc}(q, \omega)$. La conversion du temps de vol t_{tof} en transfert d'énergie est décrite par l'équation suivante :

$$\Delta E = \frac{1}{2} m (\Delta v)^2 = \frac{1}{2} m l^2 \left[-\frac{\Delta t_{tof}}{t_0^2 + t_0 \Delta t_{tof}} \right]^2 \quad (\text{II} - 38)$$

Avec m la masse du neutron, l la distance parcourue par le neutron, v sa vitesse, t_0 le temps de vol des neutrons diffusés élastiquement et Δt_{tof} la différence de temps de vol entre les neutrons diffusés de manière quasi-élastique et élastique. À partir des équations (II-30) et (II-31) le lien entre le vecteur de diffusion q , la fréquence angulaire ω et l'angle de diffusion 2θ est définie par :

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} = 2E_i - \hbar\omega - 2 \cos(2\theta) \sqrt{(E_i)^2 - E_i \hbar\omega} \quad (\text{II} - 39)$$

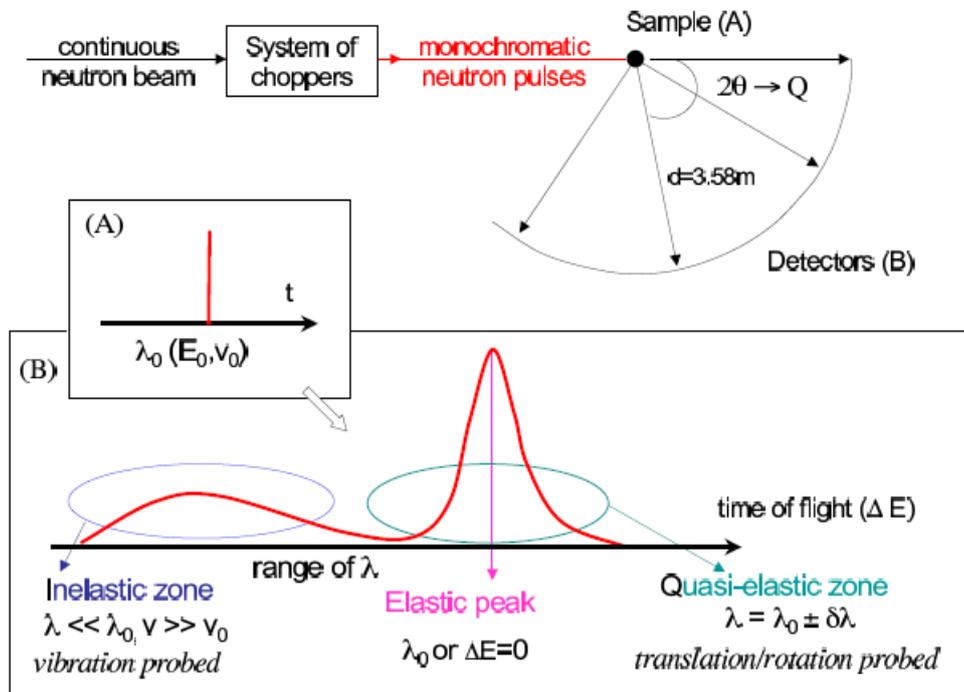


Figure.II-5 : Principe de la technique de temps de vol. Un faisceau continu de neutrons est haché par un système de « choppers » pour former un faisceau monochromatique de neutrons envoyé sur l'échantillon sous forme de « pulses ». (A) Les neutrons sont détectés sur une certaine gamme d'angles de diffusion 2θ . Le signal pour chaque détecteur est représenté en fonction du temps. (B) Chaque détecteur reçoit un signal de neutrons possédant différentes longueurs d'ondes. Ce signal est représenté en fonction du temps de vol. En fonction de la valeur du transfert d'énergie les différents mouvements atomiques sont observés dans la zone quasi-élastique et la zone inélastique [11].

2.6.4 Modèles de diffusion

La longueur de diffusion incohérente importante de l'hydrogène fait de la diffusion quasi-élastique une technique intéressante pour étudier la dynamique de l'eau au sein du bulk ou dans des géométries confinées. Les modèles de diffusion de translation à longues portées sont décrits par la seconde loi de Fick en fonction de la fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r}, t)$ tel que⁵ :

$$D\nabla^2 G_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II} - 40)$$

Avec D le coefficient de diffusion de translation des atomes. Cette équation est valable lorsqu'il n'existe pas de conditions aux limites dans le système à géométrie tridimensionnelle étudié. La fonction d'autocorrélation peut se formuler sous forme d'une solution gaussienne qui satisfait l'équation (II-40) :

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}} \quad (\text{II} - 41)$$

En utilisant la double transformée de Fourier en espace et en temps de l'équation (II-35) avec le module du vecteur d'onde de diffusion $|\vec{q}|$, l'intensité diffusée et la fonction de diffusion incohérente sont donnés par les équations :

$$S_{trans}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_t(q)}{\omega^2 + \Gamma_t^2(q)} \quad (\text{II} - 42)$$

Avec ω la fréquence angulaire et $\Gamma_t(q)$ la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction de Lorentz de l'équation (II-42), décrit par l'équation :

$$\Gamma_t = \hbar D q^2 \quad (\text{II} - 43)$$

Ce modèle de diffusion par translation est correct dans la gamme des petites valeurs de q , c'est-à-dire à de grandes distances de diffusion. Pour des grandes valeurs de q , ce modèle n'est plus valable, car la diffusion à l'échelle atomique n'est plus négligeable.

Il existe d'autres modèles de diffusion liés à la diffusion par saut qui ne sont pas discutés ici. Nous discuterons brièvement du modèle de diffusion pour le mouvement rotationnel. Le modèle développé par Sears^{5,12} est un modèle de rotation isotrope d'une sphère, qui a été développé en considérant les réorientations des atomes d'une molécule. La fonction de diffusion dans ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$S_{rot}(q, \omega) = j_0^2(QR)\delta(\omega) + (1 - j_0^2(QR))\Gamma_r(q) \quad (\text{II} - 44)$$

R est le module du vecteur de position entre l'atome et le centre de masse de la molécule, $\Gamma_r(q)$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne exprimant la composante de rotation et $\delta(\omega)$ la fonction de Dirac. Le terme j_0 vient des fonctions de Bessel¹³ ($\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)j_l^2(x) = 1$) dans lequel, les termes à grande valeur de q donnent de faibles valeurs d'intensités au développement infini de la série. En combinant désormais les fonctions diffusées de rotation et translation à partir de l'équation (II-37), la fonction de diffusion s'écrit :

$$S(q, \omega) = e^{-\frac{\langle u^2 \rangle q^2}{3}} [Aj_0^2(QR)\Gamma_t(q) + A(1 - j_0^2(QR))[\Gamma_t(q) \otimes \Gamma_r(q)] + B\delta(\omega)] \quad (\text{II} - 45)$$

Dans le cas des argiles, le coefficient A correspond à l'intensité diffusée par les atomes d'hydrogène mobiles de l'espace interfoliaire et le coefficient B aux atomes d'hydrogène structuraux qui eux ne diffusent pas¹¹. Dans cette équation, l'intensité du pic élastique est donnée par le terme $B\delta(\omega)$ et l'intensité quasi-élastique par une fonction lorentzienne de translation $Aj_0^2(QR)\Gamma_t(q)$ et la convolution entre une lorentzienne de translation et une de rotation $A(1 - j_0^2(QR))[\Gamma_t(q) \otimes \Gamma_r(q)]$. Dans la région de $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, pour $R = 1 \text{ \AA}$ le terme de translation domine le terme de convolution translation-rotation, il peut donc être négligé¹¹. Cette approximation sera utilisée dans les résultats de QENS de cette étude pour considérer seulement le mouvement de translation des atomes d'hydrogène des échantillons feuillet-sphère.

2.7 Microscopie électronique en transmission : TEM

La microscopie électronique en transmission consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon de faible volume et de faire une observation dans l'espace direct contrairement aux techniques de diffusion de rayons X et neutrons. Elle permet d'analyser la structure, la morphologie et la composition chimique des divers échantillons avec une résolution nanométrique qui peut atteindre l'échelle atomique. La [Figure.II-6](#)¹⁴ présente les différents composants d'un microscope électronique à transmission opérant à des tensions d'accélération de l'ordre de la centaine des kV. L'interaction électrons-matière est à la base du fonctionnement de cette technique. Les électrons primaires constituant le faisceau sont accélérés et interagissent avec les atomes de l'échantillon. Ils en résultent différents types de particules après interaction :

- Les électrons rétrodiffusés sont issus des électrons primaires qui ont été renvoyés par les atomes de l'échantillon par interaction quasiment élastique.
- Les électrons secondaires sont issus de la collision avec les électrons de valence des atomes de l'échantillon qui transmettent une partie de leur énergie, c'est une diffusion inélastique.
- Les électrons transmis sont ceux qui traversent l'échantillon après avoir subi une interaction élastique (lorsqu'ils interagissent avec les noyaux) ou inélastique (généralement, suite aux interactions avec les électrons des nuages électroniques des atomes).
- Les photons sont produits lorsque les électrons du faisceau primaire causent l'ionisation ou l'excitation d'un électron d'un atome de l'échantillon. Lors de la relaxation, un autre électron prend la place de l'électron éjecté qui émet alors un photon dont l'énergie peut être liée à la nature chimique de l'atome de l'échantillon.

Les différentes particules émises ou appartenant au rayonnement incident peuvent être utilisées dans les techniques de TEM et MEB pour obtenir des informations de nature structurale, morphologique et chimique sur l'échantillon d'étude¹⁵. La technique de TEM utilise elle le faisceau d'électrons transmis pour une observation de l'échantillon en transmission. Les différents composants du microscope assurent la formation et la transmission

du faisceau d'électrons à travers l'échantillon (**Figure.II-6**). Le microscope est constitué d'un canon où les électrons sont émis par une pointe sous l'effet de la température ou par émission de champ. Sur le parcours des électrons, plusieurs lentilles et diaphragmes sont présents avant et après l'échantillon. Les lentilles condenseurs focalisent le faisceau et la première lentille objectif forme la première image de l'objet. Les lentilles en dessous de l'échantillon vont permettre de projeter l'image sur le détecteur. Le faisceau transmis est le résultat d'une diffusion élastique et inélastique qui induit un contraste spécifique des images observées. En microscopie classique, l'image de l'objet est une projection en deux dimensions. En mode de fonctionnement conventionnel, le faisceau d'électrons arrive parallèlement à la colonne du microscope.

Les échantillons sont observés sur des grilles spécifiques, généralement en cuivre et, recouvertes d'une membrane de carbone avec des trous. Il est nécessaire dans cette méthode que l'épaisseur du dépôt ne dépasse pas une centaine de nanomètres pour assurer une transmission correcte des électrons et des images de rapport signal sur bruit exploitable.

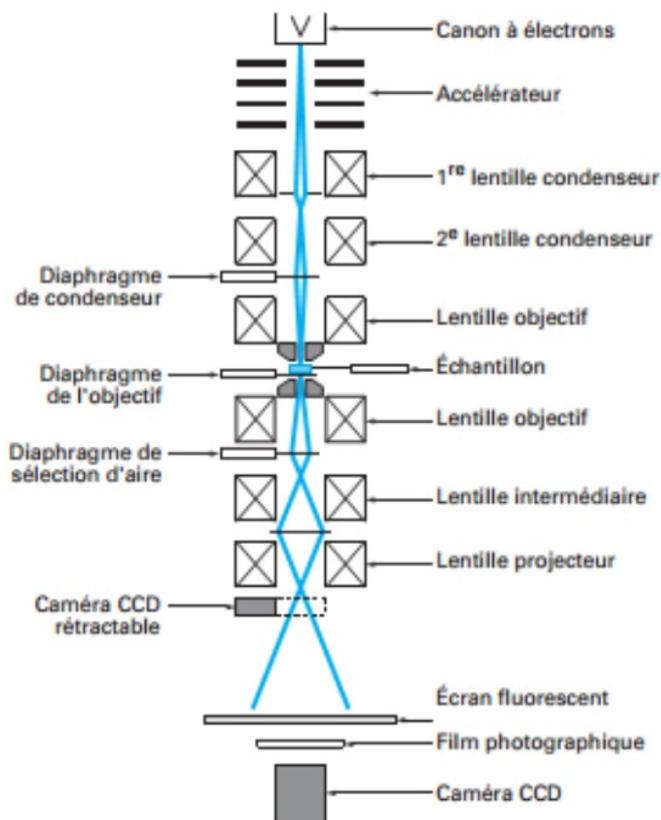


Figure.II-6 : Schéma d'un microscope électronique à transmission conventionnel [14].

2.8 Tomographie électronique

2.8.1 Principe

La tomographie électronique est une technique d'imagerie qui fournit des informations sur la structure des nanomatériaux en trois dimensions. Nous allons nous intéresser à cette technique dans le cadre de la microscopie électronique en transmission, pour simplifier, nous appellerons cette technique : TEM 3D. Elle consiste à reconstruire le volume d'un échantillon à partir des séries d'images de projection 2D obtenues à différents angles de tilts de l'échantillon. La tomographie électronique permet de reconstruire le volume d'un échantillon qui doit être suffisamment mince et contrasté. L'échantillon est incliné au fur et à mesure de l'acquisition pour obtenir des images à différents angles de tilts, une mise au point étant nécessaire à chaque angle de tilt et donc pour chaque image de projection. La série d'images de projection est utilisée pour remonter à une reconstruction 3D du volume de l'objet à l'aide de différents algorithmes de reconstruction. La qualité de la reconstruction dépend du nombre de projections, des angles de tilts extrêmes et des caractéristiques de l'objet considéré de l'échantillon. La tomographie électronique fournit des informations volumiques sur la morphologie, la structure interne et l'organisation à très petite échelle. Dans le cas de matériaux poreux, elle permet d'accéder à la distribution en taille des pores, le volume des pores et la connectivité entre pores^{16,17}.

2.8.2 Alignement des images de projection

La première étape de reconstruction du volume consiste à aligner les images de projection obtenues aux différents angles de tilts pour les mettre dans le même référentiel spatial. En effet, la position de l'axe de tilt peut aussi se décaler lors de l'acquisition des images de projection. Il existe différents logiciels pour aligner les images de projection qui utilisent différents algorithmes. La fonction de corrélation croisée entre deux images et l'un des algorithmes d'alignement les plus utilisés, elle est basée sur le calcul de la corrélation entre deux images successives en regardant les différentes positions relatives possibles de la seconde image par rapport à la première. Une méthode plus utilisée et efficace pour l'alignement des images est l'utilisation de marqueurs. De manière générale, des particules d'or très contrastées et monodisperses sont déposées sur la grille de TEM pour faciliter l'alignement des images de

manière géométrique. En plus, cette méthode permet aussi d'appliquer plusieurs corrections aux images de la série de tilt, dont l'origine sont le fait que les grandissements ne sont pas tout à fait identiques sur toutes les images à cause d'une mise au point légèrement différente, ainsi que la présence des distorsions induites par l'observation d'un objet très incliné par rapport au plan d'observation comme c'est le cas aux grands angles de tilt.

2.8.3 Reconstruction de volume

Lorsque l'alignement des images est effectué, l'étape suivante consiste à reconstruire le volume de l'objet. La reconstruction de l'objet est réalisée en utilisant différents algorithmes de reconstructions analytiques ou itératifs^{15,17}. Les méthodes de reconstruction analytiques effectuent la reconstruction dans l'espace réciproque de Fourier ou directement dans l'espace direct par (rétroprojection), elles permettent de passer des projections 2D au volume 3D de l'échantillon observé. La transformée de Fourier permet d'établir le lien entre l'objet observé et ses projections. Une représentation géométrique intéressante du processus de reconstruction découle du théorème de la coupe centrale qui indique que la transformée de Fourier d'une projection 2D d'un objet correspond à une section centrale dans l'espace réciproque qui est perpendiculaire à la direction de projection. La transformée de Fourier de chaque projection, correspond à une coupe dans l'espace de Fourier orientée perpendiculairement à la direction de la projection. Les TF des projections ne peuvent cependant pas remplir de façon homogène tout l'espace de Fourier à cause des angles de tilts expérimentaux limités et du remplissage discret de l'espace de Fourier. Il n'est pas possible en pratique d'obtenir en microscopie des angles de tilts de $\pm 90^\circ$. Cet espace vide est représenté par un cône dans l'espace de Fourier qui induit un manque d'information et une distorsion des objets dans cette direction. La [Figure.II-7](#)¹⁸ explicite le processus de passage des projections 2D aux coupes centrales dans l'espace de Fourier, elle montre aussi la zone de l'espace de Fourier qui n'est pas complétée.

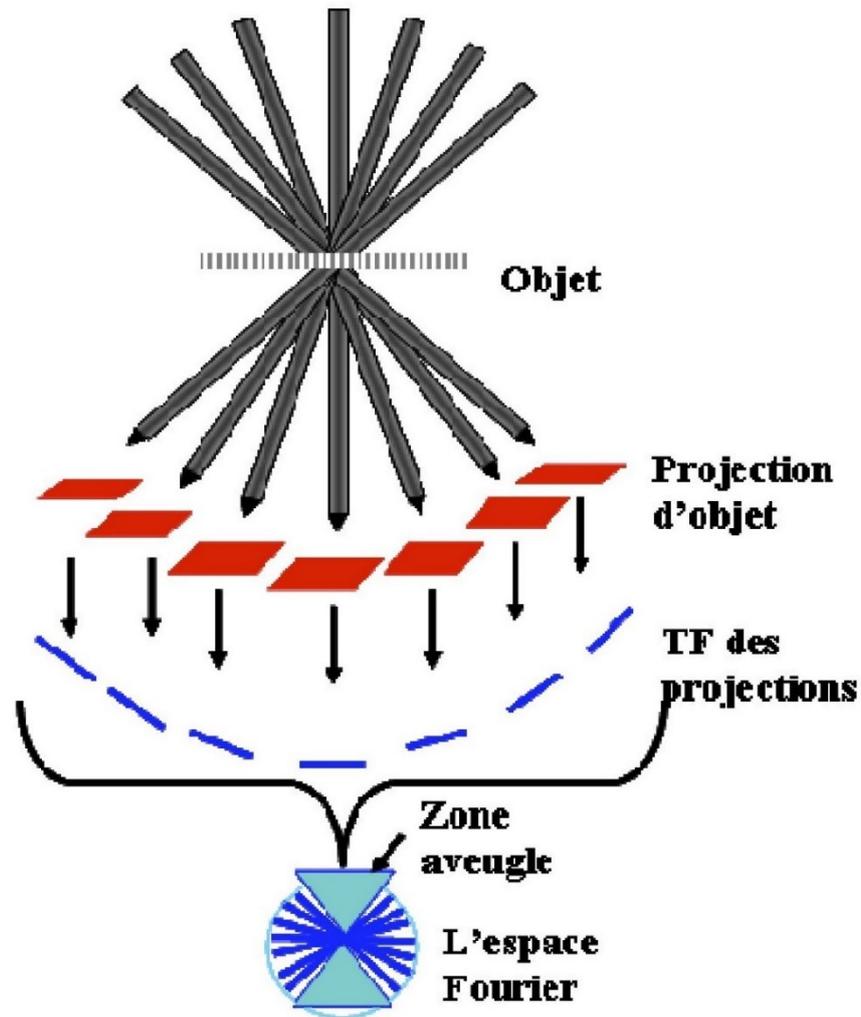


Figure.II-7 : Schéma d'illustration du passage des projections d'un objet à sa représentation dans l'espace de Fourier. Les différentes projections de l'objet représentées en rouge dans l'espace direct sont rajoutées dans l'espace de Fourier représenté par le cercle en bleu. Une partie de l'espace de Fourier reste vide à cause du manque d'informations lié aux angles de tilts expérimentaux limités [18].

L'algorithme de « back-projection » (rétroprojection en français) est cependant la méthode la plus utilisée des algorithmes analytiques. Dans cet algorithme, les intensités des pixels de chaque projection sont étalées dans la direction de projection sur une droite. Dans ce cas, les voxels dans l'espace 3D sont à l'intersection de toutes les droites formées à partir des projections. La rétroprojection est une méthode simple de reconstruction, mais la reconstruction obtenue est généralement floue ce qui peut être expliqué par la contribution plus importante des basses fréquences qui contribuent le plus dans la reconstruction. Les basses fréquences étant situés au centre de l'espace de Fourier les informations sont plus conséquentes que sur les extrémités ; l'algorithme de rétroprojection filtrée permet de corriger cet effet. De plus, les algorithmes de reconstruction itératifs sont une alternative intéressante pour diminuer les

artéfacts de reconstruction. Les méthodes de reconstruction itératives les plus connues sont la technique de SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique) et la technique ART (Algebraic Reconstruction Techniques)^{19,20}. La technique de SIRT est plus stable mathématiquement sa différence avec l'algorithme ART est qu'elle compare l'ensemble des projections calculé à partir de la reconstruction avec les projections expérimentales. Dans l'algorithme ART, la reconstruction est corrigée à chaque image de projection au même angle de tilt. Le nombre d'itérations effectué doit être suffisamment grand pour que l'algorithme converge. Il existe différents logiciels qui aident à réaliser l'étape d'alignement des images et la reconstruction du volume. Une fois le volume reconstruit d'autres programmes sont utilisés pour modéliser et analyser le volume de l'objet reconstruit. Dans le cadre de cette thèse, le programme eTomo a été utilisé pour l'alignement des images de projection et le programme TomoJ pour reconstruire le volume à l'aide des algorithmes analytiques et itératifs.

2.9 Microscopie électronique à balayage : MEB

La microscopie à balayage est basée sur le principe d'interaction électron-matière comme la microscopie en transmission. Les composants d'un microscope à balayage sont similaires à ceux d'un microscope à transmission, la différence principale étant liée au composant permettant le « balayage » des électrons. Le système est composé d'un canon à électrons dont le faisceau traverse plusieurs lentilles condenseurs pour focaliser le faisceau. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon grâce à un système de bobines de balayage. Les images obtenues en MEB sont formées par la lentille objectif et les différents détecteurs qui récoltent les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires ou les photons selon l'intérêt lié à l'observation. La résolution spatiale du MEB dépend de la distance entre l'échantillon et le détecteur d'électrons, la tension d'accélération utilisée et le volume d'échantillon qui interagit avec le faisceau d'électrons, certains microscopes MEB atteignent une résolution nanométrique^{21,22}. Le MEB ne demande pas une préparation spéciale des échantillons comme en TEM. Elle nécessite seulement que l'échantillon soit conducteur pour cela un métalliseur est utilisé pour déposer une couche conductrice par évaporation sur l'échantillon. Le schéma d'un microscope électronique à balayage est représenté dans la [Figure.II-8](#)²³.

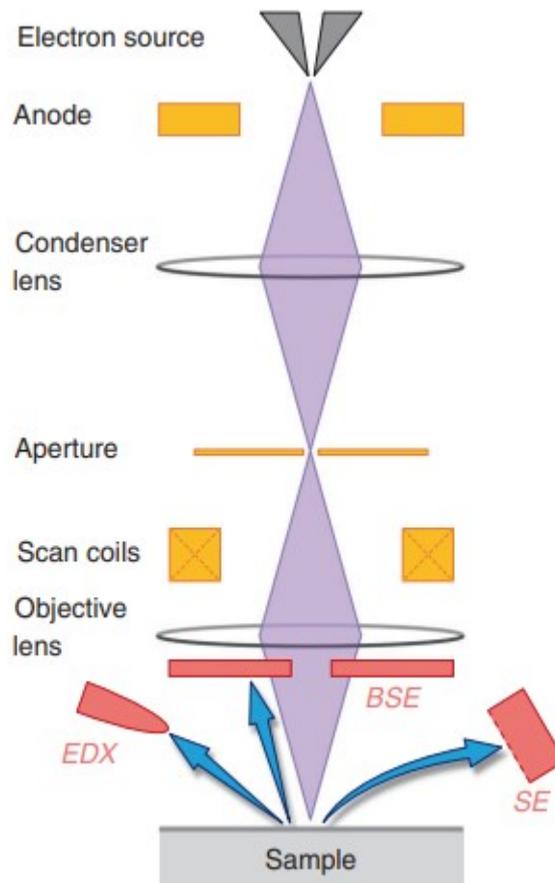


Figure.II-8 : Schéma d'un microscope électronique à balayage. Les différents détecteurs sont utilisés pour former les différentes images que l'on souhaite observer. EDX : détecte les photons. BSE : collecte les électrons rétrodiffusés. SE : collecte les électrons secondaires [23].

2.10 Microscopie à rayons X

2.10.1 Principe

La microscopie à rayons X est basée sur un système optique comprenant des lentilles condenseurs pour concentrer le faisceau et éclairer l'échantillon et de lentilles objectif pour former une image agrandie de l'objet. Le fonctionnement d'un microscope à rayons X nécessite une source de photons. Il existe différents microscopes à rayons X installés sur des lignes de lumière de synchrotron. C'est le cas de la ligne Mistral du synchrotron ALBA de Barcelone et de la ligne Anatomix du synchrotron SOLEIL qui ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Nous avons discuté précédemment de l'interaction des rayons X avec la matière. Les rayons X

sont des ondes électromagnétiques dont l'énergie en fonction de la longueur d'onde est donnée par l'équation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II} - 46)$$

Avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. Les rayons X possèdent des longueurs d'onde plus courtes que le domaine du visible²⁴. La différence entre les domaines spectraux sera discutée en terme d'énergie en électron-volts. Nous allons distinguer les deux cas particuliers suivants : des rayons X mous qui ont une gamme d'énergie comprise entre 250 eV et quelques keV et les rayons X durs qui ont une gamme d'énergie variant de quelques keV à plusieurs dizaines de keV. La ligne Mistral du synchrotron ALBA utilise des rayons X mous permettant d'effectuer des observations de microscopie à la fenêtre de l'eau (~512 eV). Cette technique est particulièrement utilisée pour les matériaux biologiques, car le contraste d'absorption entre l'eau et le carbone dans ce type d'échantillon est naturellement élevé, ce qui permet une observation des détails de la structure sans la détériorer par ajout d'autres molécules. La ligne Anatomix du synchrotron SOLEIL utilise des rayons X durs en imagerie de contraste de phase qui transforme la différence de chemin optique au sein du faisceau de rayons X en contraste observable sur les images. Cette technique est aussi particulièrement intéressante pour les échantillons de types biologiques. Il existe différents types de microscope à rayons X : les microscopes à lentilles de Fresnel, les microscopes à miroirs et les microscopes sans lentilles. Les deux types de microscope à rayons X utilisées dans cette thèse sont des microscopes à lentilles de Fresnel et permettent d'effectuer des tomographies pour reconstruire le volume de l'échantillon observé. Dans la suite, nous allons discuter du fonctionnement d'un microscope à lentille de Fresnel et de l'imagerie en contraste de phase. Le principe de la tomographie de rayons X est similaire à celui de la tomographie électronique et ne sera pas développé dans le contexte de la microscopie à rayons X.

2.10.2 Microscope à lentilles de Fresnel

Les microscopes à lentilles de Fresnel permettent d'obtenir des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les lentilles de Fresnel forment des réseaux de diffractions circulaires constitués de zones concentriques transparentes et opaques (**Figure.II-9**). La lentille permet de concentrer le faisceau monochromatique de rayons X en un point, ce qui est rendu

possible par interférence constructive dans les différentes zones circulaires de la lentille. Le rayon d'une zone de la lentille est décrit par l'équation :

$$r_n^2 = Nn\lambda f + \left(\frac{Nn\lambda}{2}\right)^2 \quad (\text{II} - 47)$$

Avec N l'ordre de diffraction, n la zone considérée, λ la longueur d'onde du faisceau et f la distance focale entre la lentille et la zone de focalisation. Dans le cas où la distance focale f est beaucoup plus grande que le diamètre D de la lentille alors :

$$r_n^2 \approx Nn\lambda f \quad (\text{II} - 48)$$

La distance focale peut être calculée en connaissant le rayon r_n de l'anneau le plus externe et son épaisseur dr_n tel que :

$$f = \frac{2r_n dr_n}{\lambda} \quad (\text{II} - 49)$$

La résolution spatiale atteignable dans une expérience de microscopie à lentilles de Fresnel est directement reliée à l'épaisseur de l'anneau le plus externe de la lentille²⁵.

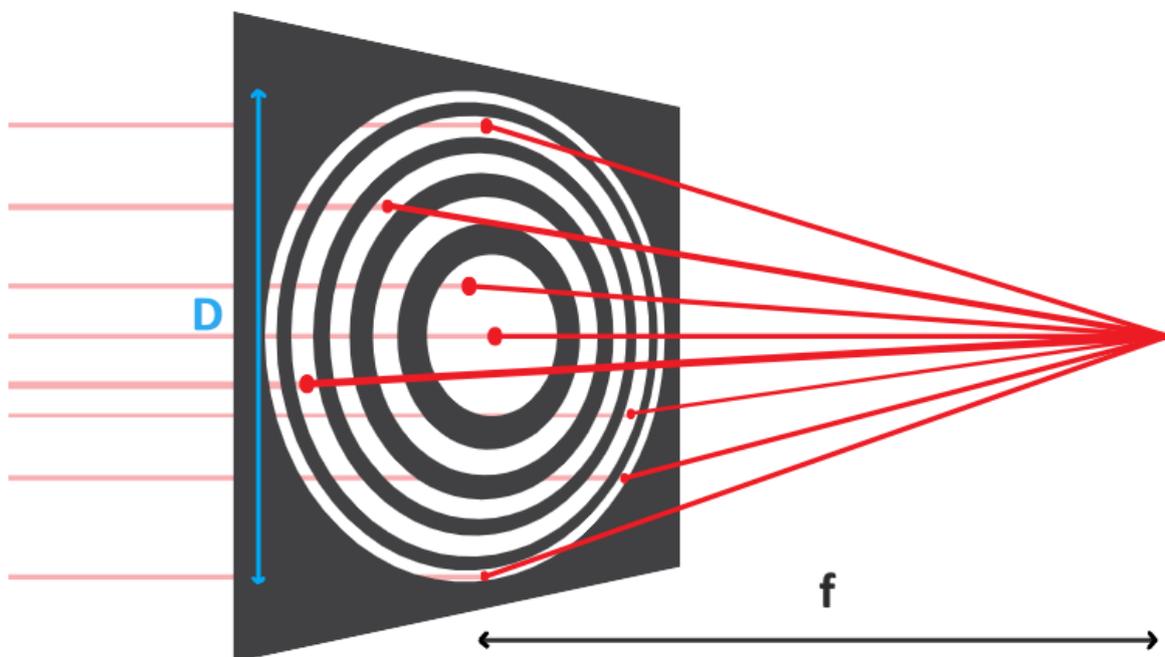


Figure.II-9 : Schéma d'une lentille de Fresnel. L'interférence constructive des différentes zones des anneaux circulaires permet de focaliser le faisceau monochromatique.

2.10.3 Contraste de phase

Dans l'imagerie à contraste de phase, la baisse d'intensité par atténuation du faisceau de rayons X est liée à l'indice de réfraction²⁶ de l'objet qu'il rencontre. L'amplitude et la phase des rayons X traversant l'objet sont modifiées, l'indice de réfraction complexe de l'objet subissant le passage des rayons X est donné par l'équation :

$$\underline{n} = 1 - \delta + i\beta \quad (\text{II} - 50)$$

Avec β la partie imaginaire de l'indice de réfraction qui décrit l'absorption du faisceau et δ la décrémentation de la partie réelle. L'atténuation s'exprime alors en fonction de l'indice de réfraction imaginaire :

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda} \quad (\text{II} - 51)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Dans le cas des rayons X, la partie réelle de l'indice de réfraction est légèrement inférieure à 1 dans l'air, la vitesse de phase à l'intérieur de l'objet est plus grande que la vitesse de la lumière. Cet aspect montre que les rayons X ont un comportement différent dans un milieu par rapport à la lumière visible, mais cela ne va pas à l'encontre du principe de la relativité. La partie réelle peut donc être exploitée pour retarder l'arrivée des rayons X sur l'objet. Le déphasage total du faisceau se propageant sur la distance z est décrit par l'équation suivante :

$$\Delta\Phi(x, y) = -\frac{2\pi}{\lambda} \int_0^z \delta(x, y, z) dz \quad (\text{II} - 52)$$

Le déphasage total correspond à la projection de la décrémentation $\delta(x, y, z)$ de la partie réelle de l'indice de réfraction, ce qui est en accord avec le principe de la tomographie. L'imagerie en contraste de phase peut aussi être réalisée sur des échantillons peu absorbants, mais avec une épaisseur suffisante. Cependant, une épaisseur trop importante ne permet pas d'avoir une résolution importante.

Dans les expériences de TXM sur des matériaux argileux, les termes d'absorption et de déphasage apparaissent simultanément, cela rend difficile la reconstruction de l'échantillon observé. De plus, dans le cadre des mesures effectuées en TXM X-mous à la fenêtre de l'eau, les images ont été obtenues avec des lentilles de Fresnel et traitées en mode d'absorption.

2.11 Résistance mécanique

2.11.1 Principe

Les propriétés de structure microscopiques des films autoportés ont été caractérisées par les techniques d'imagerie et de diffusion de rayons X. Il existe à ce jour peu d'études permettant de corréler la structure microscopique et macroscopique des films autoportés. En prenant en compte, cet aspect et la problématique de l'étude de la structure multi-échelle, des mesures de résistance mécanique en traction ont été effectuées sur les films autoportés. Le montage a été développé à l'école des Ponts et Chaussées et a été utilisé pour mesurer la contrainte de rupture des films. Considérons la déformation élastique d'un matériau, la déformation du matériau qui est aussi appelée allongement relatif Δl est donnée par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{II} - 53)$$

Avec l_0 la longueur initiale du matériau et l la longueur du matériau à la déformation calculée. Il est possible de définir la contrainte appliquée au matériau tel que :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{II} - 54)$$

F est la force de traction appliquée au matériau et S la surface du matériau où est appliquée la force de traction, la contrainte σ est homogène à une pression. Dans le cadre d'une déformation élastique, c'est-à-dire réversible à dire avant la rupture du film et sans déformation plastique, la loi de Hooke relie la contrainte et la déformation par l'équation suivante :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{II} - 55)$$

Où E est le module d'Young qui est homogène à une pression, il s'agit d'une grandeur intrinsèque au matériau caractérisé. La [Figure.II-10](#) explicite les différents régimes de déformations d'un matériau soumis à une contrainte de déformation. Dans le cadre des expériences de résistance en traction, nous avons mesuré la contrainte de rupture pour différents films autoportés, la déformation des films a aussi été mesurée en prenant des photos à différentes contraintes de déformation appliquée au film. Cependant, aucune déformation élastique ou plastique n'a été observée lors des essais de résistance en traction.

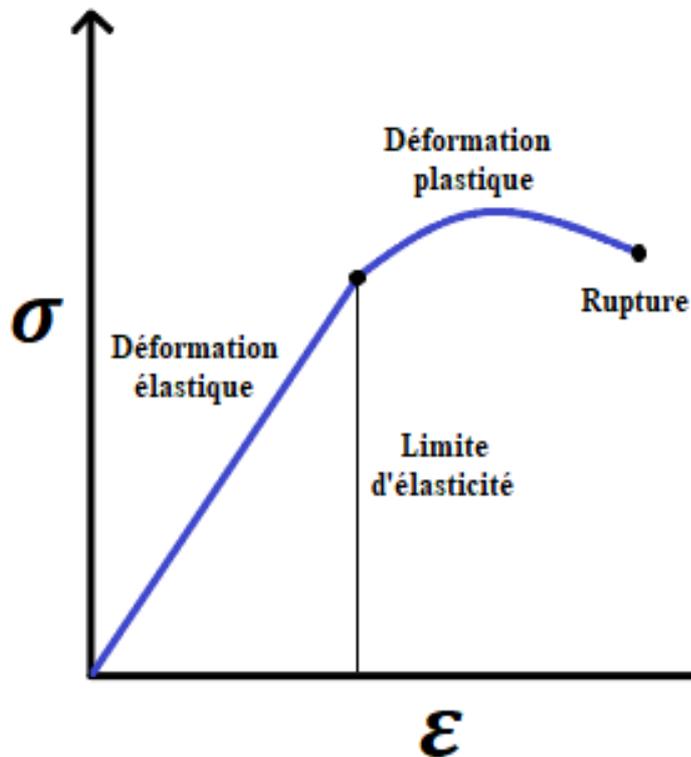


Figure.II-10 : Évolution de la contrainte σ appliquée en fonction de la déformation ϵ . La déformation élastique est réversible contrairement à la déformation plastique. Au point de rupture, l'échantillon rompt à une contrainte appelée : « contrainte de rupture », σ_c .

2.11.2 Préparation des films autoportés

Les films autoportés ont été préparés par dépôts sur les coupelles d'aluminiums en utilisant les ratios du [Tableau.II-3](#). Une fois le film formé et séché à température ambiante, il est découpé sous forme d'éprouvette à l'aide d'un emporte-pièce et d'une lame de rasoir ([Figure.II-11](#)). L'éprouvette est une forme classique utilisée dans les mesures de résistance mécanique, elle assure une meilleure répartition des charges et permet l'application de la contrainte sur la partie centrale du film. Les dimensions du film autoporté sont explicitées dans la [Figure.II-11](#). Pour des raisons pratiques concernant la fabrication de l'emporte-pièce, les bords de l'éprouvette ont une forme arrondie. La contrainte appliquée sur l'éprouvette s'applique sur la section droite du film, l'épaisseur e du film est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse et sert au calcul de la section où s'applique la contrainte : $S = a \times e$. Où a correspond à la largeur de 0.5 cm sur la [Figure.II-11](#) et e à l'épaisseur du film en μm .

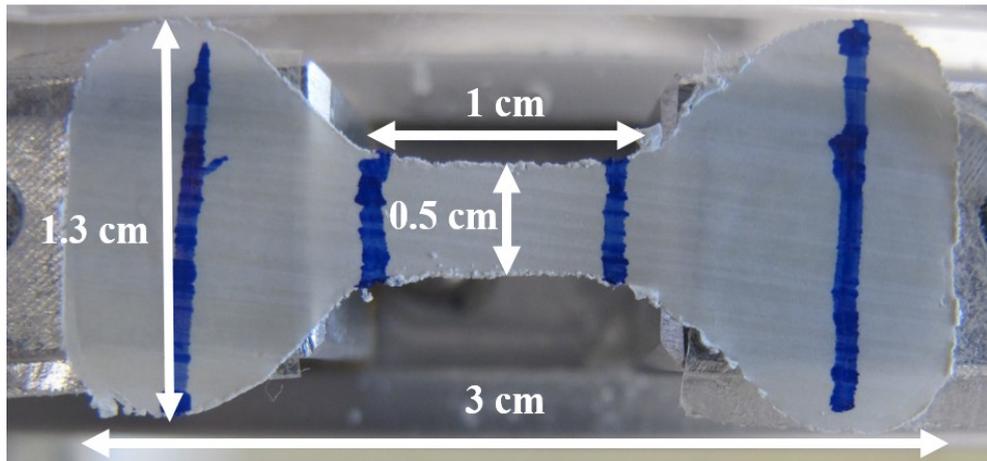


Figure.II-11 : Film autoporté découpé sous forme d'éprouvette à l'aide d'un emporte-pièce et d'une lame de rasoir. Les dimensions du film sont exprimées en centimètres.

2.11.3 Montage expérimental

Le montage mécanique utilisé est présenté dans la [Figure.II-12](#). Il est composé d'une partie basse pouvant accueillir une solution saline pour effectuer des mesures en humidité relative contrôlée, elle n'a pas été utilisée dans le cadre des mesures sur les films autoportés. La partie haute du montage ([Figure.II-12b](#)) contient deux pièces métalliques dont l'une est fixe et l'autre mobile, elles permettent l'étirement du film. Le film autoporté sous forme d'éprouvette est collé sur les deux pièces métalliques à l'aide de scotch double face. La pièce métallique mobile est reliée à un fil de 20 cm de longueur dont la tension et le déplacement sont assurés par une poulie circulaire ([Figure.II-12a](#)). Une bouteille en plastique est attachée au bout du fil, dans laquelle on remplit graduellement de l'eau afin d'augmenter la contrainte appliquée au fil autoporté. La force appliquée au film est le poids, de ce fait la contrainte de rupture du film est calculée par l'équation suivante :

$$\sigma_c = \frac{M_{eau}g}{S} \quad (\text{II} - 56)$$

Avec M_{eau} la masse d'eau ajoutée nécessaire pour la rupture du film, g l'accélération de la pesanteur et S la surface du film où s'applique la contrainte. La masse d'eau dans la bouteille est remplie graduellement par pas de 10 mL jusqu'à rupture du film autoporté. La masse d'eau rajoutée jusqu'à rupture dépend de la nature du film autoporté, elle varie entre 50 g et 1200 g (en prenant en compte la masse de la bouteille). L'humidité relative à laquelle sont effectuées

les mesures a un impact non négligeable sur la résistance mécanique des films autoportés²⁷. En prenant en compte cette variabilité, les mesures ont été effectuées dans une gamme d'humidité relative $RH = 20 - 24 \%$ et de température $T = 19.4 - 21.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Les films autoportés au ratio R_n le plus élevé ainsi que la série entière de T3 beidellite + grosses sphères (+) aux différents ratios R_n n'ont pu être caractérisées à cause de la nature cassante des films. Les mesures sont effectuées sur différents films autoportés d'un même échantillon au même ratio, ce qui permet de calculer une contrainte de rupture moyenne et les barres d'erreurs ont été déterminées comme étant la différence entre la plus grande et la plus petite valeur de contrainte de rupture pour les essais (de 3 à 10 essais selon les échantillons) d'un même échantillon. Les mesures de résistance mécanique ont été effectuées seulement sur les films autoportés avec les dimensions décrites dans la **Figure.II-11**. En perspective, il aurait été intéressant d'effectuer des mesures sur des films autoportés dont les dimensions sont le double de celles décrites dans la **Figure.II-11** afin d'étudier le lien de proportionnalité entre les dimensions du film et la contrainte de rupture σ_c .



Figure.II-12 : Photos du montage mécanique utilisé pour déterminer la contrainte de rupture des films autoportés. (a) Extérieur du montage : au bout du fil est attachée une bouteille qui est remplie graduellement avec de l'eau jusqu'à rupture du film autoporté. (b) Intérieur du montage : le film autoporté est scotché sur les deux pièces métalliques du montage dont une est mobile et attachée au fil extérieur.

2.11.4 Mesure de la déformation des films

La mesure de la contrainte de rupture est liée au domaine de déformation plastique. Afin d'étudier la déformation élastique et la déformation plastique du film, des photos de celui-ci ont été prises à différentes contraintes appliquées au film avant rupture. Les dimensions du film autoporté étant connues (**Figure.II-11**), l'étirement de la partie centrale du film où est appliquée la contrainte a été mesuré sur le logiciel ImageJ. La **Figure.II-13** représente la déformation du film autoporté de T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$ à différentes contraintes appliquées. Les images de la **Figure.II-13** montrent qu'aucune déformation du film n'a été observée avec cette méthode. Cette absence de déformation peut être expliquée par différentes hypothèses : l'échelle de déformation du film n'est pas mesurable avec la résolution de l'appareil photo utilisé ou la gamme d'humidité relative utilisée ne permet pas d'observer une déformation notable de ce type de film. La plupart des films autoportés présentent une rupture au niveau de la partie centrale du film, cela signifie que la contrainte est bien répartie sur la partie centrale du film. Cependant, il existe des films où la rupture n'a pas lieu dans la partie centrale du film, la contrainte n'a donc pas bien été répartie (**Figure.II-13c**). Cette observation peut être liée à la façon dont le film autoporté est collé sur les deux pièces métalliques. Quand le film n'est pas collé parallèlement à la direction de déplacement de la pièce métallique, la contrainte n'est plus répartie correctement sur la partie centrale du film. Aucune déformation n'a été observée pour les films se cassant dans leur partie centrale.

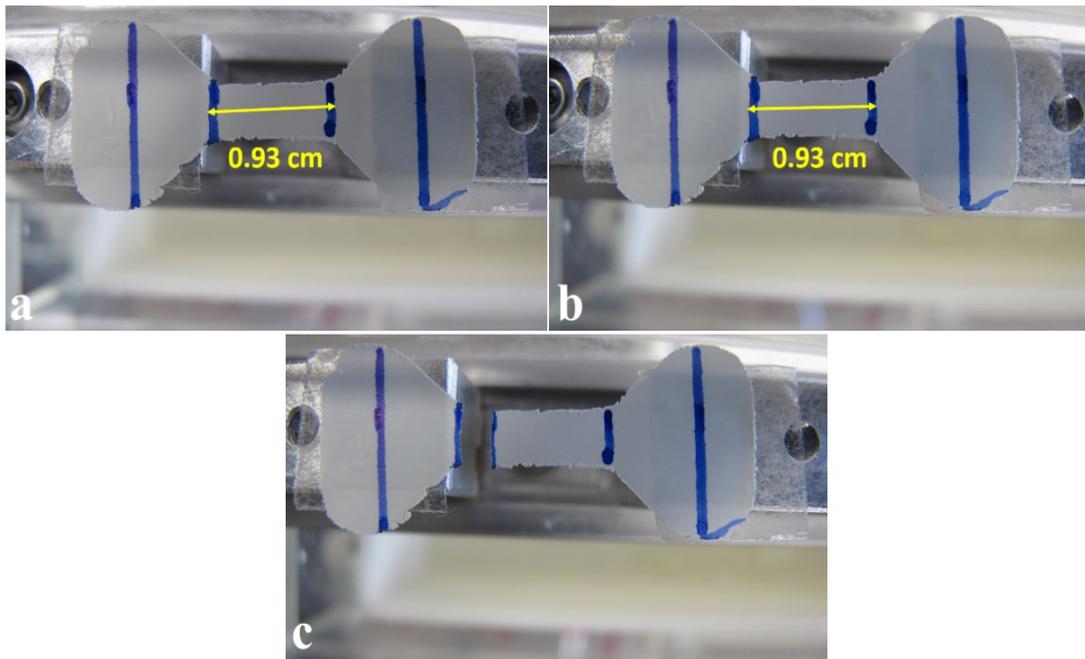


Figure.II-13 : Mesure de l'élongation de la partie centrale du film de T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$. La distance centrale (double flèche jaune) est calculée entre les deux traits bleus à l'aide du logiciel ImageJ. (a) Aucune contrainte n'est appliquée au film. (b) Une contrainte proche de la contrainte de rupture σ_c est appliquée au film. (c) Photo à la contrainte de rupture estimée, le film ne rompt pas en son centre.

Ce chapitre nous a permis de décrire le principe des différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse. Il explique aussi la méthode de formation des dépôts de beidellite-silice. Dans la suite, les résultats de caractérisation de structure dans l'espace direct puis dans l'espace réciproque seront présentés. La partie résultat sera complétée avec les premières mesures d'étude de la dynamique de l'eau au sein des films autoportés par technique de temps de vol et les perspectives de l'étude multimodale.

Références

- (1) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Porsch, K.; Maddi, S.; Baravian, C.; Mougél, J.; Levitz, P. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* **2004**, 20 (25), 10829-10837.
- (2) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Funari, S. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions. *Langmuir* **2011**, 27 (9), 5562-5573.
- (3) Sivia, D. S. Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users. *Oxford University Press* **2011**.
- (4) Squires, G. L. Introduction to the theory of thermal neutron scattering. *Cambridge University Press*, 3rd edition **2012**.
- (5) Bée, M. Quasielastic neutron scattering. *Adam Hilger, Bristol* **1988**.
- (6) Nallet, F. Introduction à la diffusion aux petits angles. *JDN* **2010**, 11, 17-42.
- (7) Debye, P.; Bueche, A. M. Scattering by an inhomogeneous solid. *Journal of Applied Physics* **1949**, 20 (6), 518-525.
- (8) Lairez, D. Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles. *J. Phys. IV France* **2003**, 103, 253-290.
- (9) Cotton, J. P. DNPA: introduction et variations sur le contraste. *J. Phys. IV France* **1999**.
- (10) Marshall, W.; Lovesey, S. W. Theory of thermal neutron scattering: the use of neutrons for the investigation of condensed matter. *Clarendon Press: Oxford* **1971**.
- (11) Malikova, N. Dynamics of water and ions in montmorillonite clays by microscopic simulation and quasi-elastic neutron scattering, **2005**.
- (12) Sears, V. F. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids; I. Free rotation. *Can. J. Phys.* **1966**, 44 (6), 1279-1297.
- (13) Abramowitz, M. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. *U.S. GPO, 1964: District of Columbia* **1964**.
- (14) Karlík, M.; Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – microscopie, échantillons et diffraction. *Étude et propriétés des métaux* **2008**.
- (15) Carencu, S.; Moldovan, S.; Roiban, L.; Florea, I.; Portehault, D.; Vallé, K.; Belleville, P.; Boissière, C.; Rozes, L.; Mézailles, N.; Drillon, M.; Sanchez, C.; Ersen, O. The core contribution of transmission electron microscopy to functional nanomaterials engineering. *Nanoscale* **2016**, 8 (3), 1260-1279.
- (16) Liu, Y.; King, H.; van Huis, M.; Drury, M.; M.; Plümper, O. Nano-tomography of porous geological materials using focused ion beam-scanning electron microscopy. *Minerals* **2016**, 6 (4), 104.
- (17) Ersen, O.; Florea, I.; Hirlimann, C.; Pham-Huu, C. Exploring nanomaterials with 3D electron microscopy. *Materials today* **2015**, 18 (7), 395-408.
- (18) Roiban, L. Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs hétérogènes, **2010**.
- (19) Gilbert, P. Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. *J. Theor. Biol* **1972**, 36, 105-117.
- (20) Gordon, R.; Bender, R.; Herman, G. T. Algebraic reconstruction techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography. *J. Theor. Biol* **1970**, 29 (3), 471-481.
- (21) de Haan, K.; Ballard, S.; Rivenson, Y.; Wu, Y.; Ozcan, A. Resolution Enhancement in scanning electron microscopy using deep learning. *Sci Rep* **2019**, 9 (1), 12050.
- (22) Vladár, A. E.; Postek, M. T.; Ming, B. On the sub-nanometer resolution of scanning electron and helium ion microscopes. *Microscopy Today* **2009**, 17 (2), 6-13.

- (23) Shah, F. A.; Ruscsák, K.; Palmquist, A. 50 years of scanning electron microscopy of bone-a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease and taphonomy. *Bone Res* **2019**, 7 (1), 15.
- (24) Attwood, D. Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications. *Cambridge University Press* **1999**.
- (25) Chao, W.; Kim, J.; Rekawa, S.; Fischer, P.; Anderson, E. H. Demonstration of 12 nm resolution Fresnel zone plate lens based soft X-ray microscopy. *Opt. Express* **2009**, 17 (20), 17669.
- (26) Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. Elements of Modern X-ray physics. 2nd edition **2011**.
- (27) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Van Damme, H. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. *Langmuir* **2016**, 32 (5), 1370-1379.

Chapitre III

Caractérisation de structure dans l'espace direct

Chapitre III : Caractérisation de structure dans l'espace direct

Liste des figures	130
Liste des tableaux	132
Introduction du chapitre	133
1 Caractérisation de la structure par imagerie	133
1.1 Caractérisation de structure multi-échelle.....	133
1.2 Microscopie électronique en transmission : TEM.....	135
1.2.1 Aspect expérimental	135
1.2.2 Échantillons observées	135
1.2.3 Dépôts avec des petites sphères négatives	136
1.2.4 Dépôts avec des petites sphères positives	138
1.2.5 Placement des sphères sur les feuillets.....	140
1.3 Microscopie électronique et tomographie : TEM 3D.....	141
1.3.1 Aspect expérimental	141
1.3.2 Échantillon observé	141
1.3.3 Images de projection	141
1.3.4 Reconstruction du volume.....	143
1.4 Microscopie à rayons X et tomographie : TXM UV X-mous.....	145
1.4.1 Aspect expérimental	145
1.4.2 Échantillon observé	145
1.4.3 Images de projection	146
1.4.4 Reconstruction du volume.....	148
1.5 Microscopie électronique à balayage : MEB	149
1.5.1 Aspect expérimental	149
1.5.2 Échantillons observés	149

1.5.3	Observation sur la tranche.....	150
1.6	Microscopie à rayons X et tomographie : TXM X-durs	157
1.6.1	Aspect expérimental.....	157
1.6.2	Échantillons observés.....	158
1.6.3	Tomographie	158
1.6.4	Porosités calculées à partir des sections de TXM et de la forme initiale des films autoportés	162
	Discussion et perspectives.....	165
	Annexes.....	167
	Références	168

Liste des figures

Figure.III-1	: Images TEM du dépôt de T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Images de projection à 0° . Taille des images : 4008x2642. (a) Grossissement : 10 kX. (b) Grossissement : 20 kX. (c) Grossissement : 50 kX.....	137
Figure.III-2	: Images TEM des dépôts avec des petites sphères (+). Images de projection à 0° . Taille des images : 4008x2642. Grossissement des images : 12 kX. (a) T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. (b) T3 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. (c) T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$	139
Figure.III-3	: Images de TEM 3D de l'échantillon T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille des images : 1024x1024. Taille du pixel : 1.3 nm x 1.3 nm. (a) Image de projection à -60.5° . (b) Image de projection à $+72^\circ$. (c) Image de projection à 0°	142
Figure.III-4	: Images de TEM 3D de l'échantillon T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille des images : 1024x1024. Taille du pixel : 1.3 nm x 1.3 nm. (a) Image de projection à -60.5° . (b) Image de projection à $+72^\circ$. (c) Image de projection à 0°	144
Figure.III-5	: Images de projection TXM X-mous de l'échantillon T3 beidellite + grosses sphères (-) au ratio $R_n = 3$. Taille des images : 760x513. (a) Image de projection à -65° . (b) Image de projection à $+65^\circ$. (c) Image de projection à 0°	147

- Figure.III-6** : Reconstruction 3D du massif de feuillets d'argile et de sphères de silice. Échantillon observé : T3 beidellite + grosses sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille de l'image : 884x845. Taille du voxel : 11 nm. 148
- Figure.III-7** : Observation du film autoporté de T1 beidellite sur la tranche à deux grossissements différents. (a) Grossissement 95 X, taille du pixel : 1.176 μm . (b) Grossissement 825 X, taille du pixel : 135.3 nm. 151
- Figure.III-8** : Observation des films autoportés sur la tranche pour un grandissement ~ 2.40 kX et une taille de pixel de ~ 47 nm. (a) Film autoporté de T1 beidellite. (b) Film autoporté de T3 beidellite. (c) Film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$. .. 152
- Figure.III-9** : Observation des films autoportés sur la tranche à deux grossissements différents et deux tailles de pixels différentes. (a) Film autoporté de T1 beidellite, grossissement : 32 kX, taille de pixel : 3.482 nm. (b) Film autoporté de T3 beidellite, grossissement : 21 kX, taille de pixel : 5.189 nm. (c) Film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$, grossissement : 21.89 kX, taille de pixel : 5.099 nm. 154
- Figure.III-10** : Première zone d'observation sur la tranche d'un film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$ à deux grossissements différents. (a) Grossissement : 10 kX, taille de pixel : 11.16 nm. (b) Grossissement : 20 kX, taille de pixel : 5.582 nm. 155
- Figure.III-11** : Deuxième zone d'observation sur la tranche d'un film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$ à deux grossissements différents. (a) Grossissement : 10 kX, taille de pixel : 11.16 nm. (b) Grossissement : 20 kX, taille de pixel : 5.582 nm. 156
- Figure.III-12** : Images des sections de reconstruction des films autoportés de T1 et T3 beidellite sans sphères. Les encadrements rouges signalent la présence d'artefacts liés à la reconstruction. L'encadrement bleu montre les zones poreuses du film de T1 beidellite. Taille des images : 1012x1012. Taille du pixel : 160 nm. (a) Film autoporté de T1 beidellite. (b) Film autoporté de T3 beidellite. 159
- Figure.III-13** : Images des sections de reconstruction des films autoportés de beidellite-silice. Taille des images : 1012x1012. Taille du pixel : 160 nm. (a) T1 beidellite + petites sphères (-), $R_n = 0.3$. (b) T1 beidellite + grosses sphères (-), $R_n = 1$. (c) T3 beidellite + grosses sphères (+), $R_n = 0.01$ 161
- Figure.III-14** : Calcul de la porosité sur les images de la section de reconstruction. Échantillon prit pour exemple : T1 beidellite + grosses sphères (-), $R_n = 1$. (a) Image d'une section de reconstruction dans laquelle on isole une zone sans artefacts de reconstruction. (b) Image de la

zone segmentée. Les pixels noirs encadrés en rouge ne correspondent pas à des phases poreuses.
..... 163

Liste des tableaux

Tableau.III-1 : Échantillons caractérisés par les différentes techniques d'imagerie.	134
Tableau.III-2 : Nombre de petites sphères (+) et (-) placées sur la surface basale et les bords des feuillets exprimées en pourcentage estimé à partir des images TEM.	140
Tableau.III-3 : Calcul de la porosité des échantillons à partir des images de la section de reconstruction de TXM X-durs par l'équation (III-1) et de la porosité à partir de l'équation (III-2).	164

Introduction du chapitre

Ce chapitre décrit la caractérisation de la structure des mélanges de feuillets d'argile et sphères de silice par différentes techniques d'imageries dans l'espace direct. Une stratégie de caractérisation multi-échelle a été utilisée couplant des techniques d'imageries par transmission de rayons X et par transmission/balayage d'électrons.

1 Caractérisation de la structure par imagerie

1.1 Caractérisation de structure multi-échelle

Les techniques d'imagerie sont employées pour la caractérisation de la structure multi-échelle du système étudié ([Figure.3](#)). L'imagerie par TEM et TEM 3D donne des informations structurales de l'angström à la centaine de nanomètres. La microscopie à rayons X-mous a une gamme d'énergie comprise entre 250 eV et quelques keV, la technique de TXM X-mous renseigne sur la structure de la dizaine de nanomètres au micromètre, ce qui constitue une échelle d'observation intermédiaire parmi les techniques d'imagerie utilisées qui permettent une observation de l'échelle de l'angström à la centaine de micromètres. La microscopie électronique à balayage MEB peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. La résolution dépend de la distance entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, de la tension d'accélération et du volume de l'échantillon qui interagit avec le faisceau. Dans nos expériences, elle sera utilisée pour caractériser la structure à l'échelle de plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à la centaine de micromètres. La dernière technique utilisée est la microscopie de rayons X-durs qui a une gamme d'énergie qui varie de plusieurs keV à plusieurs dizaines de keV. La technique de TXM X-durs donne une information de la centaine de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. En contraste de phase, il est possible d'atteindre une dizaine de nanomètres avec cette technique. Le [Tableau.III-1](#) résume les échantillons caractérisés par les différentes techniques d'imagerie.

Tableau.III-1 : Échantillons caractérisés par les différentes techniques d'imagerie.

Technique	Échantillon	Ratio en nombre sphère/feuillelet R_n
TEM	<u>Échantillon sur grille de TEM</u>	
	T3 Beid + petites sphères (-)	2
	T1 Beid + petites sphères (+)	0.3
	T1 Beid + petites sphères (+)	1
	T1 Beid + petites sphères (+)	3
	T3 Beid + petites sphères (+)	0.3
TEM 3D	<u>Échantillon sur grille de TEM</u>	
	T3 Beid + petites sphères (-)	2
TXM UV X-mous	<u>Échantillon sur grille de TEM</u>	
	T3 Beid + grosses sphères (+)	3
MEB	<u>Film autoporté</u>	
	T1 Beid	-
	T3 Beid	-
	T3 Beid + grosses sphères (+)	0.002
TXM X-durs	<u>Film autoporté</u>	
	T1 Beid	-
	T3 Beid	-
	T1 Beid + petites sphères (-)	0.3
	T1 Beid + grosses sphères (-)	1
	T1 Beid + grosses sphères (+)	0.01

À part les films autoportés de T1 beidellite et de T3 beidellite qui ont été caractérisés en MEB et TXM X-durs, les autres échantillons ont été caractérisés à différents ratios en nombre R_n et soit par dépôt sur grille de TEM ou sous forme de film autoporté.

1.2 Microscopie électronique en transmission : TEM

1.2.1 Aspect expérimental

La plateforme de microscopie de Sorbonne Université a été utilisée pour caractériser les échantillons par TEM. Le microscope présent sur la plateforme est un JEOL 1011 opérant à une tension d'accélération de 100 kV. Dans le cadre des expériences TEM, les échantillons ont été préparés à partir des suspensions initiales de feuillets de beidellite et sphères de silice déposées sur des grilles de TEM. Une à deux gouttes de la suspension sont déposées sur la grille qui est ensuite séchée à température ambiante par évaporation passive. L'épaisseur des dépôts ne doit pas dépasser la centaine de nanomètres pour assurer une transmission correcte du faisceau d'électrons à travers l'échantillon. Dans les expériences TEM, les échantillons contenant des sphères de 300 nm n'ont pas pu être caractérisés à cause de cette contrainte d'épaisseur.

1.2.2 Échantillons observés

La technique d'imagerie TEM permet d'étudier la structure des dépôts mixtes de feuillets de beidellite et de sphères de silice. À une résolution suffisamment grande pour visualiser les objets nanométriques individuelles, les interactions de surface peuvent être déduites de l'agencement des sphères par rapport aux feuillets. Les images TEM peuvent montrer s'il existe un mélange des deux phases ou bien une démixtion des objets selon les régimes possibles définis dans l'introduction (**Figure.2**). La méthode de formation des dépôts a un effet non-négligeable sur les placements des sphères et des feuillets sur la grille. Il est nécessaire de considérer plusieurs zones du dépôt sur la grille, afin d'avoir une représentativité statistique plus importante de l'ensemble de l'échantillon.

Les résultats d'imagerie seront présentés pour un dépôt de T3 beidellite avec des petites sphères (-) au ratio $R_n = 2$, des dépôts de T1 beidellite avec des petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$, de T1 beidellite avec des petites sphères (+) au ratio $R_n = 3$ et enfin, de T3 beidellite avec des petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$. Les dépôts avec les petites sphères (-) ont été préparés à pH 8 et à force ionique $I = 10^{-3} M$. Dans le cas des petites sphères (+), les dépôts ont été préparés à pH 4 et $I = 10^{-3} M$ afin que les sphères soient bien chargées positivement en surface (**Figure.III-1**).

1.2.3 Dépôts avec des petites sphères négatives

La **Figure.III-1** présente les images TEM de l'échantillon de T3 beidellite avec petites sphères (-) au ratio $R_n = 2$ à trois résolutions différentes. Dans l'image à plus faible résolution, un mélange des deux phases est observable (**Figure.III-1a**). Le rapport sphère/feuillelet sur l'image paraît plus élevé que le rapport nominal R_n auquel le dépôt a été formé, ce qui peut être dû à l'inhomogénéité du dépôt sur la grille. Les petites sphères (-) sont monodisperses avec un diamètre d'environ 30 nm. Les feuillelets de T3 beidellite sont polydisperses avec une extension latérale qui varie de 150 nm à 300 nm ce qui est cohérent avec la taille moyenne des feuillelets de 200 nm. Sur les images à plus hautes résolutions, il est possible d'observer le placement des sphères par rapport aux feuillelets (**Figure.III-1b et III-1c**). Comme les sphères et les feuillelets sont chargés négativement en surface dans ce dépôt, des répulsions électrostatiques existent entre les deux éléments. On observe ainsi que les sphères sont placées proches des bords des feuillelets de beidellite et ont tendance à être en contact entre elles (**Figure.III-1c**). Le nombre de sphères sur la surface basale des feuillelets est faible (**Figure.III-1b**).

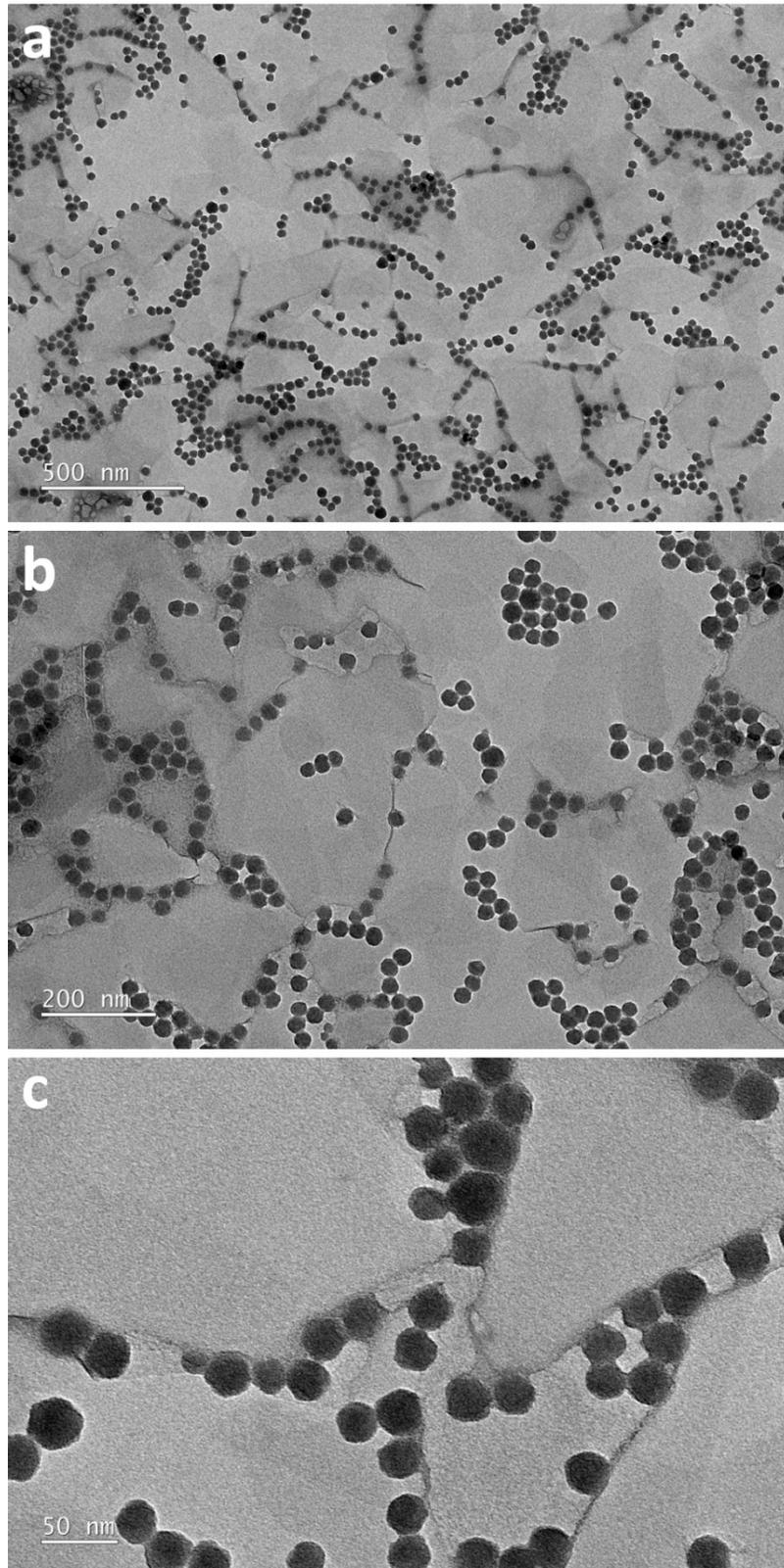


Figure.III-1 : Images TEM du dépôt de T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Images de projection à 0° . Taille des images : 4008x2642. (a) Grossissement : 10 kX. (b) Grossissement : 20 kX. (c) Grossissement : 50 kX.

1.2.4 Dépôts avec des petites sphères positives

Les dépôts obtenus pour la beidellite T1 aux ratios $R_n = 3$ et $R_n = 0.3$, ainsi que pour la beidellite T3 à $R_n = 0.3$ mélangées avec des petites sphères (+) sont présentés **Figure.III-2** pour un grossissement constant de 12000X. Les petites sphères (+) apparaissent monodisperses avec un diamètre d'environ 28 nm. Les feuillets de T1 beidellite sont polydisperses avec une extension latérale variant de 200 à 400 nm ce qui est cohérent avec la taille moyenne des feuillets de 330 nm (**Figure.III-2a et III-2c**). Les ratios sphère/feuillelet observés sur les images sont semblables au ratio nominal R_n de dépôt de suspensions sur les grilles TEM. Dans le dépôt de T1 beidellite, les petites sphères (+) sont placées majoritairement sur la surface basale des feuillets (**Figure.III-2a**). Cette observation est également valable pour le placement des sphères sur les feuillets de T3 beidellite au même ratio R_n (**Figure.III-2b**). Pour un ratio plus élevé en sphères $R_n = 3$, les petites sphères (+) sont au contact entre elles sur les surfaces basales des feuillets de T1 beidellite (**Figure.III-2c**). De plus, une ségrégation locale des sphères sur la surface basale des feuillets est visible. Les interactions entre la surface des feuillets et celle des sphères sont attractives dans le cas de ces dépôts ce qui explique que les sphères se positionnent sur la surface basale des feuillets. Par ailleurs, les images TEM ne révèlent pas la présence de sphères intercalées entre les feuillets empilés. L'ensemble des images TEM des (**Figures.III-1 et III-2**) suggèrent que les interactions électrostatiques de surface contrôlent dans une large mesure l'arrangement relatif des sphères et des feuillets.

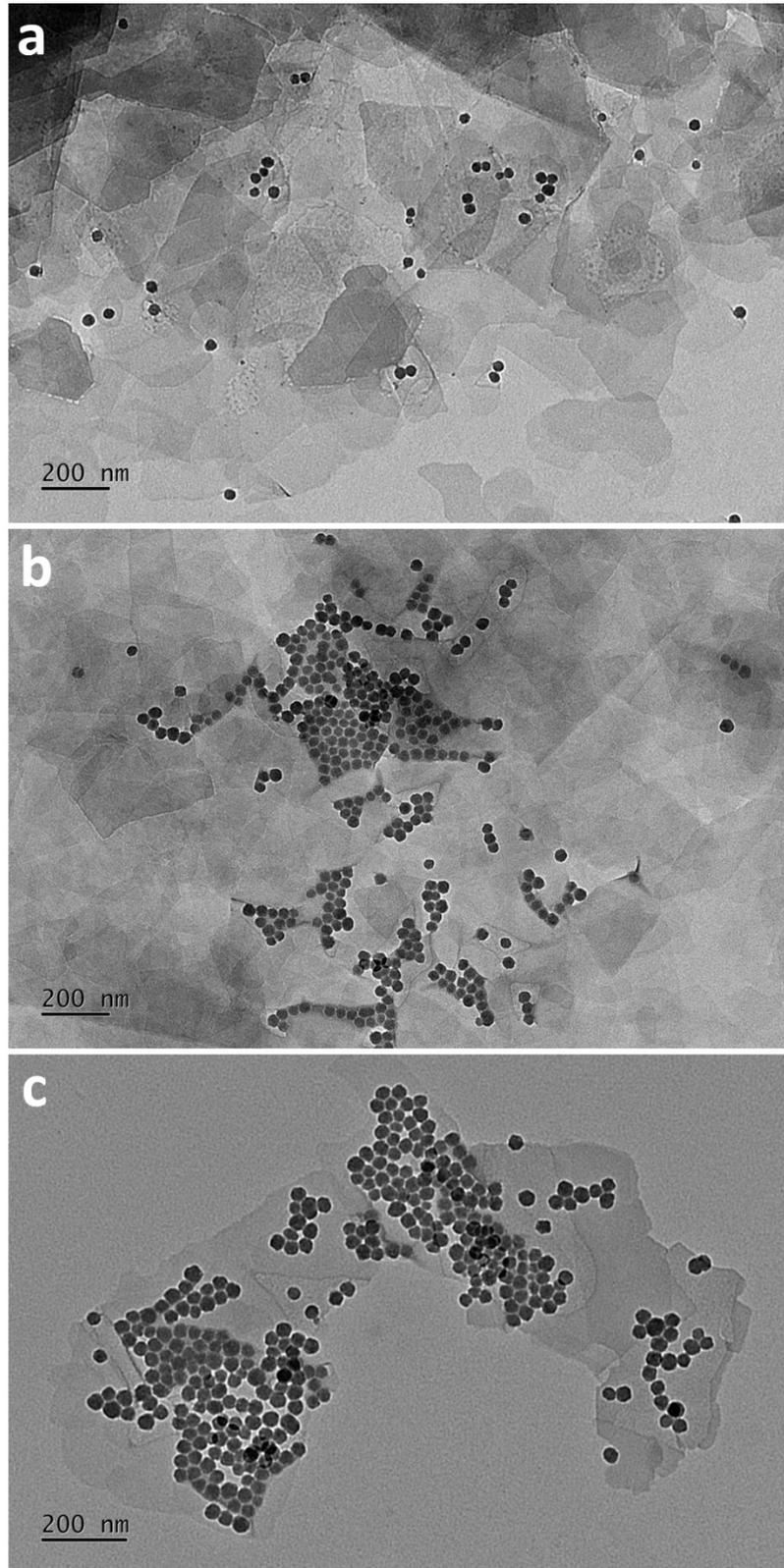


Figure.III-2 : Images TEM des dépôts avec des petites sphères (+). Images de projection à 0° . Taille des images : 4008x2642. Grossissement des images : 12 kX. (a) T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. (b) T3 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. (c) T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$.

1.2.5 Placement des sphères sur les feuillets

Les images TEM montrent que les sphères négatives sont placées essentiellement proches des bords de feuillets et les sphères positives sur la surface basale des feuillets. De façon à obtenir des données plus quantitatives, les sphères ont été comptées manuellement. Le **Tableau.III-2** présente le pourcentage de petites sphères (+) et (-) placées sur la surface basale et sur les bords des feuillets calculés à partir des différentes images d'un même échantillon. Les petites sphères (+) sont plus nombreuses sur la surface basale des feuillets à faible ratio R_n sauf pour le dépôt avec des feuillets de T3 beidellite où les pourcentages de sphères sur la surface et sur les bords sont équivalents. Le pourcentage de petites sphères (-) sur les bords est beaucoup plus important que le pourcentage de sphères sur les surfaces basales des feuillets.

Tableau.III-2 : Nombre de petites sphères (+) et (-) placées sur la surface basale et les bords des feuillets exprimées en pourcentage estimé à partir des images TEM.

Échantillon	Nombre d'images	Nombre de sphères comptées	% de sphère sur la surface basale	% de sphère sur les bords
T1 Beid + petites sphères (+) $R_n = 0.3$	5	1388	68	32
T1 Beid + petites sphères (+) $R_n = 1$	2	100	67	33
T1 Beid + petites sphères (+) $R_n = 3$	3	823	45	55
T3 Beid + petites sphères (+) $R_n = 0.3$	11	2437	49	51
T3 Beid + petites sphères (-) $R_n = 2$	3	907	4	96

1.3 Microscopie électronique et tomographie : TEM 3D

1.3.1 Aspect expérimental

Les expériences de microscopie TEM 3D ont été effectuées au laboratoire IPCMS de l'Université de Strasbourg. Le microscope utilisé est un JEOL 2100F opérant à une tension d'accélération de 200 kV. La plateforme sur laquelle sont déposées les grilles TEM avec les échantillons peut être mise en rotation avec des angles de tilts maximaux de $\pm 80^\circ$. Il est alors possible d'effectuer une tomographie électronique du dépôt en utilisant les images de projection aux différents angles de tilts. Le microscope peut atteindre une résolution de 0.2 nm.

1.3.2 Échantillon observé

Dans le cadre des expériences TEM 3D, nous discuterons la caractérisation d'un échantillon de T3 beidellite avec des petites sphères (-) au ratio $R_n = 2$. La suspension a été déposée par évaporation sur la grille de TEM à pH 8 et $I = 10^{-3} M$. Les échantillons avec des petites sphères (+) n'ont pas été caractérisés en TEM 3D.

1.3.3 Images de projection

La [Figure.III-3](#) regroupe les images de projection de l'échantillon aux angles extrêmes de tilts et à 0° . Les sphères de ludox ont un meilleur contraste par rapport aux feuillets et au fond de l'image. Elles sont utilisées pour aligner les images de projection afin d'obtenir la section de reconstruction de l'échantillon observé. Les feuillets de T3 beidellite moins contrastés sont surtout visibles dans l'image de projection à 0° ([Figure.III-3c](#)). Dans les projections aux angles de tilts extrêmes, le faible niveau de gris des feuillets rend leur visualisation difficile ([Figure.III-3a et III-3b](#)). Le nombre de feuillets empilés sur les images de projection étant faible, cela complique l'étape de segmentation du volume reconstruit. Il est alors difficile de séparer les feuillets du fond de la grille qui a une contribution de niveau de gris équivalente. Les trous et les creux visibles sur les images de projection sont liés à la membrane de carbone de la grille TEM. Cette zone du dépôt a été choisie, car un groupement de feuillets et de sphères isolés est observable. Cependant, ce groupement n'est pas représentatif du reste de la grille, cet échantillonnage pose la question de la reproductibilité en fonction de la

méthode de formation des dépôts utilisée. Dans les images de TEM et TEM 3D des zones de démixtion entre les feuillets et les sphères ont été observées ([Annexe.III-1](#)).

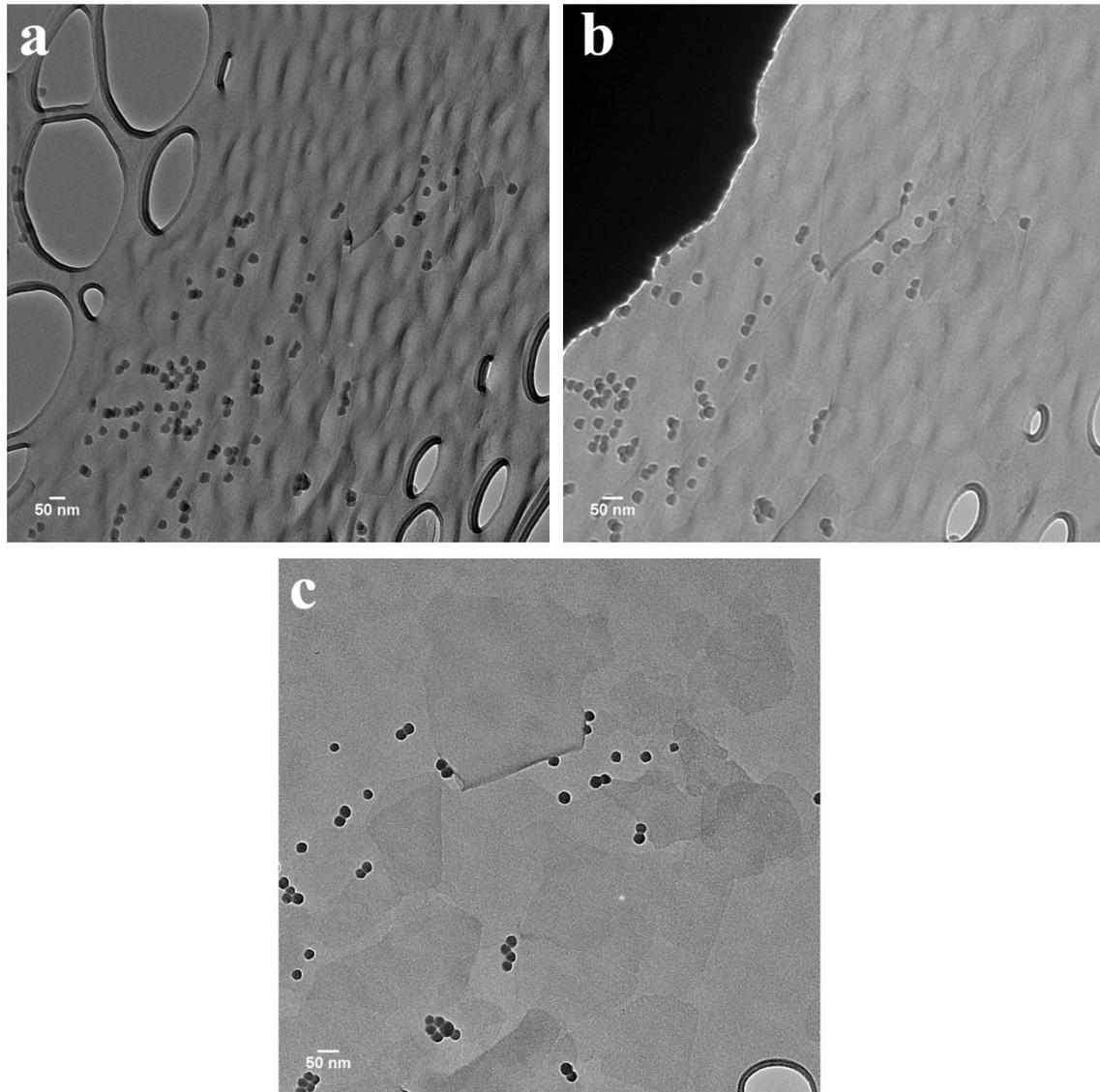


Figure.III-3 : Images de TEM 3D de l'échantillon T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille des images : 1024x1024. Taille du pixel : 1.3 nm x 1.3 nm. (a) Image de projection à -60.5° . (b) Image de projection à $+72^\circ$. (c) Image de projection à 0° .

1.3.4 Reconstruction du volume

Le volume du dépôt est reconstruit par tomographie électronique à partir des images de projection. La première étape consiste à aligner les images de projection. Le programme eTomo a été utilisé pour l'alignement des images de projection. Une fois les images alignées, il existe différents algorithmes qui permettent d'obtenir la section de reconstruction du dépôt.

Le programme TomoJ développé par l'institut Curie sur ImageJ a été utilisé pour calculer la section de reconstruction de l'échantillon. La section de reconstruction a été obtenue en utilisant trois algorithmes afin de comparer le résultat de chacun des algorithmes. Les trois algorithmes utilisés sont : le weighted back-projection, ART et SIRT. Les algorithmes ART et SIRT sont basés sur des reconstructions itératives et l'algorithme de back-projection sur des méthodes de reconstruction dans l'espace de Fourier. Les algorithmes rendent possible la reconstruction du volume en prenant en compte le cône manquant dans l'espace de Fourier dont la taille dépend des angles extrêmes de tilts utilisés.

La **Figure.III-4** présente une comparaison d'images de la section de reconstruction obtenues par les trois différents algorithmes. Les images des sections de reconstruction sont observées dans le sens inverse des images de projection individuelles. Des artefacts de reconstruction sont visibles sur les images de la section de reconstruction. Les traînées blanches autour des sphères déjà observées sur les images de projection (**Figure.III-3c**) sont amplifiées sur les images de la section de reconstruction en particulier pour les algorithmes ART et SIRT (**Figure.III-4b et III-4c**). Les images de la section de reconstruction illustrent le faible niveau de gris des feuillets de beidellite. Les détails des bords de feuillets sont visibles dans les reconstructions des algorithmes back-projection et ART (**Figure.III-4a et III-4b**). La problématique principale reste le faible niveau de gris des feuillets observés qui ne permet pas une visualisation 3D des feuillets et des sphères sans le fond de la grille. Sachant que l'épaisseur du dépôt ne doit pas dépasser 100 nm et que l'épaisseur d'un feuillet est d'environ 1 nm, il est possible d'observer des empilements de feuillets plus épais avec un niveau de gris plus élevé. L'utilisation d'un ratio sphère/feuillet R_n plus faible et de petites sphères (+) permettrait d'avoir des zones avec un nombre de feuillets empilés plus important et donc un meilleur niveau de gris (**Figure.III-2**).

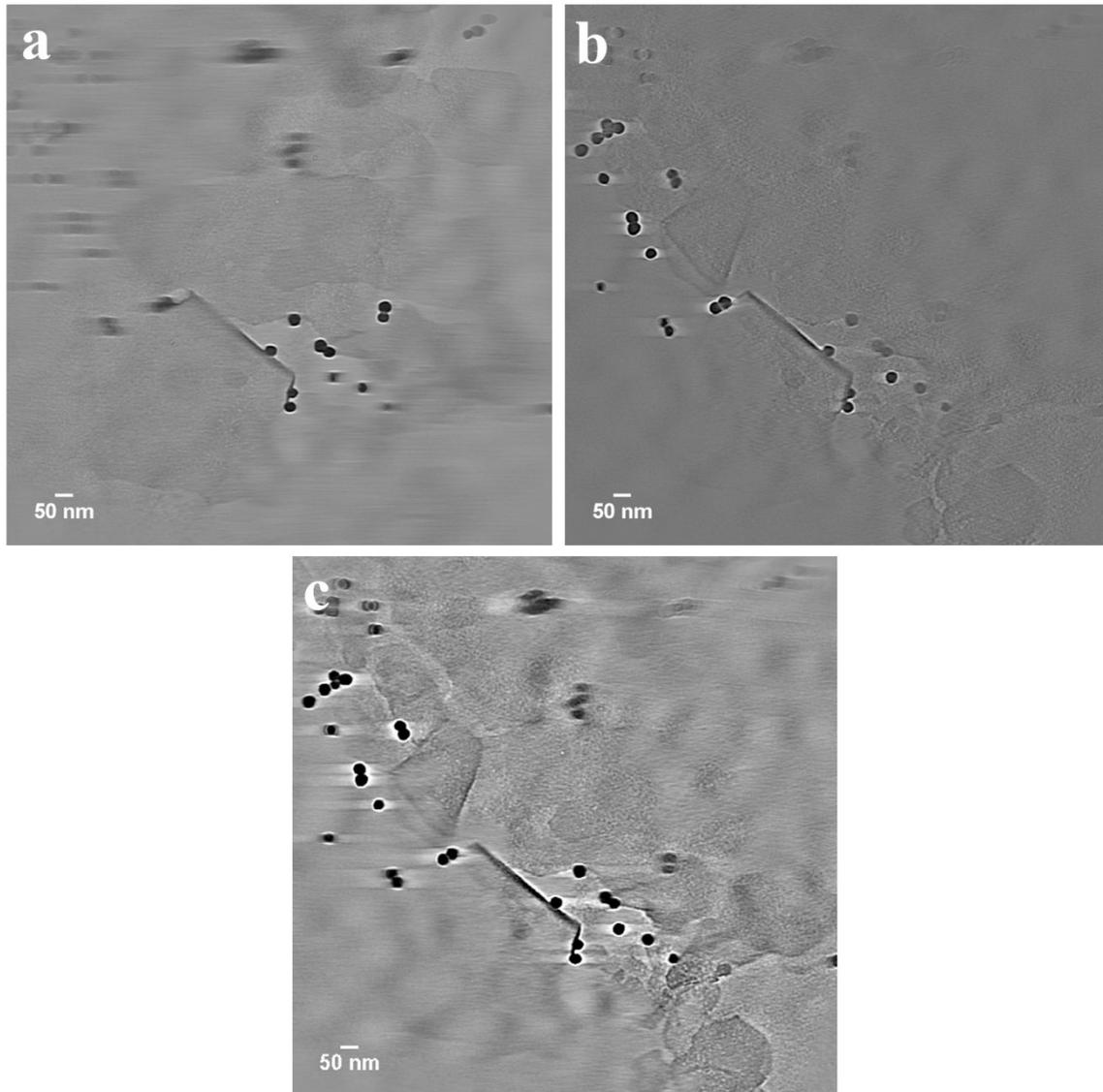


Figure.III-4 : Images de TEM 3D de l'échantillon T3 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille des images : 1024x1024. Taille du pixel : 1.3 nm x 1.3 nm. (a) Image de projection à -60.5° . (b) Image de projection à $+72^\circ$. (c) Image de projection à 0° .

1.4 Microscopie à rayons X et tomographie : TXM UV X-mous

1.4.1 Aspect expérimental

La microscopie de transmission à rayons X plein champ est la spécificité de la ligne Mistral du synchrotron ALBA à Barcelone. Elle permet de faire de la nano-tomographie dans la fenêtre de l'eau, c'est-à-dire à une énergie incidente du faisceau X de 512 eV. Toutefois, la gamme d'énergie disponible s'étend 270 et 1200 eV. Les échantillons sont observés sur des grilles de TEM et sont préparés de manière identique au TEM. Une optique capillaire à réflexion en verre concentre le faisceau monochromatique sur les dépôts de la grille, puis le signal transmis est collecté par lentille de Fresnel en transmission. L'image magnifiée est recueillie par une caméra CCD à illumination. L'épaisseur des dépôts n'est pas limitée à 100 nm comme en TEM 3D, mais elle doit rester suffisamment faible, afin d'avoir une observation correcte aux angles de tilts maximaux sans déformation des objets du dépôt. L'épaisseur optimale est donc variable selon le type d'échantillon étudié, dans cette étude nous avons caractérisé un dépôt de feuillets de beidellite avec des sphères de 300 nm de diamètre dont l'observation aux angles de tilts maximaux était correcte. Les angles de tilts maximaux atteignables avec cette technique sont $\pm 70^\circ$. La résolution optique pouvant être atteinte pour les images 2D est de 30 nm et d'environ 50 nm pour les tomographies. La taille du voxel atteinte est de 11 nm dans la reconstruction volumique présentée dans la [Figure.III-6](#).

1.4.2 Échantillon observé

Dans le cadre des expériences de TXM X-mous, nous discuterons de la caractérisation d'un échantillon de T3 beidellite avec des grosses sphères (-) au ratio $R_n = 3$. La suspension a été déposée sur la grille de TEM à pH 8 et $I = 10^{-3} M$. Les échantillons avec des petites sphères et des sphères positives n'ont pas été caractérisés par TXM X-mous. La résolution ne permet pas d'observer des sphères de 30 nm.

1.4.3 Images de projection

La **Figure.III-5** regroupe les images de projection de l'échantillon aux angles extrêmes de tilts $\pm 65^\circ$ et à 0° . Une zone de démixtion partielle est visible sur les images de projection où des sphères sont agrégées entre elles (encadrée en bleu), mais il existe des zones où les feuillets et les sphères sont mélangés. Au centre du dépôt, les feuillets forment un agrégat incluant des sphères de silice. Le niveau de gris entre les feuillets et les sphères est similaire et de plus il est différent du fond de la grille. Le dépôt est observable correctement aux angles extrêmes de tilts (**Figure.III-5a et III-5b**). Les trous de la membrane de carbone sont visibles dans l'ensemble des images de projection. La technique de TXM X-mous permet l'observation des dépôts à une échelle plus grande que celle du TEM, mais à une échelle intermédiaire par rapport à l'ensemble des techniques d'imagerie utilisées. L'épaisseur du dépôt ainsi que le niveau de gris permettent une reconstruction du volume correcte et une visualisation des objets sans le fond de la grille. Le principe de reconstruction du volume est similaire à celui de la TEM 3D.

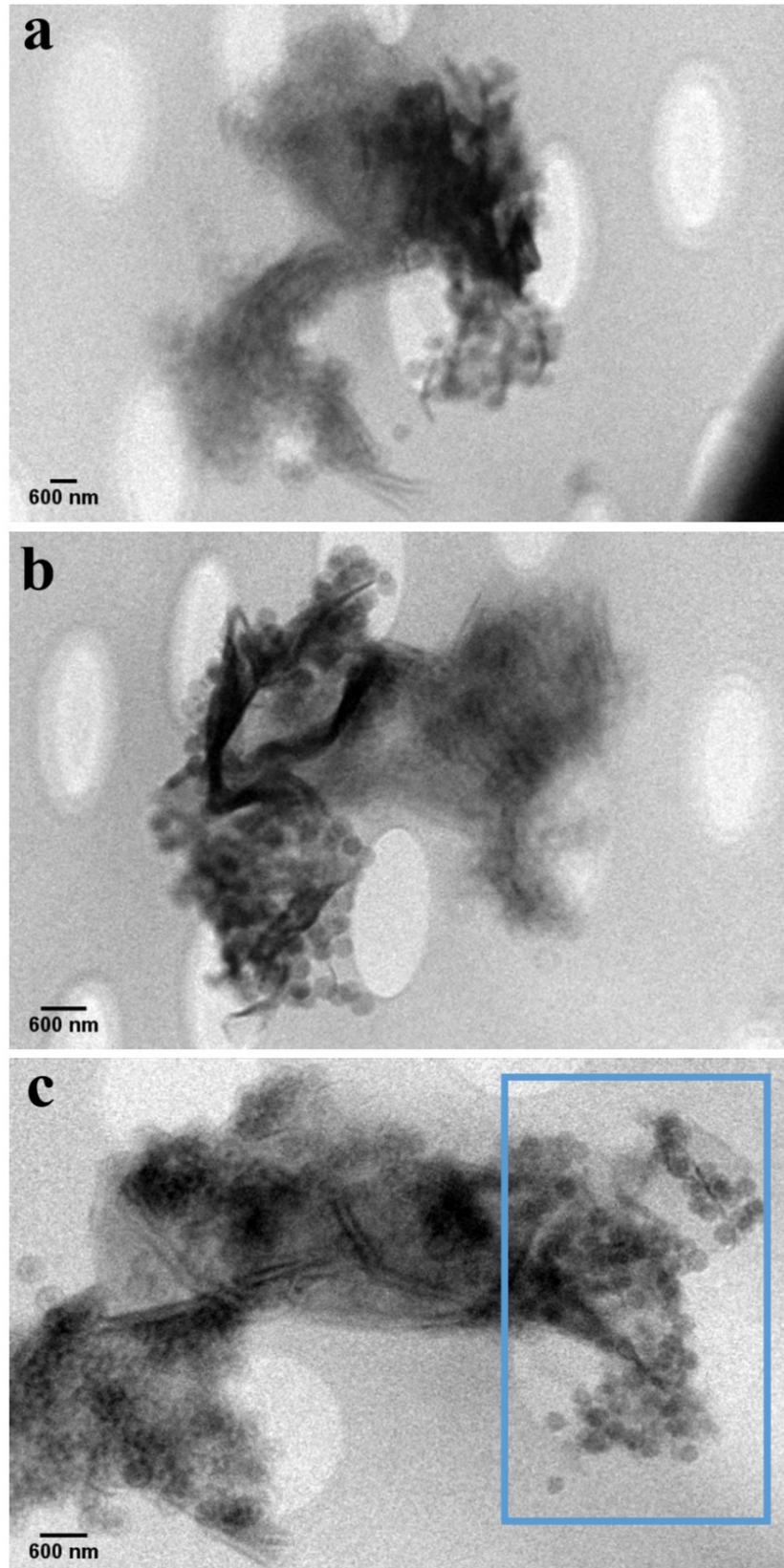


Figure.III-5 : Images de projection TXM X-mous de l'échantillon T3 beidellite + grosses sphères (-) au ratio $R_n = 3$. Taille des images : 760x513. (a) Image de projection à -65° . (b) Image de projection à $+65^\circ$. (c) Image de projection à 0° .

1.4.4 Reconstruction du volume

L'algorithme SIRT a été utilisé pour la reconstruction du volume une fois les images de projection alignées. La **Figure.III-6** représente le dépôt reconstruit en 3D sans le fond de la grille. Les sphères et les feuillets n'ont pas été distingués par un code couleur, mais elles sont distinguables, en particulier grâce aux images de projection (**Figure.III-5**). Le TXM X-mous donne des informations sur la structure des mélanges feuillet-sphère à une échelle intermédiaire de caractérisation qui n'est pas accessible par la microscopie TEM. Elle est bien adaptée pour ce type d'échantillons et elle forme avec le TEM une méthode de caractérisation complémentaire. Les méthodes de formation des dépôts pour ces deux techniques sont similaires et posent la question de la reproductibilité des observations.

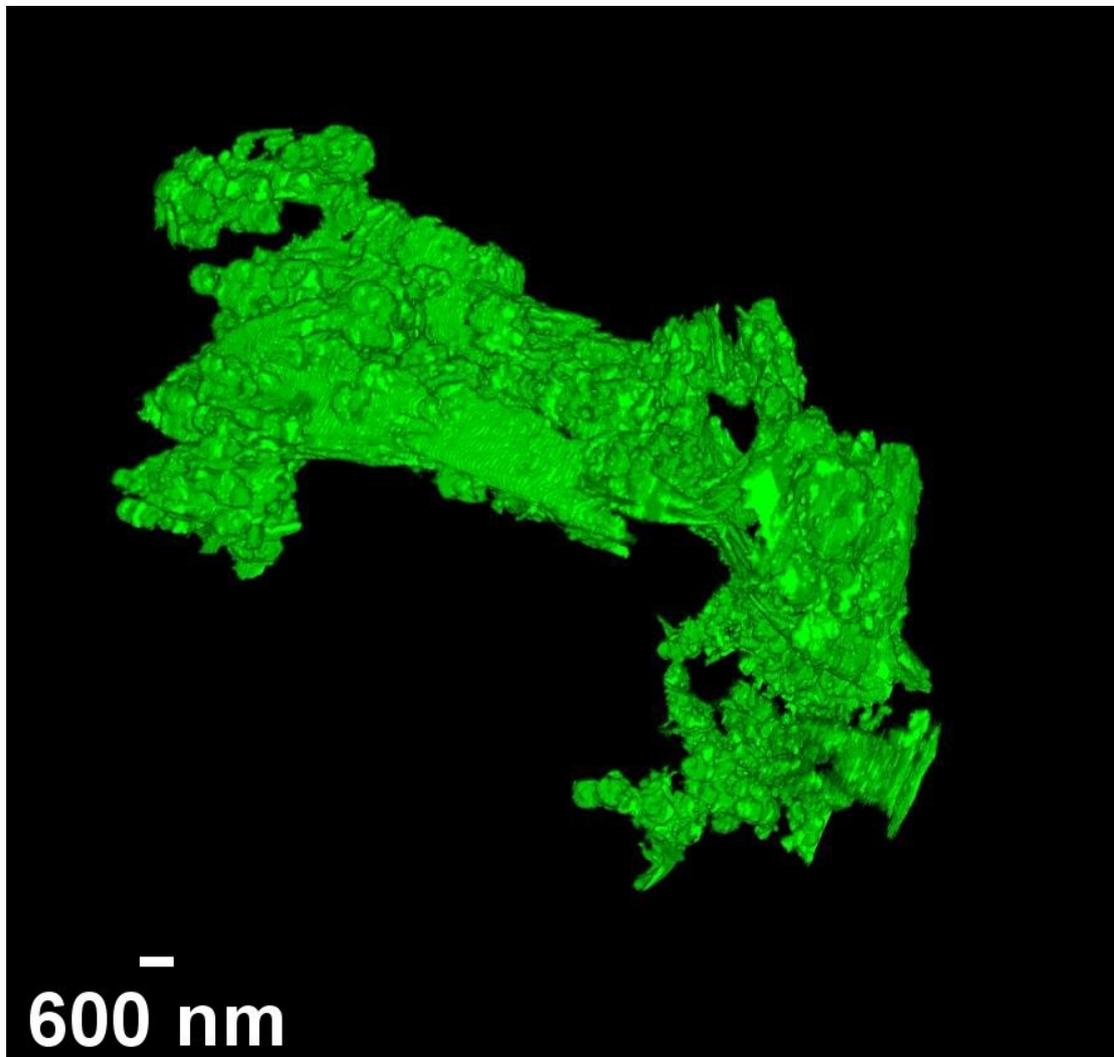


Figure.III-6 : Reconstruction 3D du massif de feuillets d'argile et de sphères de silice. Échantillon observé : T3 beidellite + grosses sphères (-), au ratio $R_n = 2$. Taille de l'image : 884x845. Taille du voxel : 11 nm.

1.5 Microscopie électronique à balayage : MEB

1.5.1 Aspect expérimental

Les mesures MEB ont été effectuées sur le microscope Zeiss Gemini 350-Cross beam à l'IFP Énergies Nouvelles de Rueil-Malmaison. Les images ont été obtenues à une tension d'accélération de 5 kV avec les électrons secondaires détectés dans la colonne par un détecteur « in-lens ». Dans ces expériences, nous avons caractérisé des films autoportés. Ces films ont également été utilisés pour les mesures en TXM X-durs et en diffusion de rayons X aux petits et grands angles. Les films autoportés ont été caractérisés sur la tranche, ce qui permet de voir les différences de structure d'orientation des films¹. Dans le cadre des mesures MEB, les films sont imagés sous vide comme les techniques de TEM et TXM X-mous. En MEB les films sont rendus conducteurs. C'est la seule technique d'imagerie qui nécessite un traitement de surface des films. Les échantillons sont collés sur la tranche à l'aide d'un morceau de scotch en carbone, ils sont ensuite passés dans un métalliseur sous vide secondaire pour les rendre conducteurs en y déposant une couche de mélange or-palladium de 3 à 5 nm d'épaisseur via plasma d'azote. Les échantillons sont ensuite observés dans le microscope sous un vide de 10^{-6} mbar.

1.5.2 Échantillons observés

Au vu de l'échelle de caractérisation possible en MEB, il est intéressant de caractériser des films autoportés contenant des sphères de silice de 300 nm de diamètre. L'observation sur la tranche permet en outre de visualiser les potentielles différences d'orientation. Il a donc été décidé de caractériser les films autoportés de T1 et T3 beidellite sans sphères afin de voir s'il existait une différence de structure entre ces deux films, puis d'imager un film autoporté de T3 beidellite avec de grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$.

1.5.3 Observation sur la tranche

La **Figure.III-7a** présente le film de T1 beidellite observé sur la tranche à un grossissement de 95 X et une taille de pixel de 1.176 μm , il est possible de distinguer la structure interne du film à cette échelle. À plus haute résolution pour une taille de pixel de 135.3 nm, la structure orientée contenant différentes couches successives du film autoporté de T1 beidellite est observable (**Figure.III-7b**). Les feuillets élémentaires de T1 beidellite forment des agrégats qui forment des structures orientées de plusieurs couches successives séparées par des espaces vides.

En observant la structure du film à plus haute résolution, il est possible de distinguer visuellement la différence d'orientation sur la tranche entre les différents échantillons. La **Figure.III-8** regroupe les images des films autoportés à la même échelle d'observation. Les **Figures.III-8a et III-8b** montrent qu'une différence d'homogénéité d'orientation importante existe entre le film autoporté de T1 beidellite et celui de T3 beidellite. Le film de T3 beidellite est beaucoup moins ondulé que celui de T1 beidellite. Les couches successives sont presque parfaitement alignées dans le cas de la T3 beidellite, alors que dans le film de T1 beidellite de nombreuses ondulations sont présentes entre les couches. Cette différence d'orientation a aussi été caractérisée par la diffusion de rayons X à l'échelle du pic d_{001} et à plus grandes échelles en calculant le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ (voir le **chapitre IV**). Plusieurs hypothèses peuvent être discutées concernant cette différence d'orientation, cependant, elle a déjà été vue de manière expérimentale et dans des simulations d'empilement de feuillets^{2,3}. L'ajout de sphères détruit la structure très alignée des couches successives du film de T3 beidellite sans sphères (**Figure.III-8c**). La structure est homogène sur toute la surface observée et le film très peu orienté. Les sphères se regroupent entre les couches successives formées par les agrégats de feuillets.

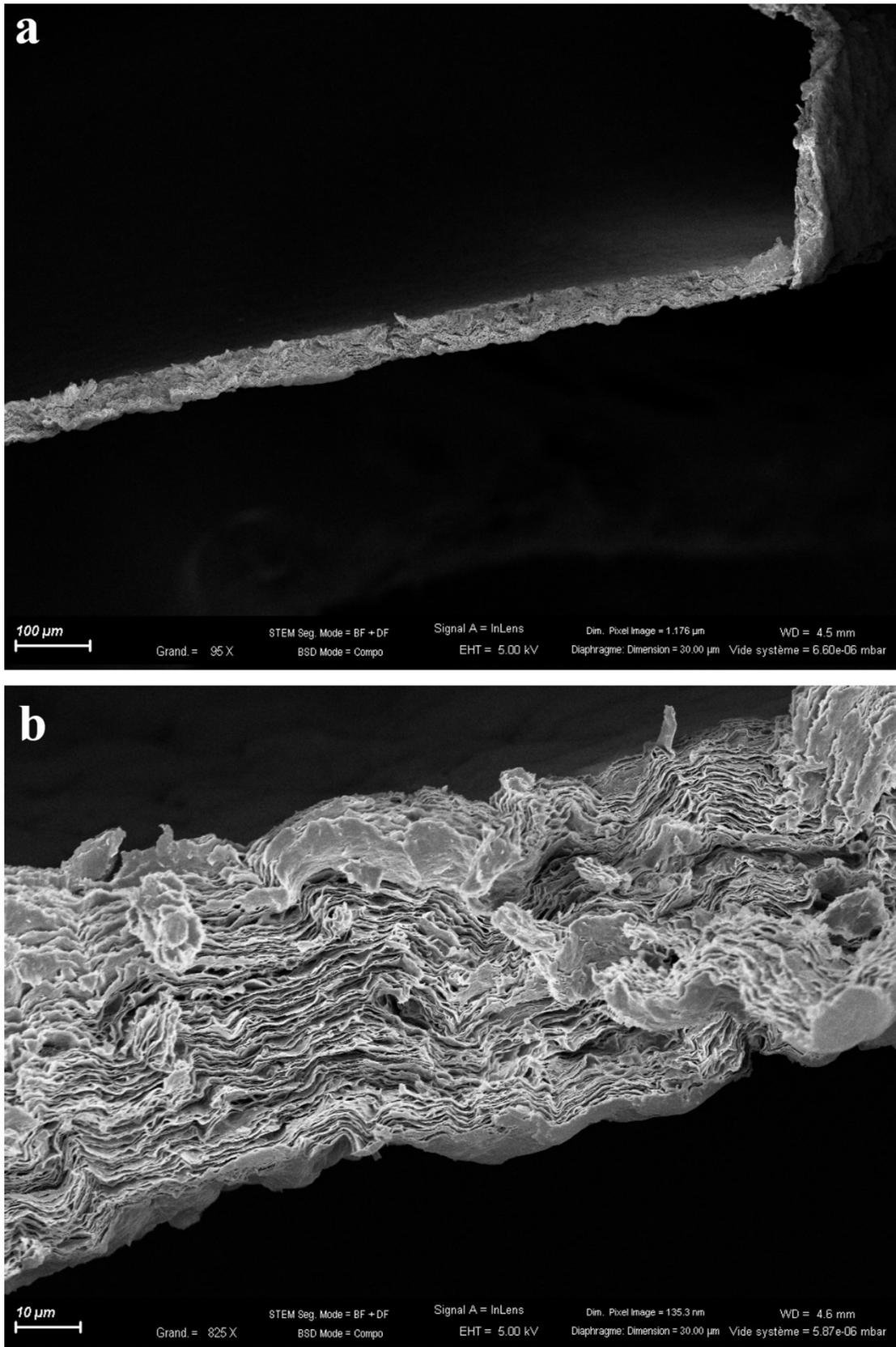


Figure.III-7 : Observation du film autoporté de T1 beidellite sur la tranche à deux grossissements différents. (a) Grossissement 95 X, taille du pixel : 1.176 μm . (b) Grossissement 825 X, taille du pixel : 135.3 nm.

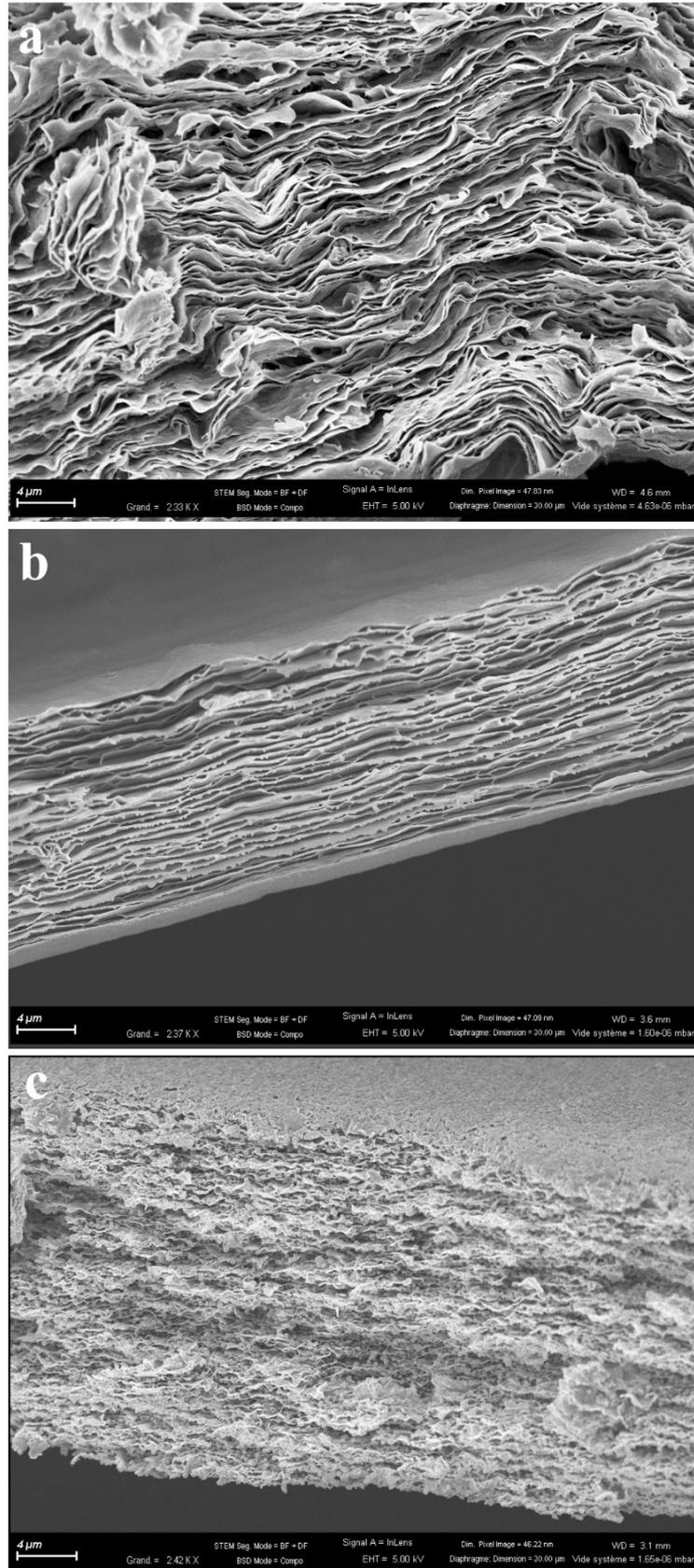


Figure.III-8 : Observation des films autoportés sur la tranche pour un grandissement ~ 2.40 kX et une taille de pixel de ~ 47 nm. (a) Film autoporté de T1 beidellite. (b) Film autoporté de T3 beidellite. (c) Film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$.

Les détails de la structure des films autoportés sont visibles à plus haute résolution (**Figure.III-9**). L'échelle d'observation utilisée pour le film de T1 beidellite est proche de la taille des feuillets élémentaires (**Figure.III-9a**). Les nervures présentes sur la surface du film de T1 (encadrées en rouge) sont causées par le dépôt de la couche d'or lors de la métallisation, un phénomène qui a déjà été observé pour d'autres échantillons.

Dans le film de T3 beidellite, observé à un grossissement plus faible que le film de T1, il est possible de voir des ondulations des couches successives qui ne sont pas aussi visibles à plus grande échelle d'observation (**Figure.III-9b**). Les couches successives semblent être reliées entre elles à plusieurs endroits sur l'image observée. Dans le film autoporté avec des sphères de 300 nm de diamètre (**Figure.III-9c**), les sphères se placent entre les couches successives d'argiles dont l'orientation a été détruite par l'ajout de ces sphères. Les sphères sont monodisperses avec un diamètre de 300 nm. Des mesures supplémentaires ont été effectuées sur un microscope MEB au laboratoire IPCMS de l'Université de Strasbourg sur un film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$ similaire à l'échantillon des **Figures.III-8c et III-9c**. Les images ont été obtenues à une tension d'accélération de 1 kV par le détecteur d'électrons secondaires. Les **Figures.III-10 et III-11** montrent les images de deux zones du film autoporté observé sur la tranche à deux grossissements différents. La structure des deux zones au grossissement 20 kX (**Figure.III-10b et III-11b**) est similaire à celle du film autoporté de la **Figure.III-9c**, la structure au sein des deux différents films semble homogène. Il serait intéressant d'effectuer une tomographie électronique sur ce type d'échantillon afin de remonter à la structure 3D du film.

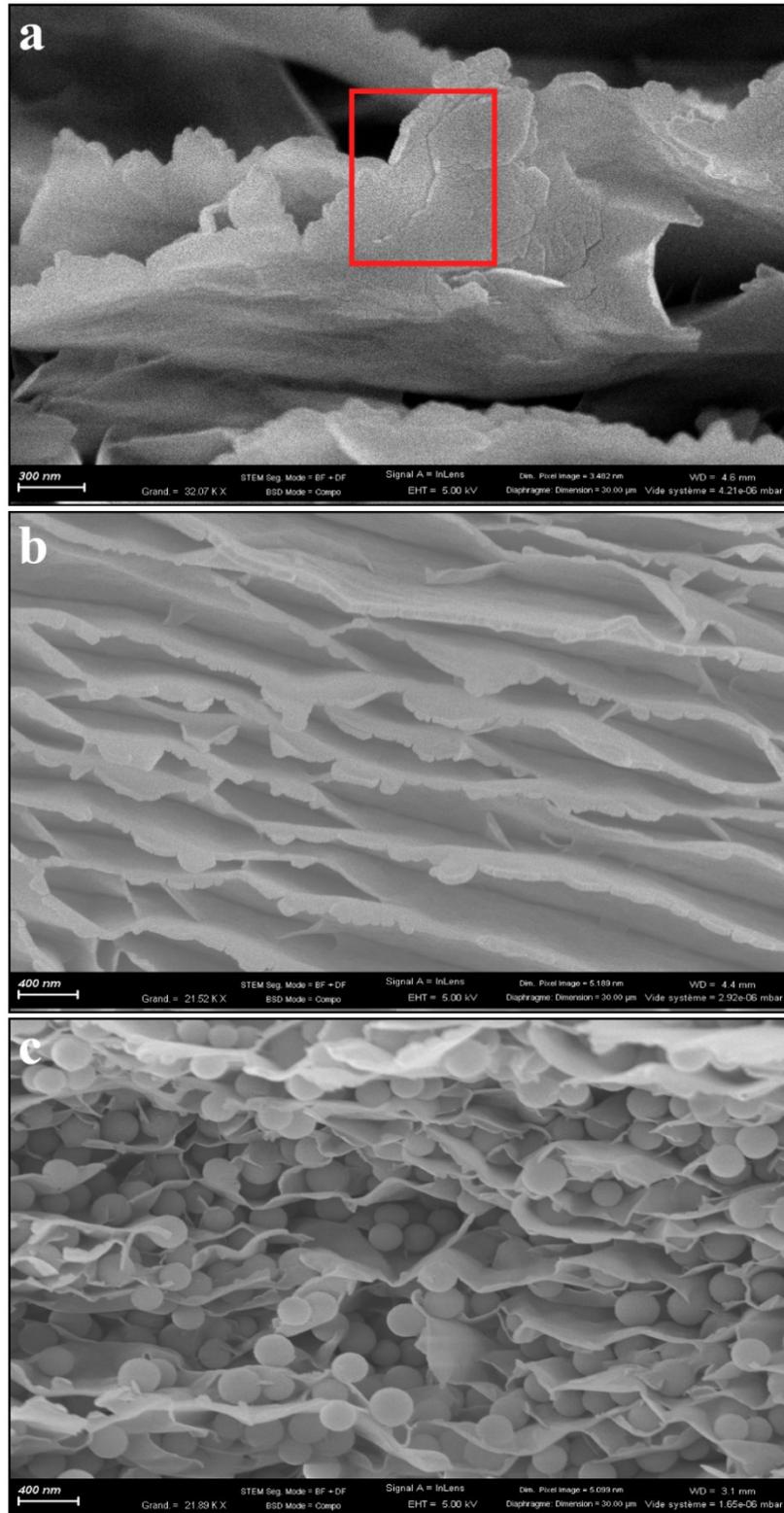


Figure.III-9 : Observation des films autoportés sur la tranche à deux grossissements différents et deux tailles de pixels différentes. (a) Film autoporté de T1 beidellite, grossissement : 32 kX, taille de pixel : 3.482 nm. (b) Film autoporté de T3 beidellite, grossissement : 21 kX, taille de pixel : 5.189 nm. (c) Film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$, grossissement : 21.89 kX, taille de pixel : 5.099 nm.

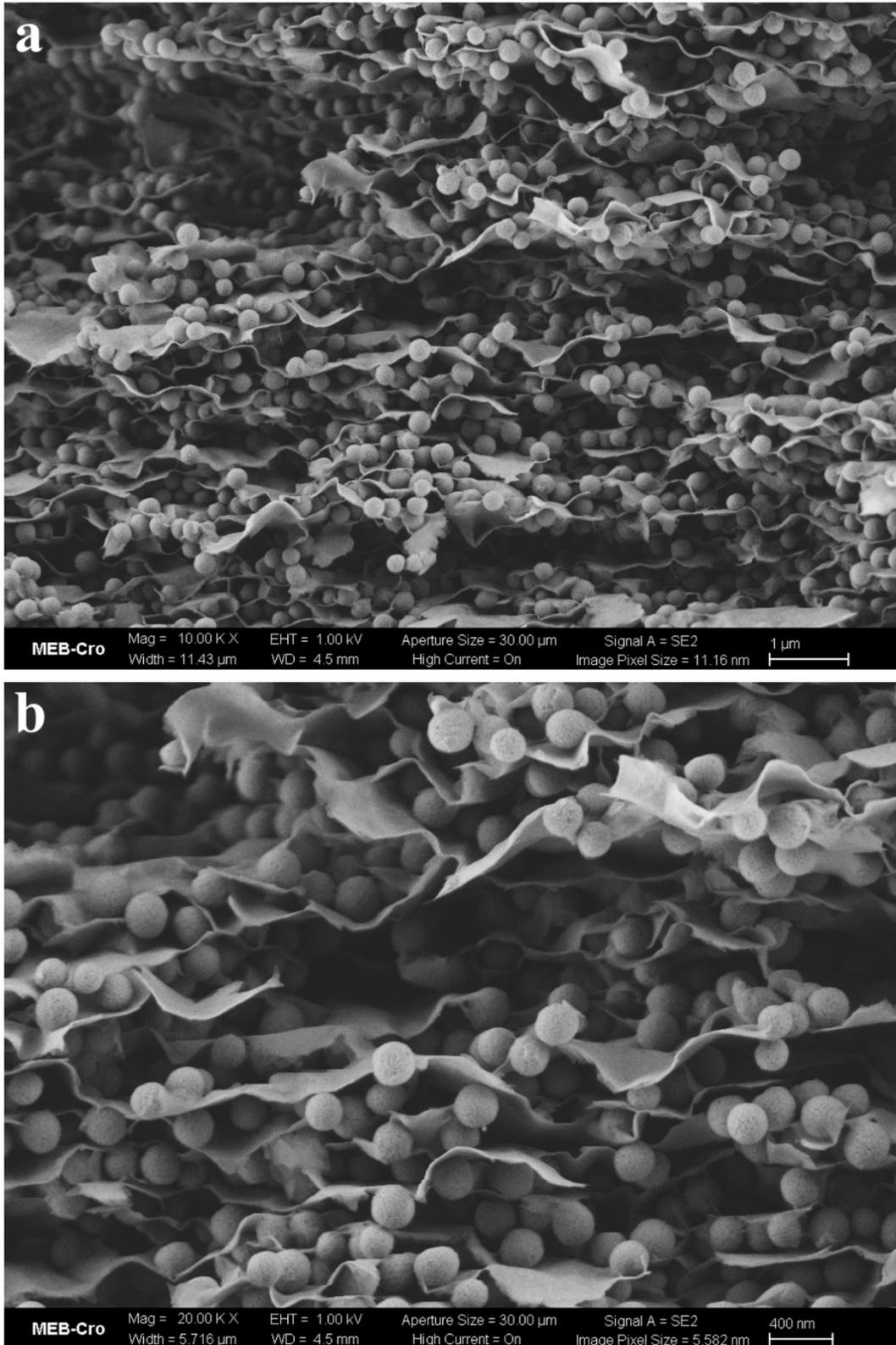


Figure.III-10 : Première zone d'observation sur la tranche d'un film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$ à deux grossissements différents. (a) Grossissement : 10 kX, taille de pixel : 11.16 nm. (b) Grossissement : 20 kX, taille de pixel : 5.582 nm.

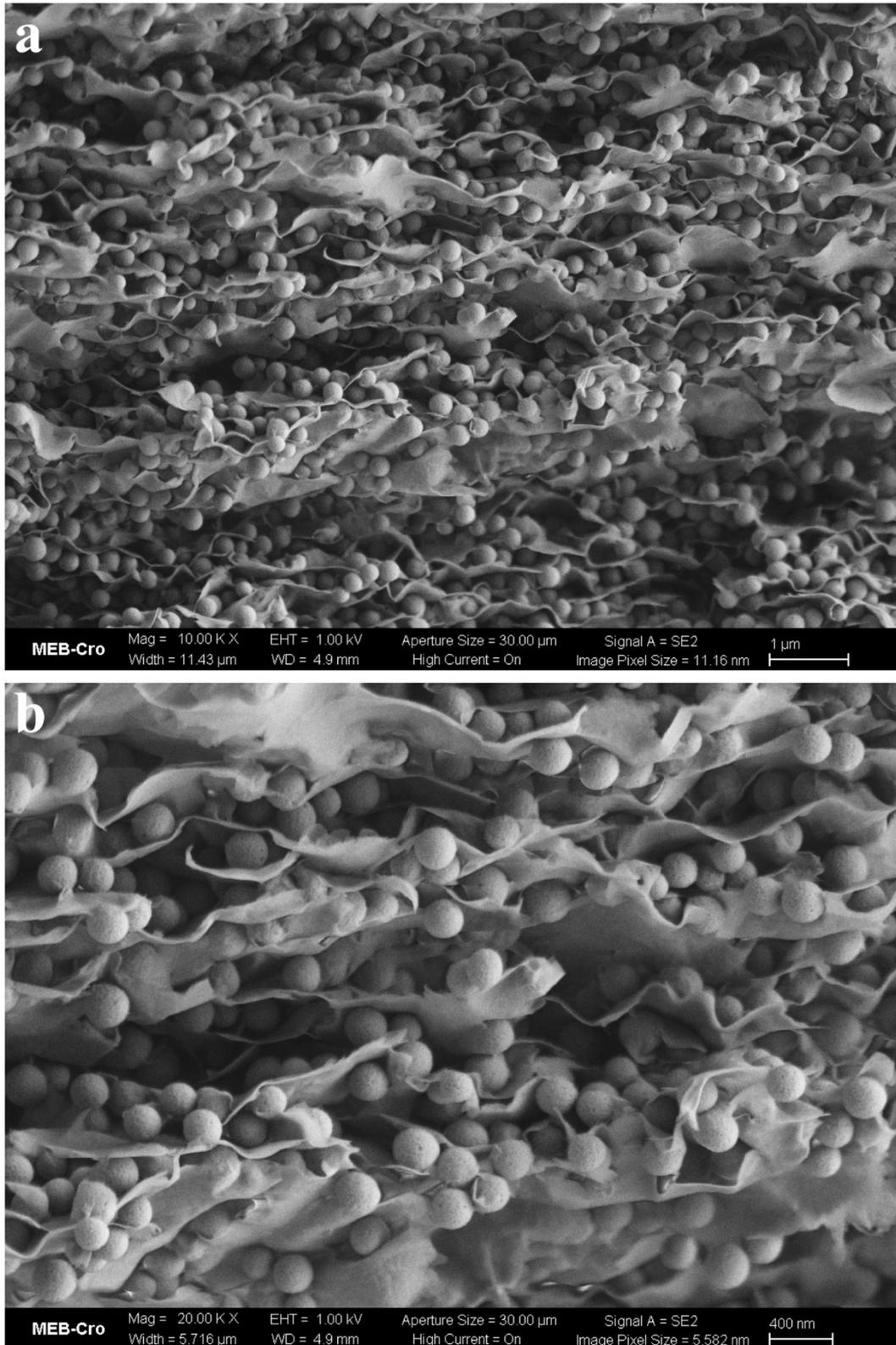


Figure.III-11 : Deuxième zone d'observation sur la tranche d'un film autoporté de T3 beidellite + grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.002$ à deux grossissements différents. (a) Grossissement : 10 kX, taille de pixel : 11.16 nm. (b) Grossissement : 20 kX, taille de pixel : 5.582 nm.

La structure des films autoportés a été caractérisée par le MEB à une échelle d'observation plus grande que les techniques d'imagerie TEM et TXM X-mous. La caractérisation ne pose pas la question de la reproductibilité des mesures, car elles ont été effectuées sur les films autoportés utilisés dans d'autres techniques de caractérisation. Certes, la méthode de préparation des films autoportés peut avoir un impact sur la structure, mais tous les films ont été préparés dans les mêmes conditions, ce qui doit limiter cette variabilité.

L'imagerie MEB a permis de distinguer la différence de structure qui existe entre des films sans sphères avec des tailles de feuillet différents. Le film autoporté avec des petits feuillets de T3 beidellite a une meilleure orientation que celui avec des plus grands feuillets de T1 beidellite (**Figure.III-8**). La technique de caractérisation sur la tranche inspirée par les résultats de Carrier et al. 2016¹ est intéressante pour étudier la différence de structure entre les films à cette échelle. Cette technique donne des images des échantillons sous vide comme les techniques de TEM et TXM X-mous. Cependant, les échantillons ont été métallisés en surface contrairement aux deux autres techniques.

1.6 Microscopie à rayons X et tomographie : TXM X-durs

1.6.1 Aspect expérimental

Les expériences de TXM X-durs ont été effectuées sur la ligne Anatomix du synchrotron SOLEIL. La ligne Anatomix a pour spécialité la tomographie aux rayons X à l'échelle micrométrique et nanométrique en contraste d'absorption et contraste de phase. La gamme d'énergie disponible varie entre 5 et 20 keV pour la microscopie de rayons X plein champ. Le grossissement des images est effectué par des lentilles de Fresnel. La résolution peut atteindre jusqu'à 80 nm avec une taille de pixel d'environ 20 nm. Les films autoportés ont été caractérisés par microscopie de rayons X en contraste de phase. L'utilisation de cette technique à une énergie de 10 keV nous a permis de caractériser la structure des films à l'échelle micrométrique avec une taille de pixel de 160 nm. Les films trop épais ($> 100 \mu\text{m}$) sont difficiles à imager avec cette technique ayant une faible taille de pixel. Les films autoportés ont été coupés en fines lamelles rectangulaires de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur et collés sur la pointe d'une aiguille. Le bout de l'aiguille est collé à une petite pièce en cuivre qui est mise dans un dispositif de rotation comprenant une tête de goniomètre. Le dispositif utilisé est semblable à celui des expériences effectuées en diffusion de rayons X. Une fois le film mis sur le dispositif,

des images du film sont capturées sur 360° de rotation du film. Ces images sont par la suite utilisées pour reconstruire le volume de l'échantillon directement sur l'interface numérique de la ligne Anatomix.

1.6.2 Échantillons observés

Dans les expériences sur la ligne Anatomix, les échantillons ont été caractérisés en contraste de phase avec une taille de pixel de 160 nm. Un certain nombre de volumes reconstruits présentent des artefacts liés à la reconstruction. Le mélange des contrastes d'absorption et de phase qui apparaissent simultanément pour ce type de matériau argileux rend difficile la reconstruction du volume d'un échantillon. Nous allons donc par la suite discuter d'un échantillon avec des artefacts de reconstruction ne permettant pas une analyse approfondie de la structure ainsi que d'échantillons contenant moins d'artefacts.

1.6.3 Tomographie

Les images de projection ont été utilisées pour obtenir la section de reconstruction de l'échantillon directement sur l'interface numérique de la ligne Anatomix. La [Figure.III-12](#) présente une des images de la section de reconstruction des films autoportés de T1 et T3 beidellite sans sphères. Sur l'image du film de T1 beidellite ([Figure.III-12a](#)), des artefacts de reconstruction sont visibles sur les bords du film (encadrement rouge). Le centre du film présente moins d'artefacts de reconstruction. La zone encadrée en bleu montre la phase poreuse du film à cette échelle. En observation en contraste de phase pour une taille de pixel de 160 nm, il n'est pas possible de distinguer la structure interne du film de T1 beidellite comme en imagerie MEB même si, l'observation a été effectuée directement sur la tranche dans ce cas-là ([Figure.III-8b](#)). L'image de la section de reconstruction du film de T3 beidellite révèle de nombreux artefacts de reconstruction sur les bords et le centre du film ([Figure.III-12b](#)). Cette reconstruction n'a donc pas été exploitée pour effectuer une analyse plus approfondie de la structure.

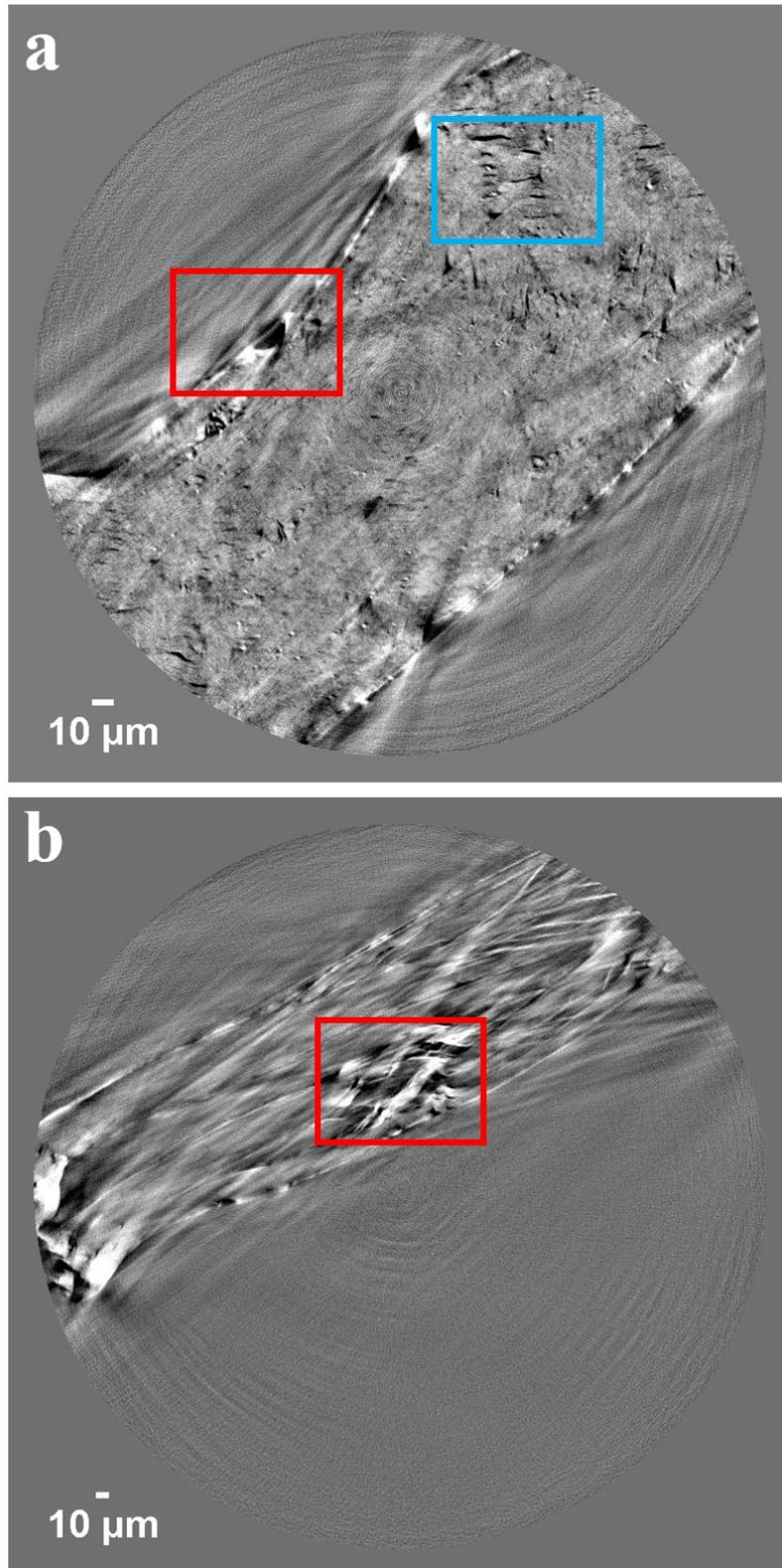


Figure.III-12 : Images des sections de reconstruction des films autoportés de T1 et T3 beidellite sans sphères. Les encadrements rouges signalent la présence d'artefacts liés à la reconstruction. L'encadrement bleu montre les zones poreuses du film de T1 beidellite. Taille des images : 1012x1012. Taille du pixel : 160 nm. (a) Film autoporté de T1 beidellite. (b) Film autoporté de T3 beidellite.

Intéressons-nous maintenant aux images de reconstructions des films autoportés avec des sphères (**Figure.III-13**). Des artefacts de bord sont visibles sur le film autoporté de T1 beidellite avec des petites sphères négatives (-) au ratio $R_n = 0.3$ (**Figure.III-13a**). Les sphères de 30 nm ne sont pas visibles à cette échelle d'observation. Des zones poreuses sont observables au centre du film autoporté. Le film complet de T1 beidellite avec des grosses sphères (-) de 300 nm au ratio $R_n = 1$ n'est pas observable de manière complète dans la **Figure.III-13b**. Les artefacts de bord sont moins visibles dans cette image et la structure orientée et ondulée du film est visible à cette échelle d'observation. La porosité est plus grande dans ce film avec des sphères de silice de 300 nm de diamètre. La **Figure.III-13c** montre l'image d'un film autoporté de T3 beidellite avec des grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.01$. Les artefacts de reconstruction de bord sont moins nombreux dans cette image. La porosité est visible à plusieurs endroits du film, mais il est cependant difficile d'évaluer une réelle différence de porosité entre les films de la **Figure.III-13** seulement de manière visuelle. Les sections de reconstruction ont été utilisées pour une analyse plus approfondie de la porosité.

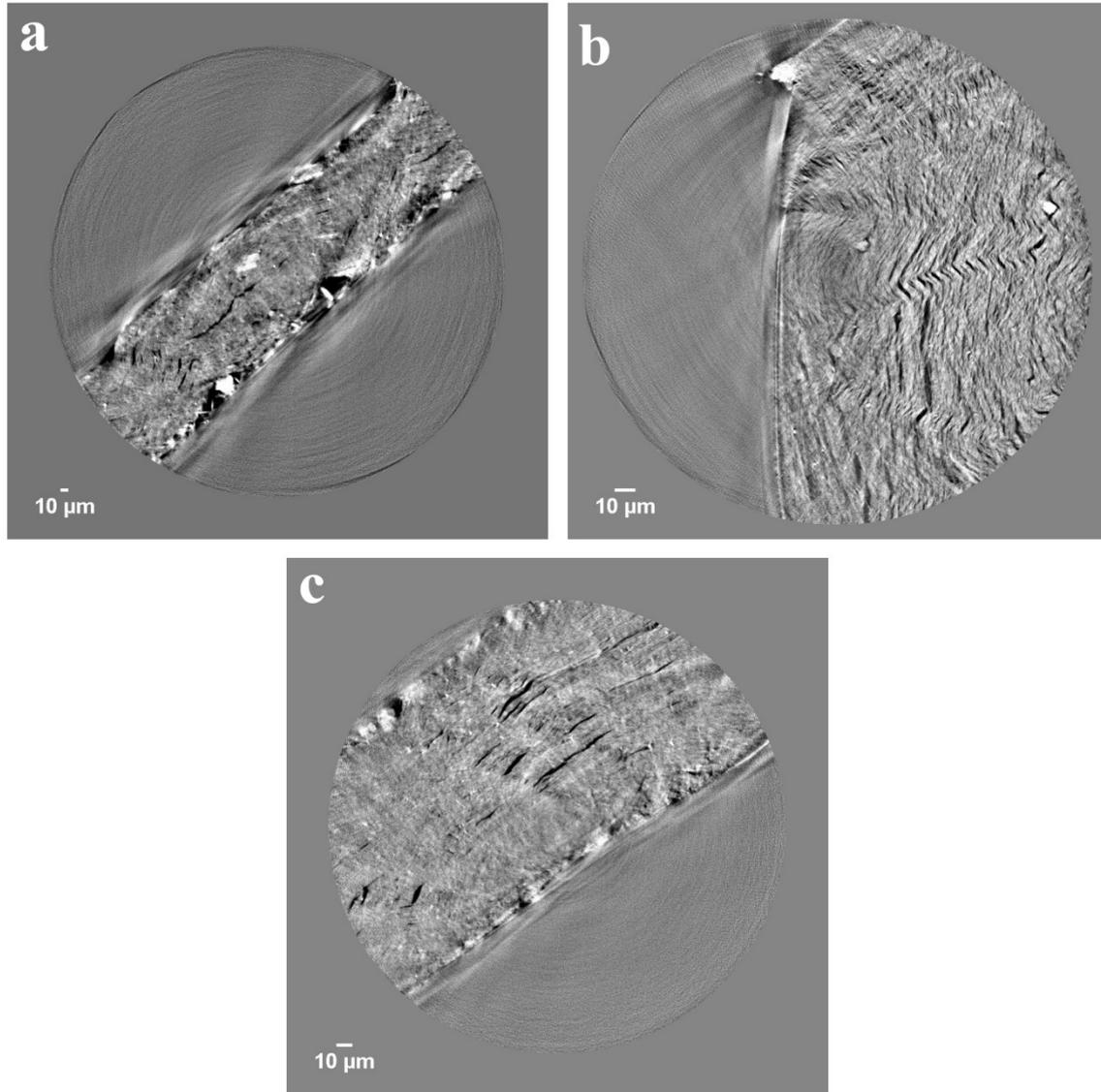


Figure.III-13 : Images des sections de reconstruction des films autoportés de beidellite-silice. Taille des images : 1012x1012. Taille du pixel : 160 nm. (a) T1 beidellite + petites sphères (-), $R_n = 0.3$. (b) T1 beidellite + grosses sphères (-), $R_n = 1$. (c) T3 beidellite + grosses sphères (+), $R_n = 0.01$.

1.6.4 Porosités calculées à partir des sections de TXM et de la forme initiale des films autoportés

Les images des sections de reconstructions ont été segmentées pour estimer la porosité des différents échantillons. Le logiciel ImageJ est utilisé pour segmenter les images en séparant les images en pixels blancs et pixels noirs. Les pixels blancs correspondent à la valeur 0 et les pixels noirs à la valeur 1. L'image de reconstruction avec une zone sélectionnée, pour s'affranchir des artefacts de reconstruction, est présentée dans la [Figure.III-14a](#) et la zone segmentée dans la [Figure.III-14b](#).

La porosité est exprimée à partir du nombre de pixels 0 et du nombre de pixels 1 par l'équation suivante :

$$\Phi(\text{TXM}) = \frac{N_{p1}}{N_{p0} + N_{p1}} \quad (\text{III} - 1)$$

Avec N_{p1} le nombre de pixels à la valeur 1 et N_{p0} le nombre de pixels à la valeur 0. La porosité calculée pour les différents échantillons est résumée dans le [Tableau.III-3](#). Elle a été calculée comme la moyenne des porosités obtenues pour les images d'un même échantillon et les barres d'erreurs correspondent à la différence entre la porosité maximale et minimale pour un même échantillon. La porosité est calculée sur l'ensemble des images de la section de reconstruction par l'équation (III-1). Les pixels noirs correspondant à l'espace vide sont surestimés par la méthode de segmentation (encadrements rouges) ([Figure.III-14b](#)). Ces amas de pixels noirs auraient pu être éliminés par l'utilisation d'une méthode de segmentation de type numérique. Le calcul permet cependant d'estimer la différence de porosité entre les échantillons.

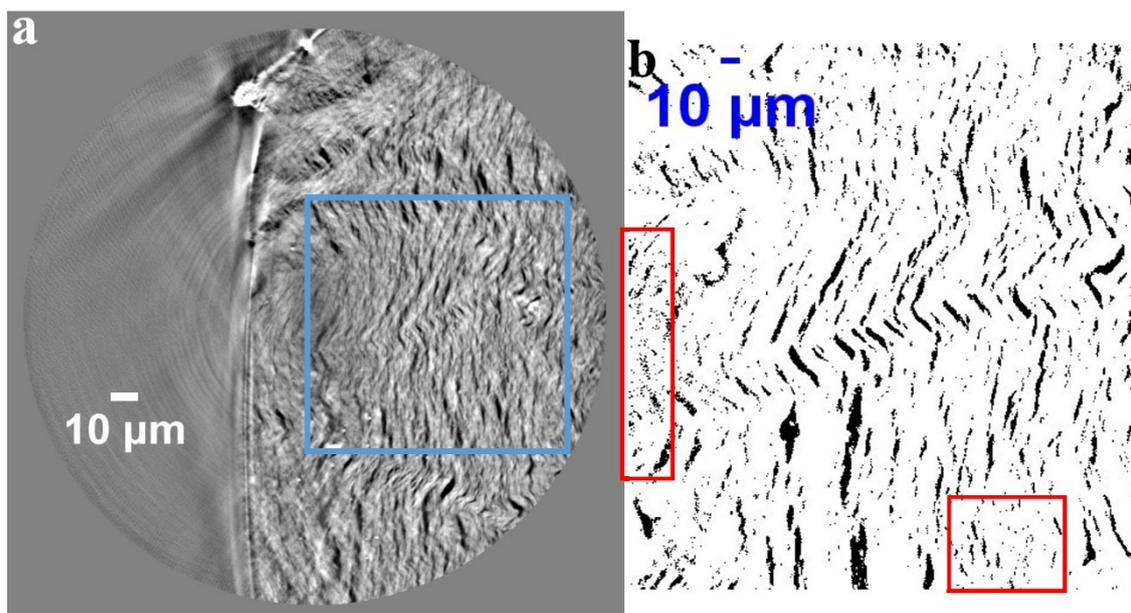


Figure.III-14 : Calcul de la porosité sur les images de la section de reconstruction. Échantillon prit pour exemple : T1 beidellite + grosses sphères (-), $R_n = 1$. (a) Image d'une section de reconstruction dans laquelle on isole une zone sans artefacts de reconstruction. (b) Image de la zone segmentée. Les pixels noirs encadrés en rouge ne correspondent pas à des phases poreuses.

La porosité des sections de reconstruction est comparée à la porosité estimée à partir de la masse du film et de sa taille dans le **Tableau.III-3**. Les films autoportés ayant pour forme initiale des cercles avant d'être découpés, leur porosité est calculée par l'équation suivante :

$$\Phi = 1 - \frac{m}{\pi \rho \left(\frac{d}{2}\right)^2 e} \quad (\text{III} - 2)$$

Avec m la masse du film en g, d le diamètre du film en cm, e l'épaisseur du film en μm et ρ la densité argile/silice évalué à 2.4 g/cm^3 . Cette porosité a été évaluée sur plusieurs films du même type d'échantillon. La mesure à partir de la densité donne une estimation peu précise de la porosité. Elle contient des incertitudes venant de la mesure des paramètres de taille du film. Le **Tableau.III-3** présente les valeurs de porosité des différents échantillons caractérisés par TXM X-durs avec le moins d'artefacts de reconstruction et les valeurs de porosité calculées à partir de la masse et de la taille du film. La porosité Φ de l'équation (III-2) n'a pas été calculée pour l'échantillon de T1 beidellite + petites sphères (-) au ratio $R_n = 1$.

Tableau.III-3 : Calcul de la porosité des échantillons à partir des images de la section de reconstruction de TXM X-durs par l'équation (III-1) et de la porosité à partir de l'équation (III-2).

Échantillon	R_n	Φ (TXM)	Φ
T1 Beidellite	-	0.09 ± 0.03	0.41 ± 0.07
T1 Beid + petites sphères (-)	0.33	0.23 ± 0.05	0.63 ± 0.17
T1 Beid + petites sphères (-)	1	0.26 ± 0.05	-
T1 Beid + grosses sphères (-)	1	0.33 ± 0.01	0.45 ± 0.09
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.01	0.32 ± 0.03	0.68 ± 0.23

Les résultats du **Tableau.III-3**, montre que les échantillons avec sphères ont une porosité significativement plus élevée que le film autoporté de T1 beidellite sans sphères dans le cas de la porosité calculée à partir des sections de reconstruction en TXM. Les échantillons avec des grosses sphères présentent en outre une porosité supérieure à ceux avec des petites sphères. Les valeurs de porosités sont cependant plus faibles que celles obtenues par le calcul de la porosité Φ . Les valeurs de porosités Φ obtenues pour les différents échantillons ne sont pas significativement différentes.

L'utilisation du TXM X-durs en contraste de phase est intéressante pour observer ce type de système à une échelle d'observation plus grande que les autres techniques, mais les nombreux artefacts de reconstruction ne permettent pas une analyse pertinente des résultats. La taille du pixel utilisé dans ces expériences est aussi insuffisante pour espérer voir une différence de structure entre les différents échantillons. Une taille de pixel deux fois moins grande que celle qu'on a utilisée (~ 80 nm) aurait été plus intéressante et adaptée pour ce type de système. La technique de TXM X-mous est plus adaptée pour l'observation de ce type d'échantillon en microscopie à rayons X. Cependant, l'échelle d'observation et la méthode de préparation des dépôts sont différentes.

Discussion et perspectives

La structure des mélanges beidellite-silice a été caractérisée dans l'espace direct en couplant différentes techniques d'imagerie pour une caractérisation multi-échelle. Dans le cadre de ces expériences, les échantillons ont été étudiés sous deux formes différentes : par dépôts des suspensions sur grille TEM et caractérisation de films autoportés. La première méthode utilisée interroge sur la reproductibilité des dépôts dans les observations d'imagerie TEM, TEM 3D et TXM X-mous. La deuxième méthode permet de s'affranchir de la contrainte de la reproductibilité et de mettre en place une étude multimodale. Les films autoportés ont été caractérisés par les techniques : MEB, TXM X-durs et diffusion de rayons X. L'épaisseur des dépôts limitée en imagerie TEM et TXM X-mous ne permet pas l'observation directe d'une portion de film autoportée.

En caractérisation TEM, l'influence des interactions électrostatiques entre feuillets et sphères ont été discutées en fonction du placement des sphères par rapport aux feuillets. Les images montrent un mélange des phases d'argile et sphère. Cependant, elles ne sont pas représentatives de tout l'échantillon où des zones de démixtion ont été observées. Les images montrent que les sphères positives se placent majoritairement sur les surfaces basales et proches des bords de feuillets. En contraste, les sphères négatives se placent essentiellement proches des bords de feuillets.

Les expériences de TEM 3D permettent d'avoir accès à la structure 3D des échantillons, ce qui représente un atout notable. Malheureusement, dans le cadre de notre étude, le volume reconstruit de l'échantillon observé en TEM 3D montre de nombreux artefacts de reconstruction et un faible niveau des gris des feuillets d'argile qui ne permet pas une visualisation 3D des feuillets et sphères sans le fond de la grille de TEM. Le temps accordé à cette technique n'a pas été suffisant pour caractériser des échantillons avec des sphères positives et à différents ratios sphère/feuille.

En TXM X-mous, les films sont observés à une échelle plus grande que le TEM. Les dépôts ont été préparés de la même façon que le TEM 3D. Cette technique permet l'observation des feuillets et des sphères avec un niveau de gris plus élevé que le fond de la grille.

La caractérisation des films autoportés sur la tranche par imagerie MEB révèle des différences de structure significatives entre films autoportés de T1 beidellite et T3 beidellite

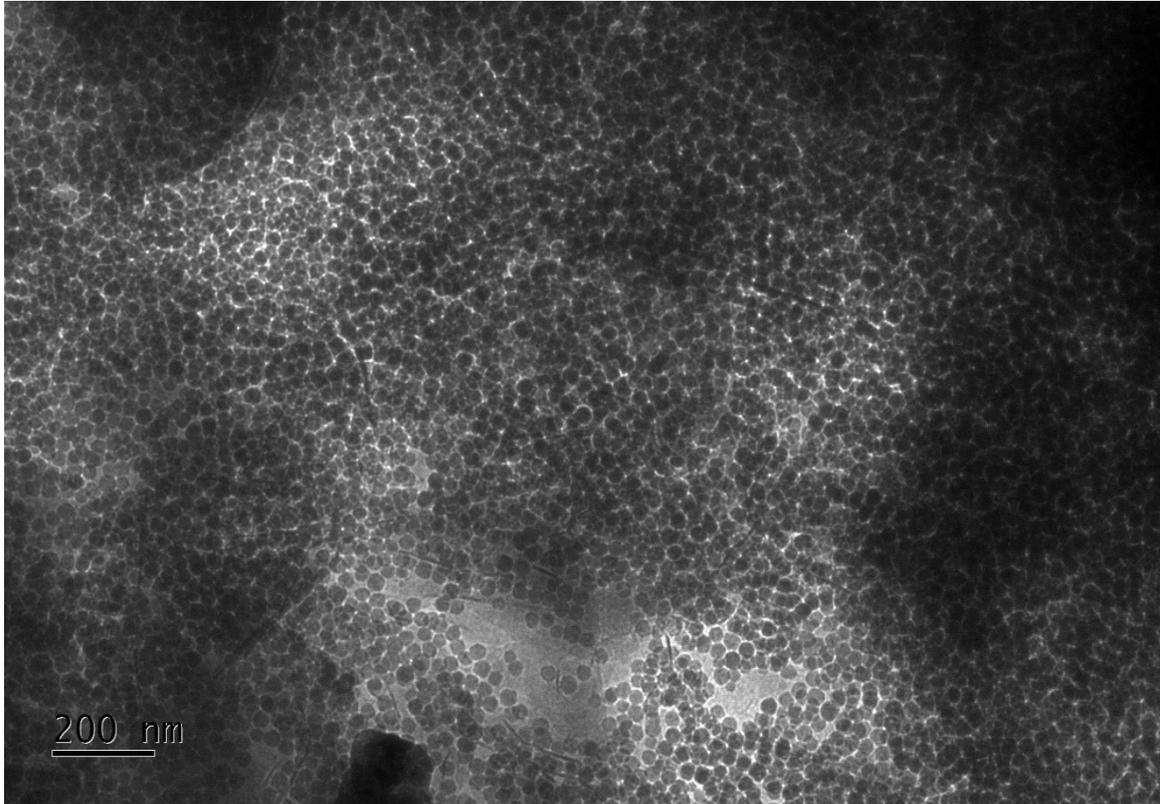
sans sphères. Les films de T3 beidellite ont une structure beaucoup plus orientée que les films de T1 beidellite. L'ajout de sphères dans le film autoporté dégrade cette structure orientée.

L'imagerie TXM X-durs en mode contraste de phase procure des informations sur la structure à une échelle plus grande que les autres techniques. Les reconstructions des volumes des échantillons présentent de nombreux artefacts de reconstructions et à cette échelle, il est difficile de distinguer des différences de structure entre les films. L'étude de la porosité sur les images de TXM X-durs montre que les films autoportés avec des sphères ont une porosité plus importante que les films sans sphères. L'étape de segmentation surestime le nombre de pixels associés à la porosité. Cette technique de microscopie X privilégiant le contraste de phase semble la moins adaptée pour ce type de système compte tenu du nombre d'artefacts liés à la reconstruction et des résultats d'analyses des images. Des mesures à une taille de pixel plus faible (~ 80 nm) donneraient accès à des détails de la structure qui ne sont pas visibles à l'échelle d'observation utilisée.

Les perspectives de l'axe imagerie sont variées. Un des objectifs serait l'observation du système film autoporté dans les différentes techniques d'imagerie. Il existe différentes techniques permettant d'effectuer des nano-coupes de films autoportés à une épaisseur compatible avec les techniques de TEM et TXM X-mous. Des coupes des films peuvent être obtenues en utilisant un ultra-microtome ou la technique de FIB-SEM⁴. Un des autres objectifs serait de caractériser la gamme complète de film autoporté définie selon les paramètres des nanoparticules : taille des feuillets, taille des sphères, charge de surface des sphères et ratio en nombre sphère/feuille. À propos des différentes techniques utilisées, une technique comme la ptychographie permettrait de caractériser les films autoportés avec une épaisseur moins contraignante qu'en TXM X-durs et à une taille de pixel de 50 nm et jusqu'à 30 nm selon l'épaisseur des échantillons. Enfin, la comparaison et la complémentarité des expériences d'imagerie dans l'espace direct et de caractérisation par diffusion de rayons X dans l'espace réciproque constituent un des aspects principaux de cette étude de caractérisation de structure multi-échelle. La comparaison des résultats de l'espace direct et de l'espace réciproque sera discutée dans le **chapitre VI** sur l'étude multimodale et ses perspectives.

Annexes

Annexe.III-1 : Zone de démixtion observée en imagerie TEM. Échantillon : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$.



Références

- (1) Carrier, B.; Vandamme, M.; Pellenq, R. J.-M.; Bornert, M.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Van Damme, H. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. *Langmuir* **2016**, 32 (5), 1370-1379.
- (2) Ferrage, E.; Hubert, F.; Tertre, E.; Delville, A.; Michot, L. J.; Levitz, P. Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. *Phys. Rev. E* **2015**, 91 (6), 062210.
- (3) Hubert, F.; Bihannic, I.; Prêt, D.; Tertre, E.; Nauleau, B.; Pelletier, M.; Demé, B.; Ferrage, E. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. *Clays and Clay Minerals* **2013**, 61 (5), 397-415.
- (4) Brisard, S.; Davy, C. A. ; Michot, L.; Troadec, D.; Levitz, P. Mesoscale pore structure of a high-performance concrete by coupling focused ion beam/scanning electron microscopy and small angle X-ray scattering. *Journal of the American Ceramic Society* **2019**, 102 (5), 2905-2923.

Chapitre IV

Caractérisation de structure dans l'espace réciproque

Chapitre IV : Caractérisation de structure dans l'espace réciproque

Liste des figures	172
Liste des tableaux	177
Introduction du chapitre	178
1 Caractérisation par diffusion de rayons X.....	178
1.1 Aspect expérimental	178
1.1.1 Dispositif expérimental	178
1.1.2 Orientation des films autoportés	180
1.2 Méthodologie d'analyse SAXS et WAXS	182
1.2.1 Secteurs d'intégration.....	182
1.2.2 Soustraction des secteurs.....	183
1.3 Analyse du pic d001	185
1.3.1 Maximum d'intensité du pic d001	185
1.3.2 Largeur à mi-hauteur du pic d001	186
1.4 Variation des pentes en $q^{-\alpha}$	190
1.4.1 Calcul du coefficient α	190
1.4.2 Évolution des pentes à petits q	193
1.4.3 Évolution des pentes à q intermédiaires.....	193
1.5 Pic de corrélation des sphères aux contacts	194
1.6 Corrélations structurales sphères-feuillet	196
1.6.1 Méthodologie expérimentale.....	196
1.6.2 Corrélations structurales petites sphères et feuillets.....	197
1.6.3 Corrélations structurales grosses sphères et feuillets	200
1.7 Anisotropie et orientation des feuillets d'argile	203
1.7.1 Orientation d'un feuillet	203

1.7.2	Modèle ODF.....	205
1.7.3	Méthodologie d'extraction de la phase orientée.....	206
1.7.4	Orientation à l'échelle du pic d001 et résistance mécanique	211
2	Simulation et diffusion de rayons X.....	246
2.1	Corrélations croisées structurales : modèle de simulation	246
2.2	Méthodologie du modèle de simulation	247
2.2.1	Construction de l'agrégat de disques d'argile	247
2.2.2	Paramètres contrôlés	248
2.2.3	Méthodologie de caractérisation	250
2.3	Paramètre d'ordre des différentes contributions	255
2.4	Corrélations structurales sphère-disque.....	256
2.4.1	Corrélations structurales sphère-disque pures.....	256
2.4.2	Méthodologie de soustraction de secteurs appliquée à la simulation.....	260
2.4.3	Origine du pic de corrélation observé en SAXS et WAXS.....	263
2.2.4	Comparaison SAXS et simulations	267
	Discussion et perspectives.....	270
	Annexes.....	274
	Références	287

Liste des figures

Figure.IV-1 : Préparation des films autoportés coupés en lamelles qui sont mises dans le dispositif de rotation sur ligne SWING. (a) Film autoporté coupé en forme de lamelle rectangulaire et collée sur la pointe d'une aiguille. (b) Film autoporté placé dans un dispositif de rotation avec une tête goniométrique permettant de définir la meilleure orientation du film et de quantifier l'anisotropie des feuilletts. 179

Figure.IV-2 : Lamelle rectangulaire autoportée sous le rayon incident. (a) Orientation du film sur la « face » : le rayon incident arrive perpendiculaire à la face de la lamelle. Orientation de la lamelle sur la « tranche » : le rayon incident passe à travers le côté de la lamelle. (b) Schéma des feuillettes d'argile et des sphères dans l'orientation de « face » et sur la « tranche ». L'anisotropie des feuillettes ainsi que la d_{001} sont observables dans l'orientation sur la « tranche ». (c) Images 2D WAXS du détecteur dans l'espace réciproque (q_x, q_y, q_z). Le profil azimuthal $I(\theta)$ est calculé au maximum du pic d_{001} ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$). 181

Figure.IV-3 : Définition des secteurs d'intégration horizontaux et verticaux sur les images 2D de SAXS et WAXS. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 1$. (a) Secteur horizontal d'intégration défini par l'angle Ψ et l'ouverture d'angle totale $\Delta\Psi$. (b) Secteur vertical d'intégration défini par l'angle Ψ et l'ouverture d'angle totale $\Delta\Psi$. (c) Intensités $I(q)$ obtenues dans les deux secteurs d'intégrations. Le pic d_{001} est visible dans le secteur horizontal et les oscillations du facteur de forme des sphères $P(q)$ sont visibles dans le secteur vertical. 183

Figure.IV-4 : Soustraction des secteurs d'intégration pour éliminer les corrélations sphère-sphère. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 3$. (a) La courbe du secteur vertical $I(q)_{ver}$ (bleu) est soustraite à la courbe du secteur horizontal $I(q)_{hor}$ (rouge). (b) Comparaison de la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ (verte) à la courbe secteur vertical $I(q)_{ver}$ (bleu). Un pic de corrélation apparaît sur la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic est différent de la première oscillation du facteur de forme des sphères de la courbe I_{qver} 184

Figure.IV-5 : Pic d_{001} des échantillons T1/T3 beidellite + petites sphères (+). L'asymétrie des pics et les pics d'épaulements (flèches noires) apportent des incertitudes sur le calcul de la LMH. 186

Figure.IV-6 : Méthodologie de calcul des pentes $q^{-\alpha}$ dans la zone $q \leq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ et dans la zone intermédiaire $q \approx 0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Série d'échantillons prise pour exemple : T1 beidellite + petites sphères (+). (a) Orientation sur la « tranche », secteur horizontal. (b) Orientation sur la « tranche », secteur vertical. (c) Orientation sur la « face », sans secteur d'intégration. 192

Figure.IV-7 : Pic de corrélation des sphères aux contacts pour la série d'échantillons de T1 beidellite + petites sphères (+). L'amplitude du facteur de forme $P(q)$ calculée pour les différents échantillons a été choisie telle que : $A = 10^4$. Les traits en pointillés noirs représentent le pic de corrélation des sphères aux contacts tels que : $d_p = 285 \text{ \AA}$. Courbes d'intensités $I(q)$ issues des expériences SAXS et WAXS. 195

- Figure.IV-8** : Pic de corrélation des sphères aux contacts pour la série d'échantillons de T1 beidellite + grosses sphères (+). L'amplitude du facteur de forme $P(q)$ calculée pour les différents échantillons a été choisie telle que : $A = 10^7$. Le trait en pointillés noirs représente le pic de corrélation des sphères aux contacts tel que : $d_g = 2991 \text{ \AA}$. Le trait en pointillés en bleus correspond à un pic de corrélation observé seulement pour les échantillons avec des grosses sphères (+) à une distance réelle de 70 \AA . (a) Courbes d'intensités $I(q)$ issues des expériences SAXS et WAXS. 196
- Figure.IV-9** : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». Un pic de corrélation existe pour les films avec des sphères positives (trait en pointillés noirs). (a) T1 beidellite + petites sphères (+). (b) T3 beidellite + petites sphères (+)..... 198
- Figure.IV-10** : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». (a) T1 beidellite + petites sphères (-). (b) T3 beidellite + petites sphères (-). (*) Déposés sur mylar. 199
- Figure.IV-11** : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». Un pic de corrélation existe pour les films avec des sphères positives (trait en pointillés noirs). (a) T1 beidellite + grosses sphères (+). (b) T3 beidellite + grosses sphères (+). 201
- Figure.IV-12** : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». (a) T1 beidellite + grosses sphères (-). (b) T3 beidellite + grosses sphères (-). (*) Déposés sur mylar. 202
- Figure.IV-13** : Orientation d'un feuillet d'argile selon ces coordonnées sphériques (θ, φ) dans l'espace réciproque (q_x, q_y, q_z) . L'orientation du feuillet dépend seulement de l'angle θ . Cette orientation est décrite par une ODF $f(\theta)$. L'angle φ est choisi constant entre 0 et 2π . L'orientation du feuillet est étudiée dans le plan (q_z, q_y) 204
- Figure.IV-14** : Première méthode d'extraction du profil azimuthal des feuillets sans contribution isotrope. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) (Courbe rouge) Profil azimuthal $I_{stack}(\theta)$ au maximum du pic d_{001} , $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. (Courbe bleue) Profil azimuthal $I_{corr}(\theta)$ obtenu après soustraction du « background ». (b) Calcul de la contribution du « background » $I_{bkg}(\theta)$ à partir du pic d_{001} . $I1_{bkg}(\theta)$ est calculée entre $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ et $I2_{bkg}(\theta)$ entre $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$. Le calcul du « background » $I_{bkg}(\theta)$ est la résultante de la moyenne entre $I1_{bkg}(\theta)$ et $I2_{bkg}(\theta)$. Le profil azimuthal $I_{stack}(\theta)$ est calculé

au maximum du pic d_{001} . Le profil azimuthal I_{corr} résulte de la soustraction entre $I_{stack}(\theta)$ et $I_{bkg}(\theta)$ 207

Figure.IV-15 : Deuxième méthode d'extraction du profil azimuthal sans contribution isotrope. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) Images 2D WAXS des orientations sur la « tranche » et sur la « face », l'image de l'orientation « face » est soustraite à l'orientation « tranche ». (b) Calcul du profil azimuthal au maximum du pic d_{001} $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ à partir de l'image obtenue par soustraction. 209

Figure.IV-16 : Ajustement des fonctions $f(\theta)$ par le modèle de l'équation (IV-10). Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) ODF obtenue par la première méthode : soustraction du « background » isotrope. Le paramètre d'ordre calculé est $\langle P_2 \rangle = 0.69$. (b) ODF obtenue par la deuxième méthode : soustraction des images 2D WAXS. Le paramètre d'ordre calculé est $\langle P_2 \rangle = 0.67$. La différence entre les deux méthodes est $\Delta\langle P_2 \rangle = 0.02$ 210

Figure.IV-17 : Observation des agrégats (disques + sphères) développés en simulation. (a) Agrégat de disques de 200 nm avec des petites sphères (+) placés sur les bords et la surface de l'agrégat. (b) Agrégat de disque de 330 nm avec des petites sphères (-) placés sur les bords de l'agrégat..... 249

Figure.IV-18 : Observation de l'agrégat selon les deux axes optiques. (a) Axe optique q_x , observation de l'agrégat sur la « tranche ». (b) Axe optique q_z , observation de l'agrégat sur la « face ». 251

Figure.IV-19 : Spectres d'intensités $I(q)$ des différentes contributions pour l'observation sur la « tranche » : disque-disque, sphère-sphère et contribution totale. Modèle : disques de 330 nm (N=50) et petites sphères (+) (N = 150). Les amplitudes des corrélations sphère-feuillet ne sont pas observées en échelle logarithmique car elles possèdent des valeurs négatives. (a) Observation « tranche », secteur vertical. (b) Observation « tranche », secteur horizontal... 253

Figure.IV-20 : Spectres d'intensités $I(q)$ des différentes contributions pour l'observation sur la « face » : disque-disque, sphère-sphère et contribution totale. Modèle : disques de 330 nm (N=50) et petites sphères (+) (N = 150). Les amplitudes des corrélations sphère-feuillet ne sont pas observées en échelle logarithmique car elles possèdent des valeurs négatives. (a) Observation « face », secteur vertical. (b) Observation « face », secteur horizontal. 254

Figure.IV-21 : Profils azimuthaux $I(\theta)$ des différentes contributions. Modèle : disques de 330 nm (N=50) et petites sphères (+) (N=150). (a) Profil azimuthal de la contribution des disques.

(b) Profil azimuthal de la contribution des sphères. (c) Profil azimuthal des corrélations sphère-feuillet. (d) Profil azimuthal de la contribution totale. 256

Figure.IV-22 : Intensités $I(q)$ des corrélations croisées sphère-disque dans l'observation sur la « tranche » secteur horizontal. (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. 258

Figure.IV-23 : Intensités $I(q)$ des corrélations croisées sphère-disque dans l'observation sur la « tranche » secteur horizontal. (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. 259

Figure.IV-24 : Courbes $I(q)$ des contributions totales soustraites par la méthodologie de soustraction des secteurs. Les courbes soustraites sont comparées à la courbe secteur vertical totale de l'observation sur la « tranche ». (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. 261

Figure.IV-25 : Courbes $I(q)$ des contributions totales soustraites par la méthodologie de soustraction des secteurs. Les courbes soustraites sont comparées à la courbe secteur vertical totale de l'observation sur la « tranche ». (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. 262

Figure.IV-26 : Soustraction des différentes contributions en intensités pour comprendre l'origine du « pic de corrélation soustrait ». (a) Soustraction : disques secteur horizontal – sphères secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs). (b) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – sphères secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs). 265

Figure.IV-27 : Soustraction des différentes contributions en intensités pour comprendre l'origine du « pic de corrélation soustrait ». (a) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – disques secteur vertical. (b) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – contribution totale secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs). 266

Figure.IV-28 : Observation du « pic de corrélation croisées » en simulation par soustraction de la contribution des disques en secteur horizontal à la contribution totale soustraite (contribution

totale secteur horizontal – contribution totale secteur vertical). La courbe obtenue par soustraction (courbe verte) est comparée à la courbe obtenue directement par le terme de corrélation sphère-feuillet (courbe en traits pointillés marrons). 267

Figure.IV-29 : Comparaison des courbes $I(q)$ soustraites expérimentales et obtenues par les simulations. (a) Feuilletts/disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios sphère/feuillet. (b) Feuilletts/disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios sphère/feuillet. 268

Figure.IV-30 : Comparaison des courbes $I(q)$ soustraites expérimentales et obtenues par les simulations. (a) Feuilletts/disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios sphère/feuillet. (b) Feuilletts/disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios sphère/feuillet. (*) Déposés sur mylar. 269

Liste des tableaux

Tableau.IV-1 : Évolution de la distance basale d , de la largeur à mi-hauteur LMH, du nombre de feuillets N dans un empilement et de la position du pic d'épaule pour les différents échantillons caractérisés. Les films (*) ont été déposés sur support de mylar. 187

Introduction du chapitre

Ce chapitre décrit la caractérisation de la structure des films autoportés dans l'espace réciproque par des mesures de diffusion de rayons X. Les résultats de caractérisation de la structure microscopique ont été couplés à des mesures de résistance mécanique des films et à des résultats de simulations permettant l'analyse des corrélations croisées feuillet-sphère.

1 Caractérisation par diffusion de rayons X

1.1 Aspect expérimental

1.1.1 Dispositif expérimental

La structure des films autoportés a été caractérisée par des mesures SAXS et WAXS sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL. Les mesures sont effectuées à des énergies de 12 keV et 16 keV soit des longueurs d'onde correspondantes de $\lambda = 1 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0.77 \text{ \AA}$. L'intensité diffusée est collectée par un détecteur Eiger 4M. Le détecteur était à une distance de 0.5 m de l'échantillon pour les mesures WAXS et à une distance de 6 m pour les mesures SAXS. La gamme de vecteurs de diffusion q disponible est ainsi comprise entre 0.002 \AA^{-1} et 2 \AA^{-1} en prenant en compte les deux énergies utilisées. L'image 2D du détecteur est convertie en courbe 1D $I(q)$ en effectuant une intégration radiale dans un secteur angulaire en θ prédéfini et sur la gamme de q disponible. Les profils azimutaux sont eux calculés à partir d'une seule valeur de q sur les images 2D pour $\theta \in [0, 360]$. Les spectres $I(q)$ présentés dans la suite sont corrigés en transmission, mais pas en épaisseur. Ils seront donc présentés en unité arbitraire.

Un dispositif avec une tête de goniomètre et un système de rotation a été installé sur la ligne du synchrotron pour les mesures sur les films autoportés. Il a d'abord été nécessaire de couper en utilisant une lame de rasoir les films autoportés en fines lamelles rectangulaires d'environ $100 \text{ }\mu\text{m}$ de largeur, quelques mm de longueur et plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Les lamelles sont ensuite fixées sur la pointe d'une aiguille qui elle-même est collée sur une petite pièce en cuivre, l'ensemble est mis dans le dispositif avec la tête de goniomètre (**Figure.IV-1a et 1b**). La lamelle est mise en position verticale pour permettre sa

rotation sans décentrage sous le faisceau (**Figure.IV-1b**). Une mesure SAXS/WAXS du film est prise à chaque rotation de 10° . Grâce à ces rotations, l'orientation de la lamelle permettant de quantifier l'anisotropie des feuillettes est déterminée. La meilleure orientation est déterminée à l'aide de l'image 2D WAXS et de la courbe 1D $I(q)$. L'orientation ayant le signal anisotrope le mieux défini et le pic d001 le plus intense est considéré comme la meilleure orientation. Dans la suite, deux orientations spécifiques d'un film autoporté en rotation seront définies. À cause de différentes contraintes expérimentales, les mesures de diffusion ont aussi été effectuées sur des films déposés sur support de mylar. Dans ce cas, les films ne sont pas autoportés. En dépit de ces autres conditions expérimentales, l'anisotropie des feuillettes a été quantifiée sans l'utilisation du dispositif de rotation. Dans ce chapitre, les résultats obtenus sur support de mylar seront précisés dans le texte et les figures par la mention (*).

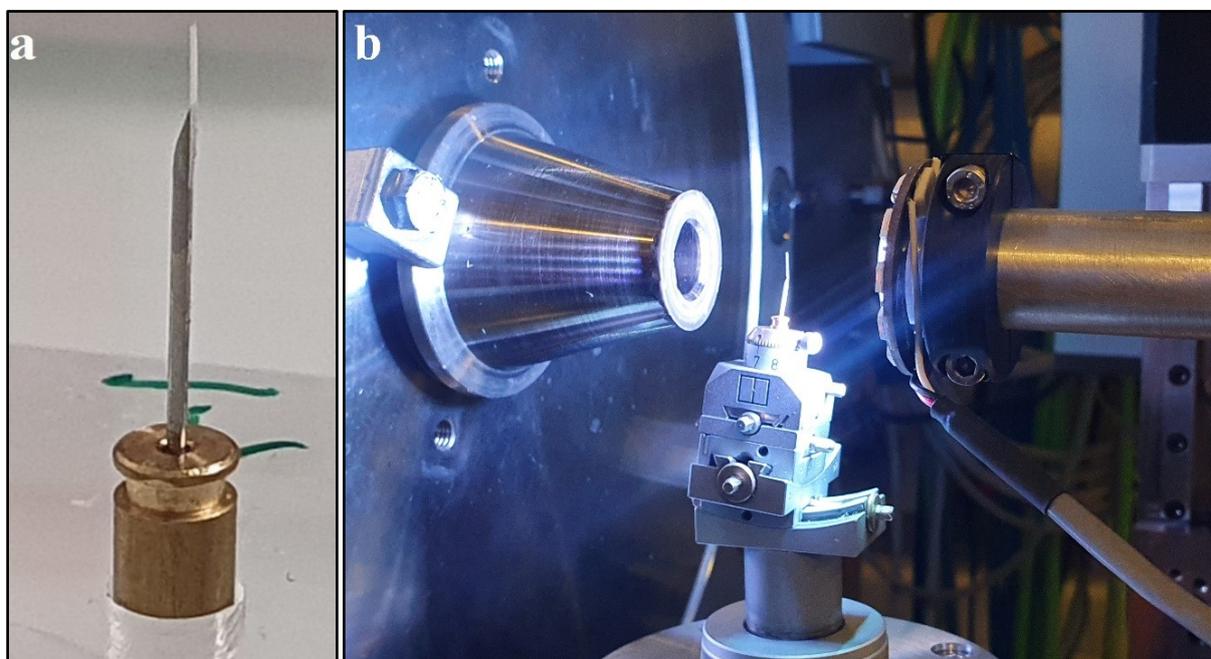


Figure.IV-1 : Préparation des films autoportés coupés en lamelles qui sont mises dans le dispositif de rotation sur ligne SWING. (a) Film autoporté coupé en forme de lamelle rectangulaire et collée sur la pointe d'une aiguille. (b) Film autoporté placé dans un dispositif de rotation avec une tête goniométrique permettant de définir la meilleure orientation du film et de quantifier l'anisotropie des feuillettes.

1.1.2 Orientation des films autoportés

La rotation des lamelles donne accès à deux orientations spécifiques : l'orientation de « face » et l'orientation sur la « tranche » (**Figure.IV-2a**). Dans l'orientation de « face », les contributions en intensités isotropes des feuillettes et des sphères sont visibles sur les images 2D WAXS dans le repère (q_x, q_y) (**Figure.IV-2a, IV-2b gauche et IV-2c gauche**). Alors que, dans l'orientation sur la « tranche », la contribution en intensité anisotrope du pic de diffraction d001 est visible sur l'image 2D WAXS dans le repère (q_z, q_y) (**Figure.IV-2a, IV-2b droite et IV-2c droite**). Le pic d001 donne la distance basale entre feuillettes qui dépend du cation interfoliaire et de l'humidité relative. Avec les mesures WAXS à l'échelle du pic d001, l'orientation des feuillettes dans la lamelle peut être déterminée ainsi que le nombre de couches d'eau entre feuillettes et le nombre de feuillettes au sein d'un empilement. Le calcul du profil azimuthal $I(\theta)$ dans l'orientation sur la « tranche » à la valeur du maximum du pic d001 ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) permet de déterminer l'orientation des feuillettes. (**Figure.IV-2c**). Les corrélations croisées feuillet-sphère sont quantifiables à plus grande échelle par les résultats SAXS.

Dans la suite, nous nous intéresserons à la méthodologie développée et utilisée pour évaluer l'impact des sphères ajoutées sur la structuration des feuillettes dans le film. Le pic d'intensité d001 des feuillettes, leur orientation ainsi que les corrélations feuillettes-sphères seront étudiés par les résultats SAXS et WAXS.

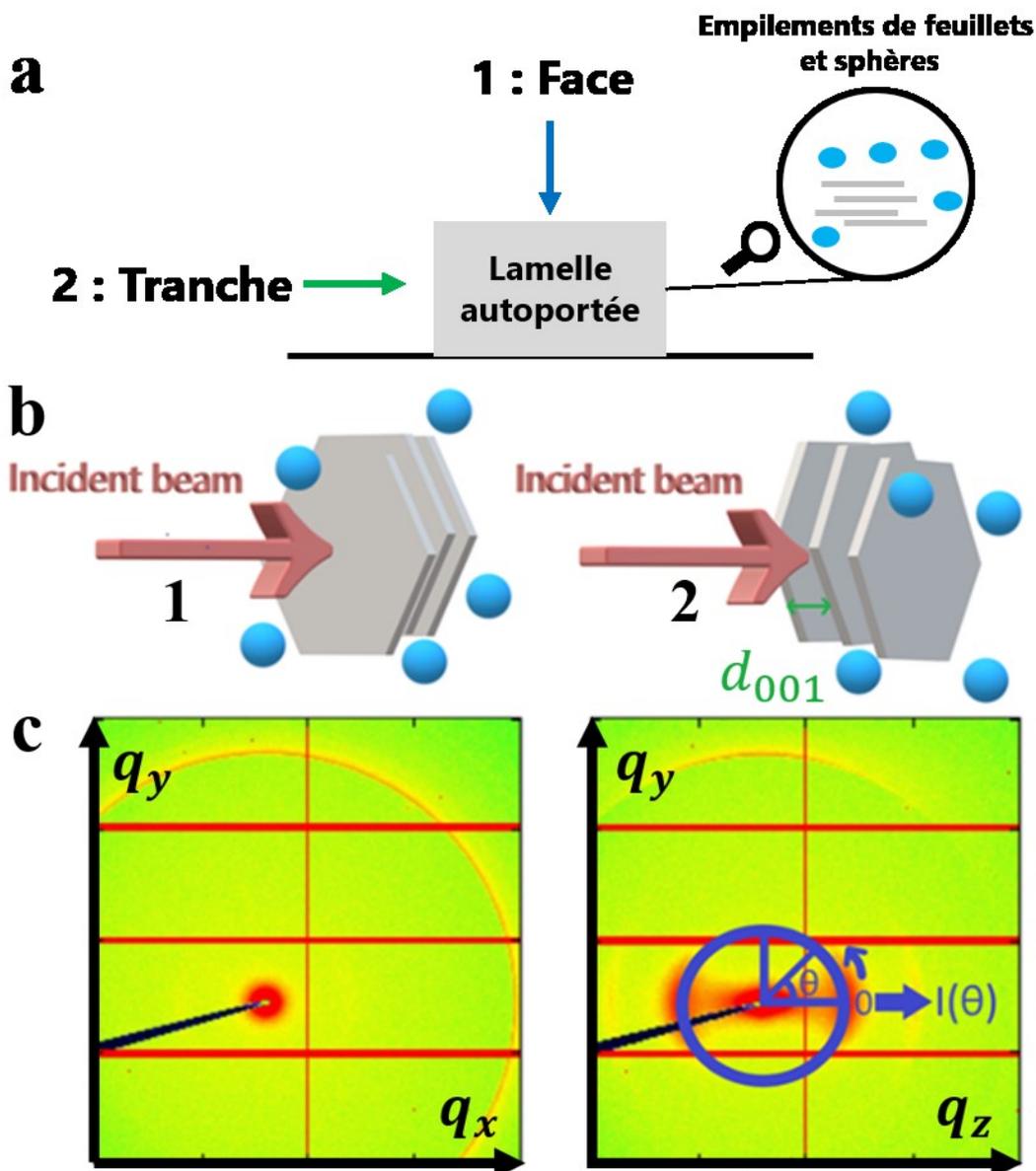


Figure.IV-2 : Lamelle rectangulaire autoportée sous le rayon incident. (a) Orientation du film sur la « face » : le rayon incident arrive perpendiculaire à la face de la lamelle. Orientation de la lamelle sur la « tranche » : le rayon incident passe à travers le côté de la lamelle. (b) Schéma des feuillets d'argile et des sphères dans l'orientation de « face » et sur la « tranche ». L'anisotropie des feuillets ainsi que la d_{001} sont observables dans l'orientation sur la « tranche ». (c) Images 2D WAXS du détecteur dans l'espace réciproque (q_x , q_y , q_z). Le profil azimuthal $I(\theta)$ est calculé au maximum du pic d_{001} ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$).

1.2 Méthodologie d'analyse SAXS et WAXS

1.2.1 Secteurs d'intégration

Une méthodologie d'analyse SAXS/WAXS a été définie dans l'orientation sur la « tranche » pour caractériser l'anisotropie des feuillets. Deux secteurs d'intégrations azimutaux ont été définis et utilisés dans les images 2D SAXS et WAXS. Dans le secteur horizontal d'intégration, la valeur de l'angle choisie varie entre : $\Psi = -5^\circ$ et $\Psi = 5^\circ$ avec une ouverture d'angle totale $\Delta\Psi = 30^\circ$ (**Figure.IV-3a**). Dans le secteur vertical, l'angle d'intégration varie entre $\Psi = 85^\circ$ et $\Psi = 90^\circ$ et l'ouverture d'angle totale choisie est $\Delta\Psi = 30^\circ$ (**Figure.IV-3b**). Les variations d'angles dans chacun des secteurs ont été choisies en prenant en compte la désorientation angulaire du signal anisotrope de l'échantillon par rapport à la référence 0 du détecteur (**Figure.IV-2c droite**). La variation de l'ouverture d'angle totale $\Delta\Psi = \pm 30^\circ$ dans les deux secteurs d'intégration n'a aucun impact sur l'intensité diffusée de la courbe 1D, elle est semblable pour différentes ouvertures d'angles (**Annexe.IV-1**).

Le secteur horizontal d'intégration contient l'intensité diffusée anisotrope des feuillets d'argile et une intensité diffusée isotrope essentiellement due aux sphères (**Figure.IV-3a**). Le pic d_{001} des feuillets est caractéristique du signal $I(q)$ dans le secteur horizontal (**Figure.IV-3c**). Le secteur vertical contient les contributions isotropes en intensité des feuillets et des sphères (**Figure.IV-3b**). La courbe $I(q)$ en secteur vertical montre les oscillations du facteur de forme $P(q)$ des sphères (**Figure.IV-3c**). Les oscillations sont semblables à celles du facteur de forme de sphères monodisperses de 30 nm de diamètre tracé en orange sur la **Figure.IV-3c**. L'orientation du film sur la « face » n'a nécessité aucun secteur d'intégration, car le signal 2D est purement isotrope (**Figure.IV-2c gauche**).

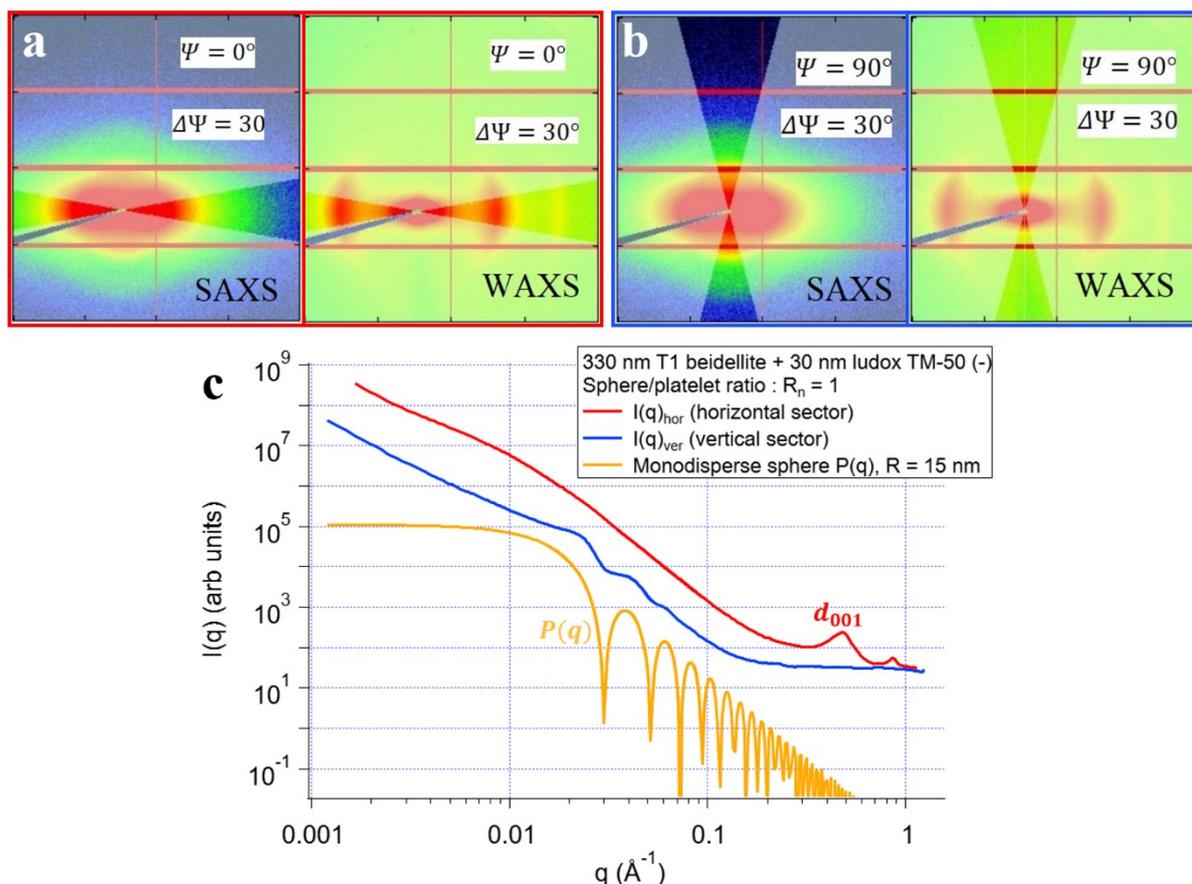


Figure.IV-3 : Définition des secteurs d'intégration horizontaux et verticaux sur les images 2D de SAXS et WAXS. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (-), au ratio $R_n = 1$. (a) Secteur horizontal d'intégration défini par l'angle Ψ et l'ouverture d'angle totale $\Delta\Psi$. (b) Secteur vertical d'intégration défini par l'angle Ψ et l'ouverture d'angle totale $\Delta\Psi$. (c) Intensités $I(q)$ obtenues dans les deux secteurs d'intégrations. Le pic d_{001} est visible dans le secteur horizontal et les oscillations du facteur de forme des sphères $P(q)$ sont visibles dans le secteur vertical.

1.2.2 Soustraction des secteurs

Les deux secteurs d'intégration définis dans l'orientation sur la « tranche » ont été utilisés pour développer une méthodologie de caractérisation des corrélations spatiales feuillet-sphère (**Figure.IV-4**). La courbe d'intensité $I(q)_{ver}$ du secteur vertical est soustraite à la courbe d'intensité $I(q)_{hor}$ du secteur horizontal (**Figure.IV-4a**). Les images 2D SAXS/WAXS étant corrigées en transmission, la soustraction est correcte, car les secteurs sont définis dans la même orientation du film. Cette soustraction est basée sur l'hypothèse que $I(q)_{hor}$ est essentiellement due aux corrélations feuillet-feuillet et $I(q)_{ver}$ aux corrélations sphère-sphère. Dans le cas de cette hypothèse, la soustraction permet de s'affranchir des corrélations sphère-sphère dans la

courbe soustraite $I(q)_{sub}$. Les corrélations en amplitude de la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ sont décrites par l'équation suivante :

$$I(q)_{sub} = I(q)_{hor} - I(q)_{ver} = |A_c(q)|^2 + A_c^*(q)A_s(q) + A_c(q)A_s^*(q) \quad (IV - 1)$$

Avec $A_c(q)$ l'amplitude des corrélations feuillet-feuillet et $A_c^*(q)A_s(q) + A_c(q)A_s^*(q)$ le terme d'amplitude des corrélations feuillet-sphère. L'équation (IV-1) montre que dans la courbe soustraite les corrélations feuillet-feuillet sont encore présentes, il n'est pas possible avec cette méthodologie d'observer les corrélations croisées pures sphère-feuillet.

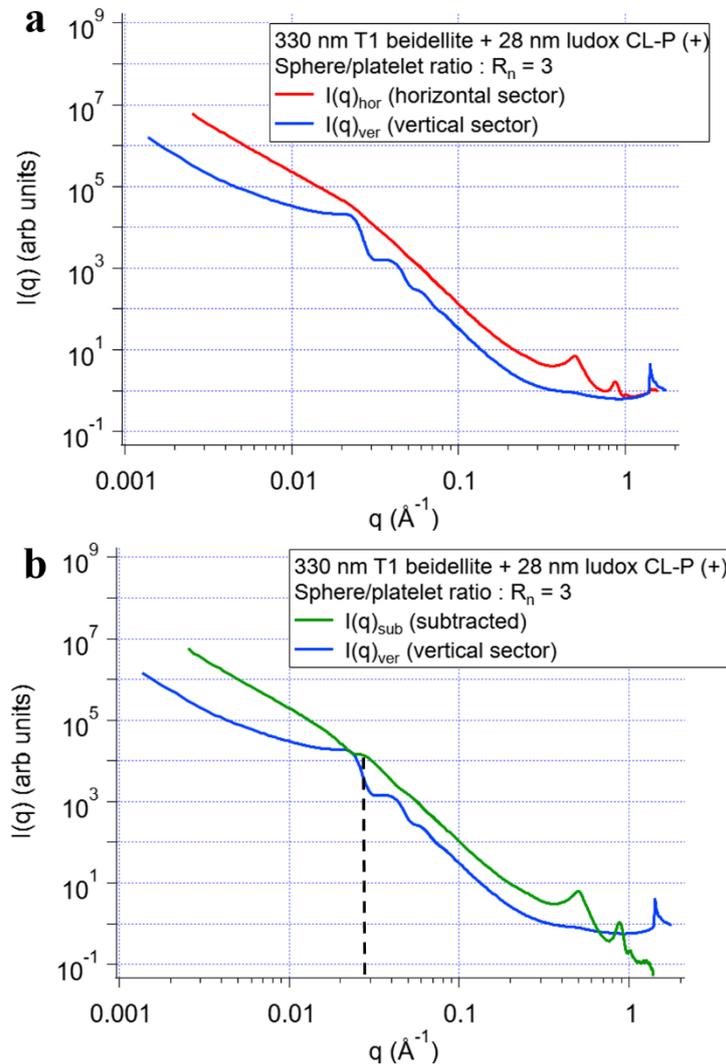


Figure.IV-4 : Soustraction des secteurs d'intégration pour éliminer les corrélations sphère-sphère. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 3$. (a) La courbe du secteur vertical $I(q)_{ver}$ (bleu) est soustraite à la courbe du secteur horizontal $I(q)_{hor}$ (rouge). (b) Comparaison de la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ (verte) à la courbe secteur vertical $I(q)_{ver}$ (bleu). Un pic de corrélation apparaît sur la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic est différent de la première oscillation du facteur de forme des sphères de la courbe $I(q)_{ver}$.

Un pic de corrélation différent de la première oscillation du facteur de forme des sphères $P(q)$ est présent à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ sur la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ (Figure.IV-4b). Il n'est pas possible d'affirmer que ce pic correspond purement aux corrélations croisées sphère-feuillet, car dans la courbe soustraite, les corrélations feuillet-feuillet n'ont pas été soustraites. Il est tout de même possible de comparer l'évolution de ce pic sur les courbes expérimentales soustraites déduites par cette méthodologie. Le pic d_{001} sera aussi caractérisé dans les courbes soustraites $I(q)_{sub}$.

1.3 Analyse du pic d001

1.3.1 Maximum d'intensité du pic d001

Le pic de diffraction d_{001} apporte différentes informations sur la structuration des feuillets d'argile en empilements. Le maximum du pic d001 donne la distance basale entre feuillets d'argile empilés. La distance basale est définie comme la somme de la distance interfeuillet plus l'épaisseur d'un feuillet¹. La distance basale des smectites évolue avec l'hydratation des cations interfoliaire. En caractérisation par diffusion de rayons X dans l'espace réciproque, le maximum du pic d001 permet de calculer la distance basale d par l'équation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q_{d001}} \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec q_{d001} la valeur du vecteur d'onde au maximum du pic. Lorsque d est de l'ordre de 12 \AA , une monocouche d'eau est présente entre les feuillets. Pour une distance basale $d \sim 15 \text{ \AA}$, une bicouche d'eau se trouve entre feuillets. La distance basale d des différents échantillons caractérisés est résumée dans le [Tableau-IV-1](#). La majorité des échantillons ont une distance basale $d \sim 12 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une monocouche d'eau entre feuillets. Seule la série d'échantillons T3 beidellite + grosses sphères (-) caractérisée sur support de mylar possède des pics d_{001} larges correspondant à deux états d'humidité qui coexistent. L'humidité relative non contrôlée lors des expériences de diffusion peut expliquer la position différente du pic d001 de cette série d'échantillons.

1.3.2 Largeur à mi-hauteur du pic d001

La largeur à mi-hauteur (LMH) du pic d001 donne une estimation du nombre de feuillets N dans le domaine de cohérence de l'empilement. En considérant une approximation quasi-cristalline pour ce type de système, N est estimé par l'équation de Debye-Scherrer²⁻⁴ :

$$N = \frac{0.89\lambda}{LMH \cos(\theta_B) d} \quad (\text{IV} - 3)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau en nanomètres, θ_B l'angle de Bragg au maximum du pic de la d001 en degrés, la LMH en radians et d la distance basale en nanomètres. Pour utiliser cette formule correctement, il est nécessaire de convertir la LMH en radians en utilisant : $LMH = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$. La LMH et N calculés pour les différents échantillons, sont résumés dans le **Tableau-IV-1**. Dans les échantillons caractérisés, il existe des pics d'épaulements à gauche du maximum du pic d001 qui indique la présence d'états d'hydratations multiples à l'échelle des feuillets. Ces états d'hydratations multiples correspondent à la coexistence de monocouches et de bicouches d'eaux au sein des feuillets (**Figure.IV-5**). L'asymétrie des pics d001 et les pics d'épaulements sont des sources d'incertitudes sur le calcul de la LMH (**Figure.IV-5**). La présence et la position de pics d'épaulements sont indiquées dans le **Tableau.IV-1** pour les différents échantillons.

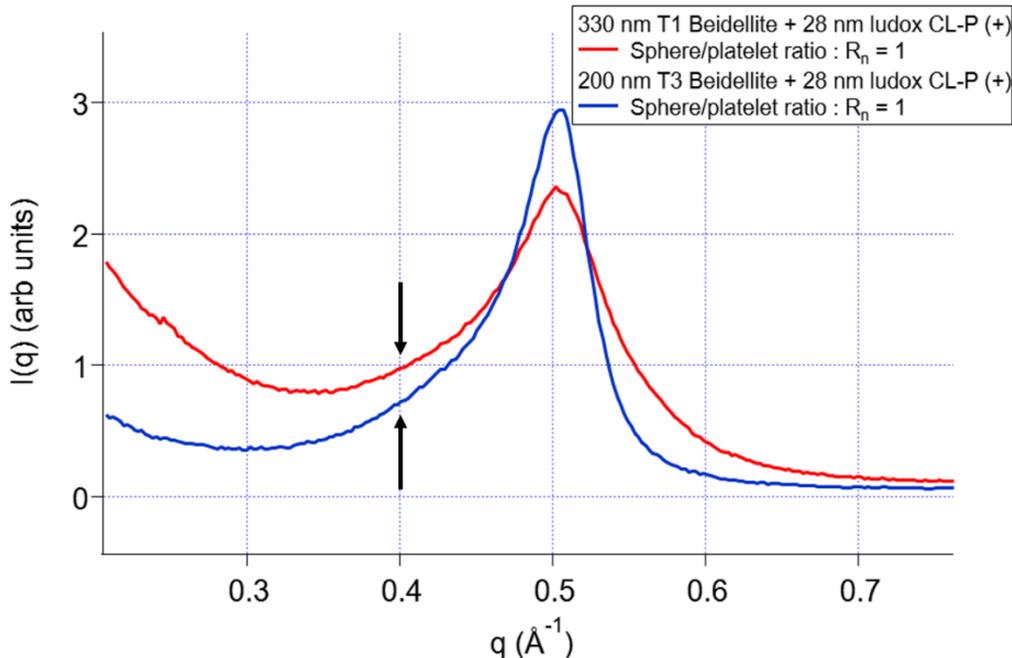


Figure.IV-5 : Pic d_{001} des échantillons T1/T3 beidellite + petites sphères (+). L'asymétrie des pics et les pics d'épaulements (flèches noires) apportent des incertitudes sur le calcul de la LMH.

Tableau.IV-1 : Évolution de la distance basale d , de la largeur à mi-hauteur LMH, du nombre de feuillet N dans un empilement et de la position du pic d'épaulement pour les différents échantillons caractérisés. Les films (*) ont été déposés sur support de mylar.

Échantillon	R_n	d (Å)	LMH (Å ⁻¹)	N	Position pic épaulement (Å)
T1 Beid	-	12.57	0.073	6	-
T1 Beid + petites sphères (+)	0.333	12.57	0.078	6	15.70
T1 Beid + petites sphères (+)	1.000	12.57	0.074	6	-
T1 Beid + petites sphères (+)	3.000	12.57	0.093	6	-
T1 Beid + petites sphères (-)	0.333	12.57	0.075	6	-
T1 Beid + petites sphères (-)	1.000	13.09	0.104	4	15.70
T1 Beid + petites sphères (-)	3.000	12.57	0.077	6	15.70
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.002	12.57	0.113	4	15.70
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.005	13.09	0.110	4	-

T1 Beid + grosses sphères (+)	0.016	12.57	0.084	5	-
T1 Beid + grosses sphères (-) (*)	0.333	12.57	0.082	5	15.70
T1 Beid + grosses sphères (-) (*)	1.000	12.57	0.108	4	-
T1 Beid + grosses sphères (-) (*)	3.000	12.57	0.117	4	-
T3 Beid	-	12.57	0.073	6	15.00
T3 Beid + petites sphères (+)	0.333	12.57	0.061	7	15.00
T3 Beid + petites sphères (+)	1.000	12.57	0.058	8	15.70
T3 Beid + petites sphères (+)	3.000	12.57	0.067	7	-
T3 Beid + petites sphères (-) (*)	0.333	12.57	0.081	6	15.00
T3 Beid + petites sphères (-) (*)	1.000	12.57	0.066	7	-

Chapitre IV : Caractérisation de structure dans l'espace réciproque

T3 Beid + petites sphères (-) (*)	3.000	12.57	0.061	7	14.60
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.002	12.57	0.073	6	-
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.005	12.57	0.054	8	-
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.016	12.32	0.060	8	-
T3 Beid + grosses sphères (-) (*)	0.333	14.27	0.122	3	Pic large
T3 Beid + grosses sphères (-) (*)	1.000	13.65	0.132	3	Pic large
T3 Beid + grosses sphères (-) (*)	3.000	14.27	0.117	3	Pic large

Le nombre de feuillets N varie de 6 à 8 dans les échantillons avec feuillets de T3 beidellite (**Tableau.IV-1**). Dans les échantillons avec les T1 beidellite, le nombre de feuillets N varie de 4 à 6. La variation de N en fonction de la taille des feuillets n'est pas significative. De la même façon, l'ajout de sphères a un impact marginal sur la structure des feuillets empilés. La seule différence significative par ajout de sphères concerne la série d'échantillons déposée sur mylar et qui possède des pics d_{001} larges : T3 beidellite + grosses sphères (-). Cependant, il est nécessaire de rappeler que cette série possède un pic large d_{001} décrivant deux états d'hydratation. Cette différence est liée à l'état d'hydratation plutôt qu'aux sphères rajoutées. Au final, la différence de nombre de feuillets N par ajout de sphères de tailles différentes, de charge de surface différente et à différents ratios R_n n'a pas d'effet significatif sur les empilements de feuillets de beidellite à l'échelle du paquet de feuillets.

1.4 Variation des pentes en $q^{-\alpha}$

Le calcul de $q^{-\alpha}$ des courbes $I(q)$ aux petits et grands q apporte des informations sur la structure et la forme des systèmes étudiés. Le calcul des pentes $q^{-\alpha}$ a été effectué dans deux zones : à $q \leq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ et dans la zone de q intermédiaire entre 0.01 et 0.1 \AA^{-1} .

1.4.1 Calcul du coefficient α

La **Figure.IV-6** présente le calcul des pentes $q^{-\alpha}$ dans les courbes $I(q)$ de l'orientation sur la « tranche » (secteur horizontal et secteur vertical) et dans l'orientation sur la « face ». La méthodologie de calcul des pentes est présentée pour la série d'échantillon T1 beidellite + petites sphères (+). Les deux zones choisies pour le calcul de q sont légèrement variables selon les échantillons à cause de la contribution en intensité des sphères en particulier dans l'orientation « tranche » secteur vertical et « face » et au ratio R_n le plus élevé dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal. Les pentes dans la zone $q \approx 0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ des **Figure.IV-6b et IV-6c** ont été tracées sous les oscillations du facteur de forme des sphères en traçant une droite qui traverse les minima des oscillations du facteur de forme, dans le but d'étudier la partie de la courbe liée aux corrélations feuillet-feuillet. Si les pentes avaient été tracées au niveau des maximums des oscillations du facteur de forme $P(q)$, elle donnerait l'enveloppe en q^{-4} des sphères (**Figure.IV-6b et IV-6c**). Les courbes $I(q)$ des échantillons

contenant des sphères de 300 nm présentent des oscillations du facteur de forme des sphères entre $q = 0.001 - 0.01 \text{ \AA}^{-1}$.

Les courbes $I(q)$ de l'orientation sur la « tranche » avec les deux secteurs et de l'orientation sur la « face » montrent différentes signatures caractéristiques liées à la composition des échantillons. Dans le secteur horizontal, le pic d_{001} est visible à $q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, le pic d_{002} à $q \approx 0.88 \text{ \AA}^{-1}$ et le pic à $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ révèle la présence de kaolinite dans les échantillons avec les feuillets de T1 beidellite (**Figure.IV-6a**). Des particules de kaolinite restent présentes dans la T1 beidellite après l'utilisation du protocole de purification et de tri en taille.

Dans l'orientation sur la « face » et l'orientation « tranche » secteur vertical, le pic de la $hk0$ est visible à $q \approx 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-6b et c**). Le pic $hk0$ est aussi présent dans le secteur horizontal, mais il est de faible intensité (**Figure.IV-6a**). La contribution en intensité de la $hk0$ est aussi visible sur les images 2D WAXS, elle est isotrope dans l'orientation de « face » (**Figure.IV-2c gauche**) et anisotrope perpendiculaire à la d_{001} dans l'orientation sur la « tranche » (**Figure.IV-2c droite**). Dans la suite, nous discuterons de l'évolution de $q^{-\alpha}$ en fonction du ratio R_n pour les différents échantillons.

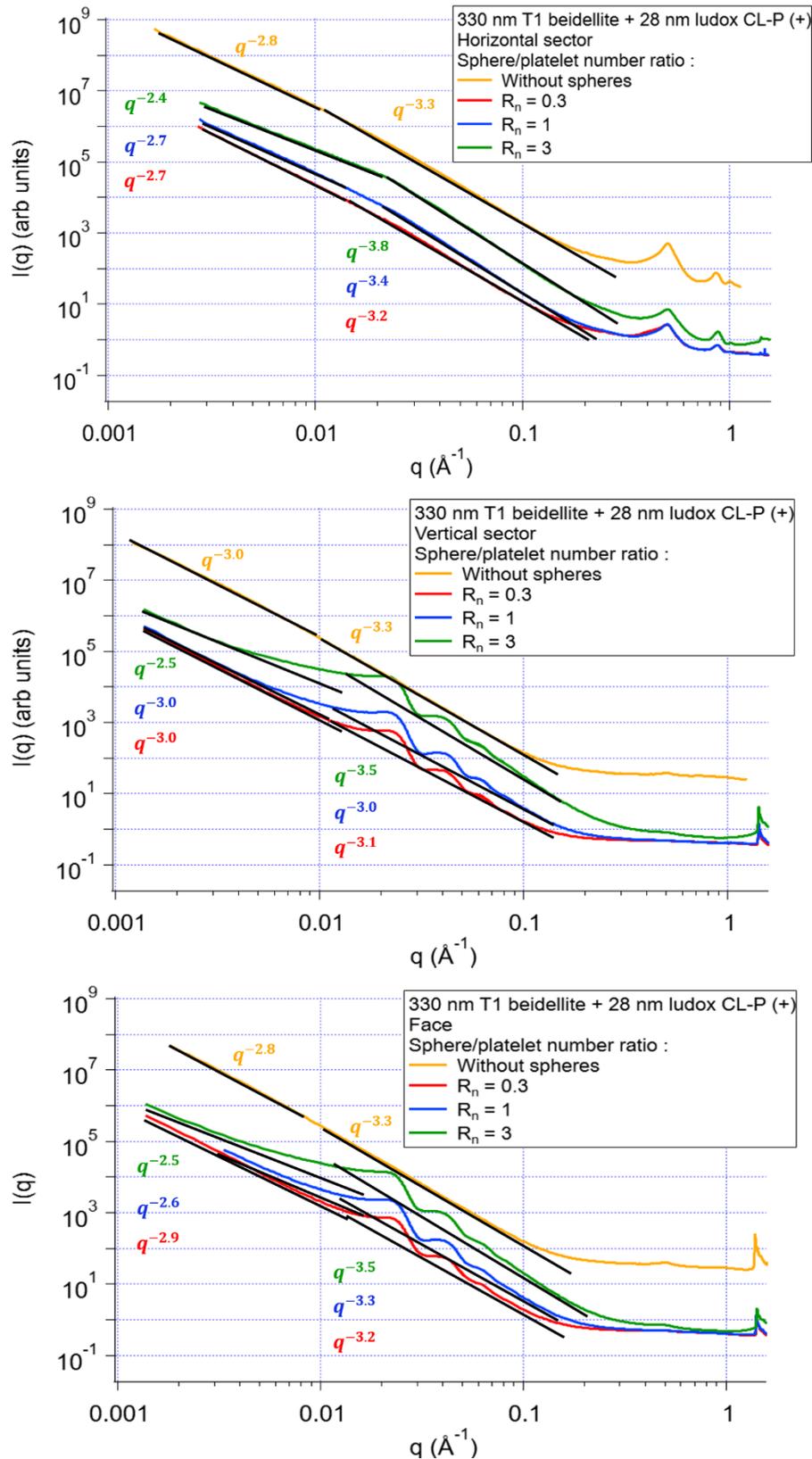


Figure.IV-6 : Méthodologie de calcul des pentes $q^{-\alpha}$ dans la zone $q \leq 0.01 \text{\AA}^{-1}$ et dans la zone intermédiaire $q \approx 0.01 - 0.1 \text{\AA}^{-1}$. Série d'échantillons prise pour exemple : T1 beidellite + petites sphères (+). (a) Orientation sur la « tranche », secteur horizontal. (b) Orientation sur la « tranche », secteur vertical. (c) Orientation sur la « face », sans secteur d'intégration.

1.4.2 Évolution des pentes à petits q

L'évolution du coefficient α pour les différents échantillons en fonction du ratio R_n est représentée dans les **Annexes IV-2 et IV-3**. L'ajout de sphères ne modifie pas de manière significative la valeur des pentes à petits q . Il est difficile au vu du comportement des courbes d'interpréter l'impact de l'ajout des sphères sur la structure à grande distance. Les échantillons contenant des feuillets de T1 ont des coefficients α variant de 2.3 à 3.3 et de 1.8 à 4.0 pour les échantillons avec des feuillets de T3 (**Annexes IV-2 et IV-3**). Seule la série d'échantillons de T3 beidellite + petites sphères (+) montre une baisse de α lorsque R_n augmente pour les trois configurations (**Annexe. IV-2**). À ce stade de compréhension de ce type de systèmes, il n'est pas trivial d'appréhender la structure à grande distance en regardant seulement l'évolution des pentes à petits q . Les films étant constitués d'un mélange de deux objets, avec de l'eau et des vides, cela complexifie la compréhension du comportement à grande distance.

1.4.3 Évolution des pentes à q intermédiaires

L'évolution du coefficient α pour les différents échantillons en fonction du ratio R_n est représentée dans les **Annexes IV-4 et IV-5**. Les échantillons avec des feuillets de T1 beidellite ont un coefficient α qui varie entre 3 et 3.9 et cette variation est de 2.8 à 3.9 pour les échantillons avec T3 beidellite. L'évolution de la pente à cette échelle de q permet de décrire la structure à l'échelle des feuillets. Lorsque le pic de corrélation d_{001} est bien défini, la valeur de la LMH est associée au changement de pente entre $q = 0.01$ et $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Michot et al. 2013⁵ ont montré dans le cadre de la coagulation de la montmorillonite par des cations inorganiques, que la structure de paquets de feuillets empilés correspond à un coefficient α supérieur ou égal à 3. Lorsque le nombre de feuillets empilés diminue jusqu'à être nul et que la LMH augmente, le coefficient α varie entre 2 et 3. L'anisotropie des feuillets étant visible dans l'orientation « tranche » secteur horizontal, c'est dans cette configuration en particulier qu'il est intéressant de regarder l'évolution de la pente $q^{-\alpha}$. L'ajout de sphères n'a pas d'effet significatif sur la valeur des pentes à cette échelle. Ce résultat est similaire à l'étude faite sur le pic d_{001} . Les sphères ne semblent pas avoir d'impact notable sur la structure à l'échelle des empilements de feuillets.

1.5 Pic de corrélation des sphères aux contacts

Les courbes d'intensités $I(q)$ obtenues dans le secteur vertical et dans l'orientation « face » montrent les oscillations du facteur de forme des sphères. La **Figure.IV-7** compare les courbes d'intensités $I(q)$ obtenues dans le secteur vertical pour l'échantillon T1 beidellite + petites sphères (+) à différents ratios R_n au facteur de forme monodisperses $P(q)$ de sphères de 28 nm de diamètre décrit par l'équation suivante :

$$P(q) = A \left(\frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right)^2 \quad (\text{IV} - 4)$$

Avec A l'amplitude du facteur de forme et R le rayon des sphères monodisperses. La première oscillation du facteur de forme $P(q)$ des sphères monodisperses a une pente différente à petits q par rapport à la première oscillation des courbes d'intensités $I(q)$ des échantillons (**Figure.IV-7**). Cette première oscillation correspond au pic de corrélation des sphères aux contacts, il s'agit d'un pic issu du facteur de structure $S(q)$. Le facteur de structure s'exprime de la façon suivante :

$$S(q) = \frac{I_n(q)}{P_p(q)} \quad (\text{IV} - 5)$$

Avec $I_n(q)$ l'intensité normalisée d'un échantillon obtenu par mesures SAXS et WAXS et $P_p(q)$ le facteur de forme de sphères. Ici, le facteur de structure doit être calculé à partir de $P_p(q)$ qui est lié à l'intensité normalisée d'un échantillon contenant les petites sphères (+) en régime dilué. Cet échantillon n'a cependant pas été caractérisé en SAXS et en WAXS.

Le pic de corrélation des sphères aux contacts correspond à une distance dans l'espace réel : $d_p = \frac{2\pi}{0.022} = 286 \text{ \AA}$. Cette distance est équivalente au diamètre des sphères de 28 nm utilisées dans les échantillons de la **Figure.IV-7**.

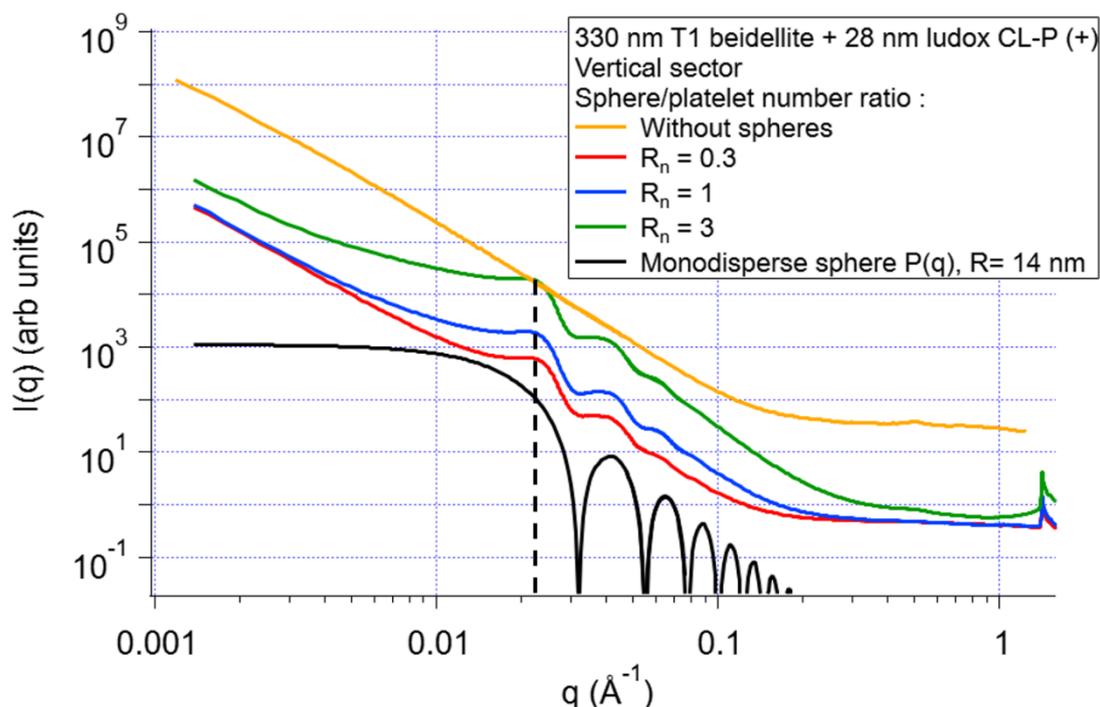


Figure.IV-7 : Pic de corrélation des sphères aux contacts pour la série d'échantillons de T1 beidellite + petites sphères (+). L'amplitude du facteur de forme $P(q)$ calculée pour les différents échantillons a été choisie telle que : $A = 10^4$. Les traits en pointillés noirs représentent le pic de corrélation des sphères aux contacts tels que : $d_p = 285 \text{ \AA}$. Courbes d'intensités $I(q)$ issues des expériences SAXS et WAXS.

La **Figure.IV-8** montre le pic de corrélation des sphères aux contacts pour les échantillons de T1 beidellite + grosses sphères (+). Le facteur de forme de sphères monodisperses $P(q)$, calculé à l'aide de l'équation (IV-4), est représenté dans la **Figure.IV-8** pour des sphères de 300 nm de diamètre. Pour la série d'échantillons de T1 beidellite + grosses sphères (+), le pic de corrélation des sphères aux contacts correspond à une distance réelle : $d_g = \frac{2\pi}{0.0021} = 2991 \text{ \AA}$ (**Figure.IV-8**). Il n'est cependant pas visible pour l'échantillon au ratio $R_n = 0.016$ par manque de points aux petits q . De plus, un pic de corrélation est visible (trait en pointillés bleus) à $q \sim 0.09 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance réelle de 70 \AA . Ce pic a été observé seulement pour les échantillons avec des grosses sphères (+), dans l'orientation « tranche » secteur horizontal et vertical ainsi que dans l'orientation de « face ». Nous n'avons actuellement aucune explication concernant la présence de ce pic dans les courbes.

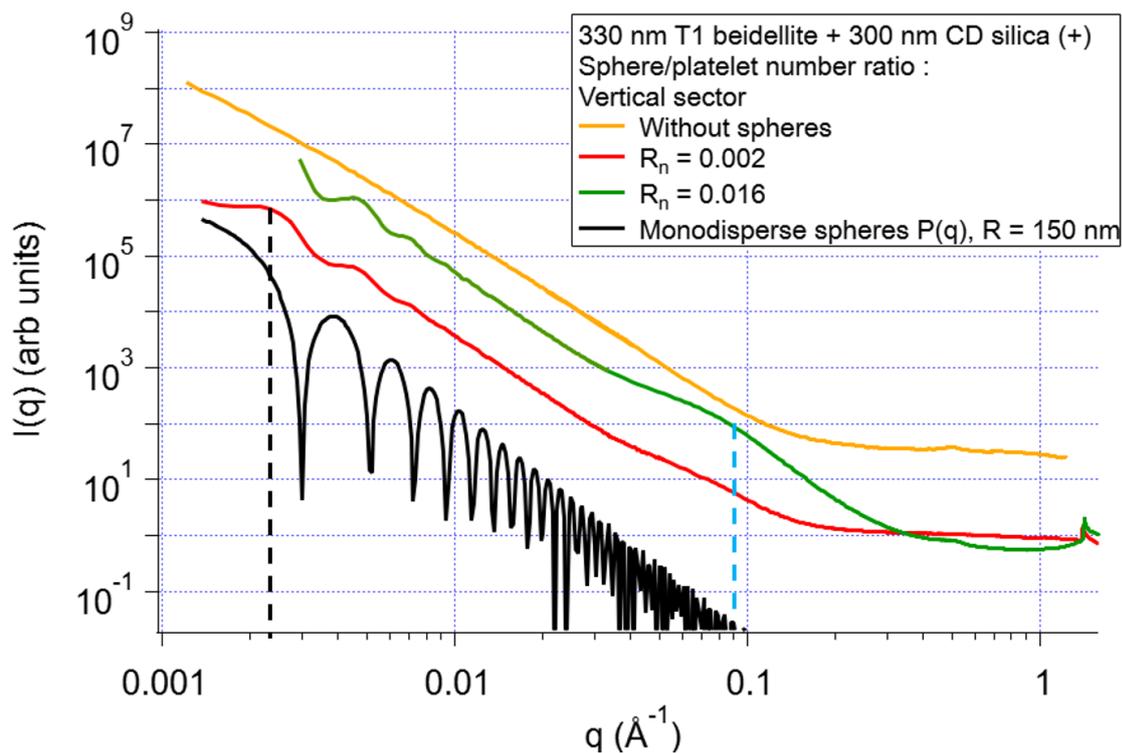


Figure.IV-8 : Pic de corrélation des sphères aux contacts pour la série d'échantillons de T1 beidellite + grosses sphères (+). L'amplitude du facteur de forme $P(q)$ calculée pour les différents échantillons a été choisie telle que : $A = 10^7$. Le trait en pointillés noirs représente le pic de corrélation des sphères aux contacts tel que : $d_g = 2991 \text{ \AA}$. Le trait en pointillés en bleus correspond à un pic de corrélation observé seulement pour les échantillons avec des grosses sphères (+) à une distance réelle de 70 \AA . (a) Courbes d'intensités $I(q)$ issues des expériences SAXS et WAXS.

1.6 Corrélations structurales sphères-feuillet

1.6.1 Méthodologie expérimentale

L'étude des corrélations croisées structurales feuillet-sphère a été faite en utilisant la méthodologie de soustraction de secteurs sur les courbes $I(q)_{sub}$ expliqués dans la partie : **1.2.2 Soustractions des secteurs**. La soustraction permet de s'affranchir des corrélations sphère-sphère, mais les corrélations feuillet-feuillet restent présentes dans les courbes soustraites. Il n'est donc pas possible d'affirmer que les différences observées entre échantillons proviennent uniquement des corrélations croisées, mais cette analyse reste intéressante pour discuter l'effet de l'ajout de sphères.

1.6.2 Corrélations structurales petites sphères et feuillets

Les **Figures IV-9 et IV-10** montrent l'évolution des courbes $I(q)_{sub}$ soustraites pour les films contenant des petites sphères. Les courbes $I(q)_{ver}$ secteur vertical au ratio $R_n = 1$ sont aussi représentées dans les **Figures IV-9 et IV-10** afin de mettre en évidence la différence entre le pic de corrélation des courbes soustraites et le pic de corrélation des sphères. Un pic de corrélation est observé seulement avec les films contenant des petites sphères (+) (**Figure.IV-9a et IV-9b**). Le pic se trouve à la position $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance réelle : $\frac{2\pi}{0.028} = 224 \text{ \AA}$ (**FigureIV-9a et IV-9b**). Ce pic est différent de la première oscillation du facteur de forme des sphères $P(q)$ à $q \approx 0.022 \text{ \AA}^{-1}$. La position de ce pic ne varie pas avec la taille des feuillets T1 et T3 (**FigureIV-9a et IV-9b**). La forme du pic de corrélation est plus marquée à ratio R_n élevé et avec les films de T3 beidellite (**FigureIV-9b**). Les échantillons avec de la T1 beidellite et des petites sphères (-) ne présentent aucun pic de corrélation à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$, ni à d'autres valeurs de q (**Figure.IV-10a**). Il est possible que les corrélations des sphères négatives soient plus faibles en intensités et non visibles par la méthode de soustraction des secteurs. Dans les courbes de la série d'échantillons de T3 beidellite + petites sphères (-) un pic est présent à $q \approx 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic peut être engendré par la soustraction du support de mylar dans ces échantillons, car il n'est pas visible sur la série d'échantillons T1 beidellite + petites sphères. Il est donc nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures de ces échantillons sous forme de films autoportés pour visualiser à nouveau l'allure des courbes soustraites. La polarité de la charge de surface des sphères a donc un effet sur les pics de corrélation visibles sur les courbes $I(q)$.

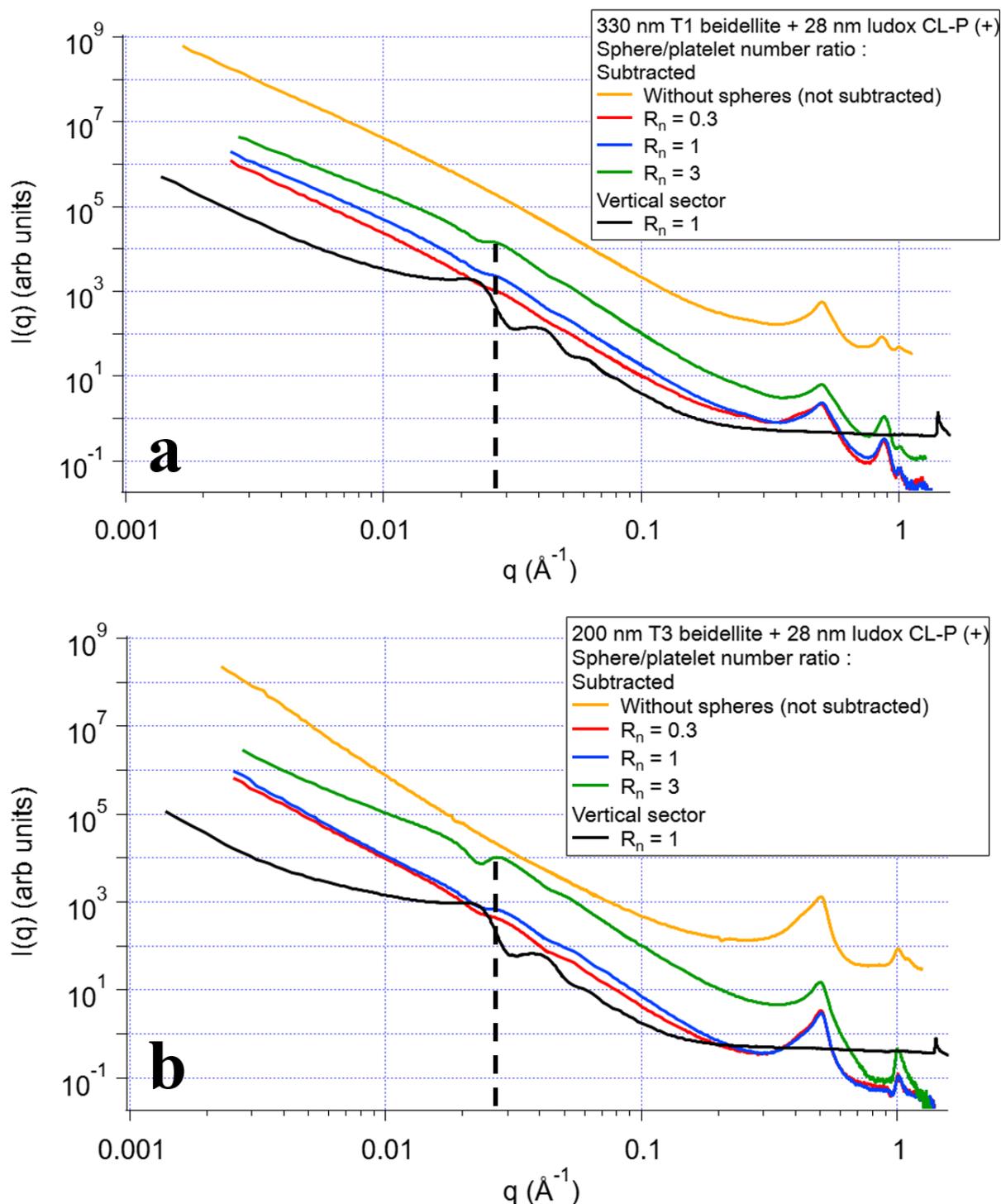


Figure.IV-9 : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». Un pic de corrélation existe pour les films avec des sphères positives (trait en pointillés noirs). (a) T1 beidellite + petites sphères (+). (b) T3 beidellite + petites sphères (+).

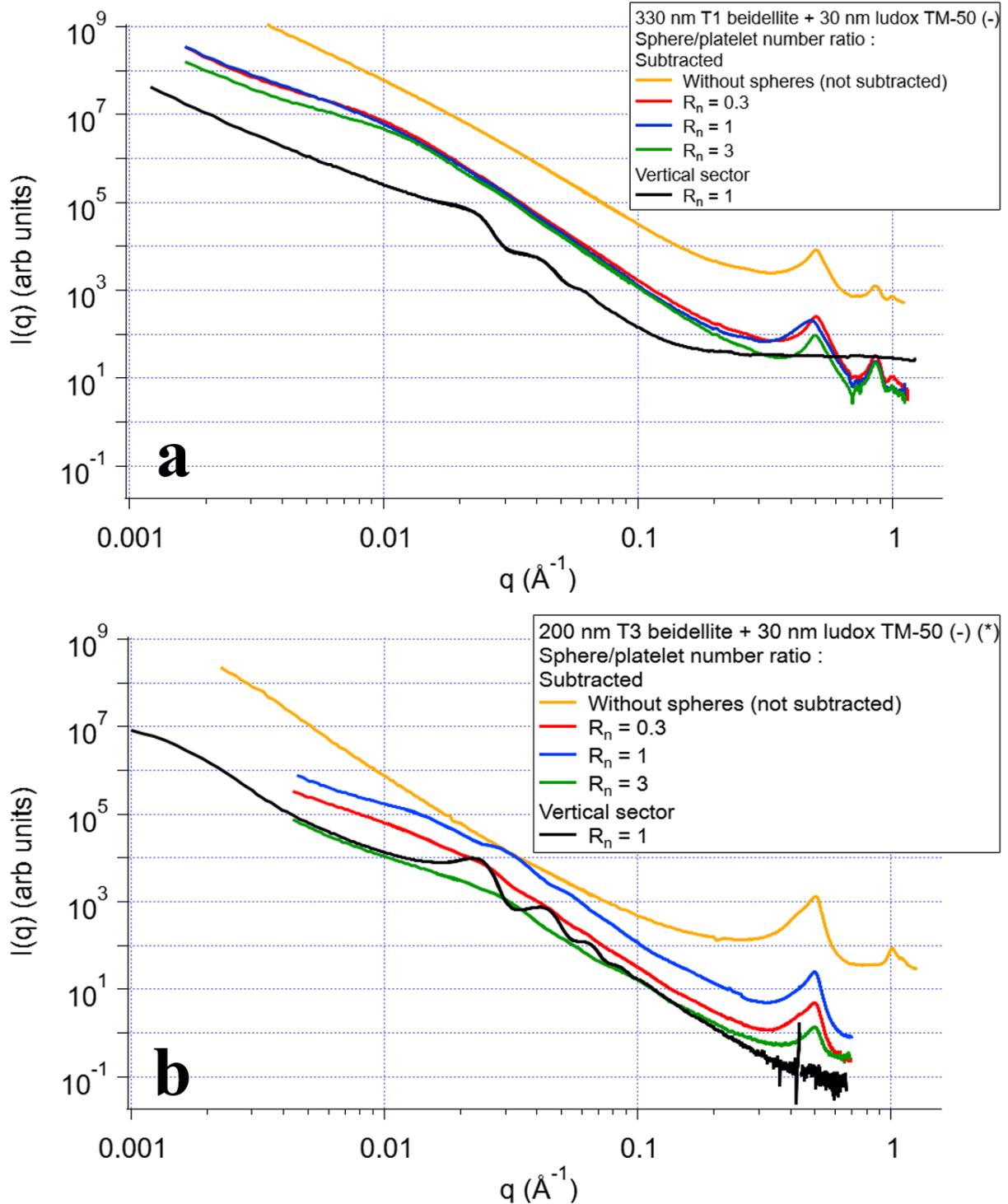


Figure.IV-10 : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». (a) T1 beidellite + petites sphères (-). (b) T3 beidellite + petites sphères (-). (*) Déposés sur mylar.

1.6.3 Corrélations structurales grosses sphères et feuillets

Le dernier paramètre à étudier en utilisant la méthodologie de soustraction de secteurs est la taille des sphères dans les films. Les **Figures IV-11 et IV-12** présentent l'évolution des courbes $I(q)_{sub}$ soustraites pour les films contenant des grosses sphères de 300 nm. Les courbes $I(q)_{ver}$ en secteur vertical au ratio $R_n = 0.016$ sont aussi représentées pour montrer la différence entre le pic de corrélation des courbes soustraites et le pic de corrélation des sphères (**Figure.IV-11**). Les échantillons avec des grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.005$ n'ont pas pu être mesurés en SAXS (**Figure.IV-11**). Un pic de corrélation est visible pour les films avec des grosses sphères (+) (**Figure.IV-11a et IV-11b**), sa position est différente du pic de corrélation observé pour les petites sphères (+) (**Figure.IV-9a et IV-9b**). Le pic des films avec des grosses sphères (+) se trouve à une position $q \approx 0.0035 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance réelle : $\frac{2\pi}{0.0035} = 1795 \text{ \AA}$ (**Figure.IV-11a et IV-11b**). Le pic de corrélation est plus marqué pour les films avec des feuillets de T3 beidellite. Les échantillons avec grosses sphères (-) ne semblent pas présenter de pic de corrélation ni à cette valeur et d'autres valeurs de q (**Figure.IV-12a et IV-12b**).

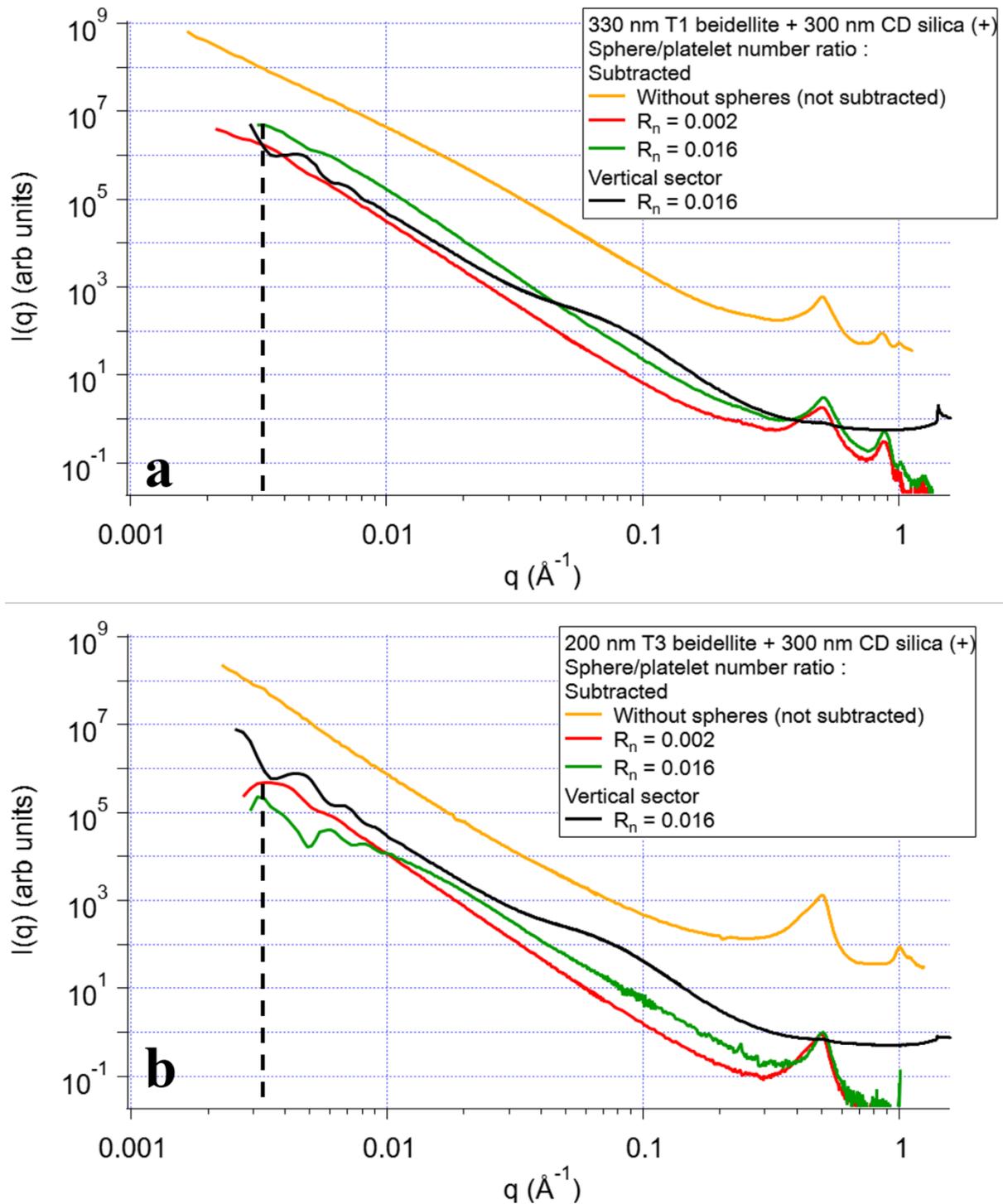


Figure.IV-11 : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». Un pic de corrélation existe pour les films avec des sphères positives (trait en pointillés noirs). (a) T1 beidellite + grosses sphères (+). (b) T3 beidellite + grosses sphères (+).

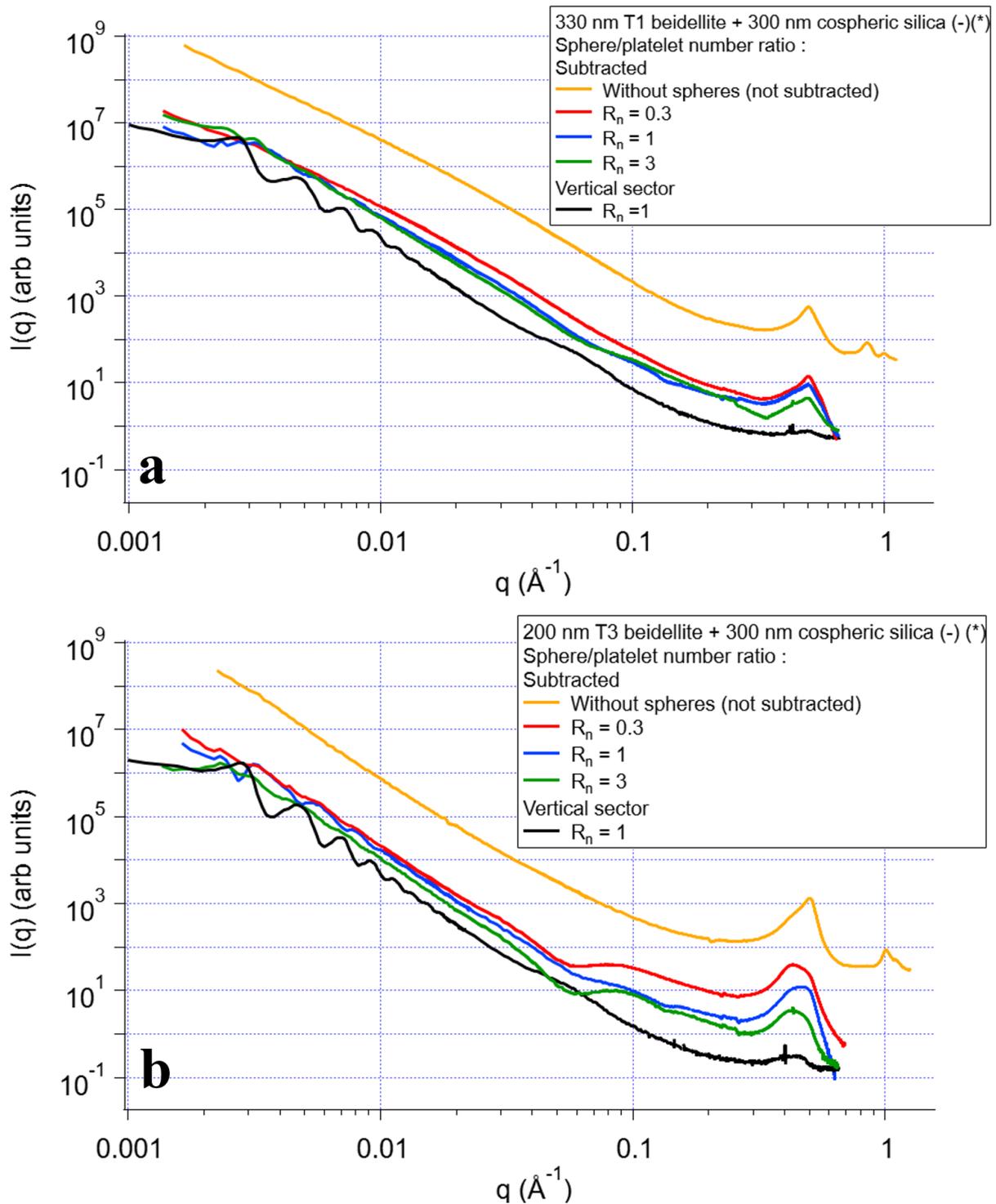


Figure.IV-12 : Évolution des courbes $I(q)_{sub}$ obtenues par soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche ». (a) T1 beidellite + grosses sphères (-). (b) T3 beidellite + grosses sphères (-). (*) Déposés sur mylar.

Avec cette méthodologie expérimentale, il a été possible de montrer l'apparition d'un pic de corrélation malgré la présence de corrélation feuillet-feuillet dans les courbes soustraites $I(q)_{sub}$. Seuls les films avec de petites/grosses sphères (+) présentent un pic quantifiable dans les courbes soustraites (**Figure.IV-9a et IV-9b ; Figure.IV-11a et IV-11b**). La taille des sphères a un effet sur la position du pic, il se trouve à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ pour les petites sphères (+) et à $q \approx 0.0035 \text{ \AA}^{-1}$ pour les grosses sphères (+). Le ratio R_n et la taille des feuillets ont un impact sur la forme des pics en particulier pour les échantillons avec des petites sphères (**Figure.IV-9a et IV-9b**).

1.7 Anisotropie et orientation des feuillets d'argile

L'utilisation des résultats obtenus par les mesures WAXS dans l'orientation du film autoporté sur la « tranche » donne accès à l'anisotropie des feuillets d'argile (**Figure.IV-2b et IV-2c droite**). En analysant cette anisotropie, il est alors possible de quantifier l'orientation des feuillets d'argile au sein des échantillons à l'aide du paramètre d'ordre des nématiques $\langle P_2 \rangle$.

1.7.1 Orientation d'un feuillet

L'orientation d'un feuillet d'argile est définie par son directeur normal à la surface du feuillet \vec{n} et les angles (θ, φ) (voir **2.2.1**) dans le repère (q_x, q_y, q_z) (**Figure.IV-13**). Les feuillets d'argile sont des systèmes isotropes transverses, leur orientation est invariante selon l'angle φ qui est choisi constant entre 0 et 2π . En calculant le profil azimutal $I(\theta)$ à partir des résultats de SAXS et WAXS, il est possible de définir une fonction d'orientation de distribution (ODF) $f(\theta)$. Cette fonction d'orientation est positive et normalisée à 1 telle que^{6,7}:

$$f(\theta) \geq 0 \quad (\text{IV} - 6)$$

$$\int_0^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta = 1 \quad (\text{IV} - 7)$$

Dans les expériences de diffusion de rayons X, l'ODF est calculée à partir de l'équation suivante^{6,7} :

$$f(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^\pi I(\theta) \sin\theta d\theta} \quad (\text{IV} - 8)$$

À partir de cette ODF qui contient toutes les informations sur l'orientation d'un feuillet, il est possible de calculer le paramètre d'ordre nématique $\langle P_2 \rangle$ défini par l'équation^{6,7} :

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) f(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (\text{IV} - 9)$$

Lorsque $\langle P_2 \rangle = 0$, les feuillets sont orientés de manière aléatoire et dans le cas où $\langle P_2 \rangle = 1$ les feuillets sont parfaitement alignés.

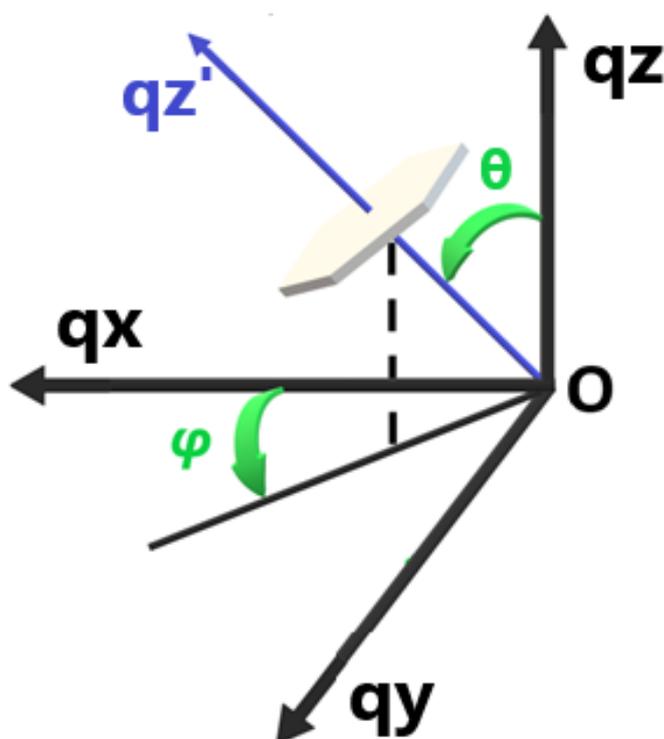


Figure.IV-13 : Orientation d'un feuillet d'argile selon ces coordonnées sphériques (θ, φ) dans l'espace réciproque (q_x, q_y, q_z) . L'orientation du feuillet dépend seulement de l'angle θ . Cette orientation est décrite par une ODF $f(\theta)$. L'angle φ est choisi constant entre 0 et 2π . L'orientation du feuillet est étudiée dans le plan (q_z, q_y) .

1.7.2 Modèle ODF

Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ peut être calculé à partir des résultats expérimentaux en utilisant l'équation (IV-9), en ayant au préalable calculé $f(\theta)$. Il est aussi possible de calculer $\langle P_2 \rangle$ à partir de modèles d'ODFs pour ajuster les données expérimentales et en déduire le paramètre d'ordre. Un des modèles les plus utilisés dans le calcul du paramètre d'ordre des phases nématiques est le modèle de Maier Saupe. Cependant, pour les matériaux de types argileux, il a été montré les limites de ce modèle pour $0.4 < \langle P_2 \rangle < 0.97$. Récemment, l'ODF de Bos et Kleijn 1995⁸ a été généralisée par Dabat et al 2019⁶ au cas des argiles orientées (voir le **chapitre I : 1.5.3**). Celle-ci permet de déterminer le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ sur une large gamme d'échantillons argileux. C'est ce modèle qui a été utilisé pour calculer $\langle P_2 \rangle$ dans les résultats d'orientations. Le modèle de l'ODF est donné par l'équation suivante⁶ :

$$f(\theta) = k \exp \left[\frac{\lambda}{2} (3 \cos^2(\theta - \beta) - 1) + \frac{0.005\lambda^5}{8} (35 \cos^4(\theta - \beta) - 30 \cos^2(\theta - \beta) + 3) \right] \quad (\text{IV} - 10)$$

Avec k une constante respectant la normalisation de $f(\theta)$, λ correspond à l'extension de $f(\theta)$ et β l'angle de déviation entre la valeur de référence du détecteur et le maximum de l'ODF.

La présence des sphères dans les films autoportés apporte une contribution en intensité isotrope (**Figure.IV-14a**) qu'il est nécessaire de savoir traiter avant d'extraire le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ seulement sur l'intensité anisotrope des feuillets d'argile. L'intensité isotrope due essentiellement aux sphères a été soustraite en développant deux méthodologies : la première méthode est basée sur la soustraction du « background » à partir du pic d_{001} et la deuxième méthode repose sur la soustraction des images 2D WAXS/SAXS pour enlever le « background ».

1.7.3 Méthodologie d'extraction de la phase orientée

La première méthode a été développée à partir de l'étude de Dabat et al. 2020⁷. Elle permet de soustraire le « background » en s'appuyant sur les profils azimutaux en dehors du maximum du pic d001. La première contribution du « background » $I1_{bkg}(\theta)$ est calculée en déterminant le profil azimutal entre $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ sur la partie gauche du pic d001 et la seconde contribution du « background » $I2_{bkg}(\theta)$ à droite du pic d001 entre $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-14b**). La contribution du « background » $I_{bkg}(\theta)$ est ensuite estimée en effectuant une moyenne des profils azimutaux $I1_{bkg}(\theta)$ et $I2_{bkg}(\theta)$:

$$I_{bkg}(\theta) = \frac{I1_{bkg}(\theta) + I2_{bkg}(\theta)}{2} \quad (\text{IV} - 11)$$

La contribution du « background » $I_{bkg}(\theta)$ permet d'estimer la contribution en intensité sous le maximum du pic d001 qui ne correspond pas à l'anisotropie des feuillets. Le « background » $I_{bkg}(\theta)$ est ensuite soustrait au profil azimutal $I_{stack}(\theta)$ extrait au maximum du pic d001 ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) (**Figure.IV-14a et IV-14b**). Le profil soustrait $I_{corr}(\theta)$ ne contient plus de contribution en intensité isotrope entre 60° - 120° et 240° - 300° (**Figure.IV-14a**), le calcul de $\langle P_2 \rangle$ s'effectue seulement sur la partie anisotrope correspondant aux feuillets d'argile, l'ODF est calculée à partir de l'équation (IV-8).

La contribution du « background » a aussi été calculée à un autre ensemble de valeurs de q (plus éloignée du pic d_{001}) pour comparer l'évolution du profil d'intensité $I_{corr}(\theta)$. Elle a été estimée entre $q = 0.2 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0.7 - 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ en utilisant l'équation (IV-11) (**Annexe.IV-6**). L'évolution du profil $I_{corr}(\theta)$ obtenu à partir de $I_{bkg}(\theta)$ entre $q = 0.2 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0.7 - 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{stack}(\theta)$ à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ est similaire à l'évolution du profil soustrait obtenu à partir de $I_{bkg}(\theta)$ entre $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{stack}(\theta)$ à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (**Annexe.IV-6**). Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ calculés en utilisant les équations (IV-9) et (IV-10) sont égaux pour les deux zones utilisées permettant d'estimer la contribution du « background ».

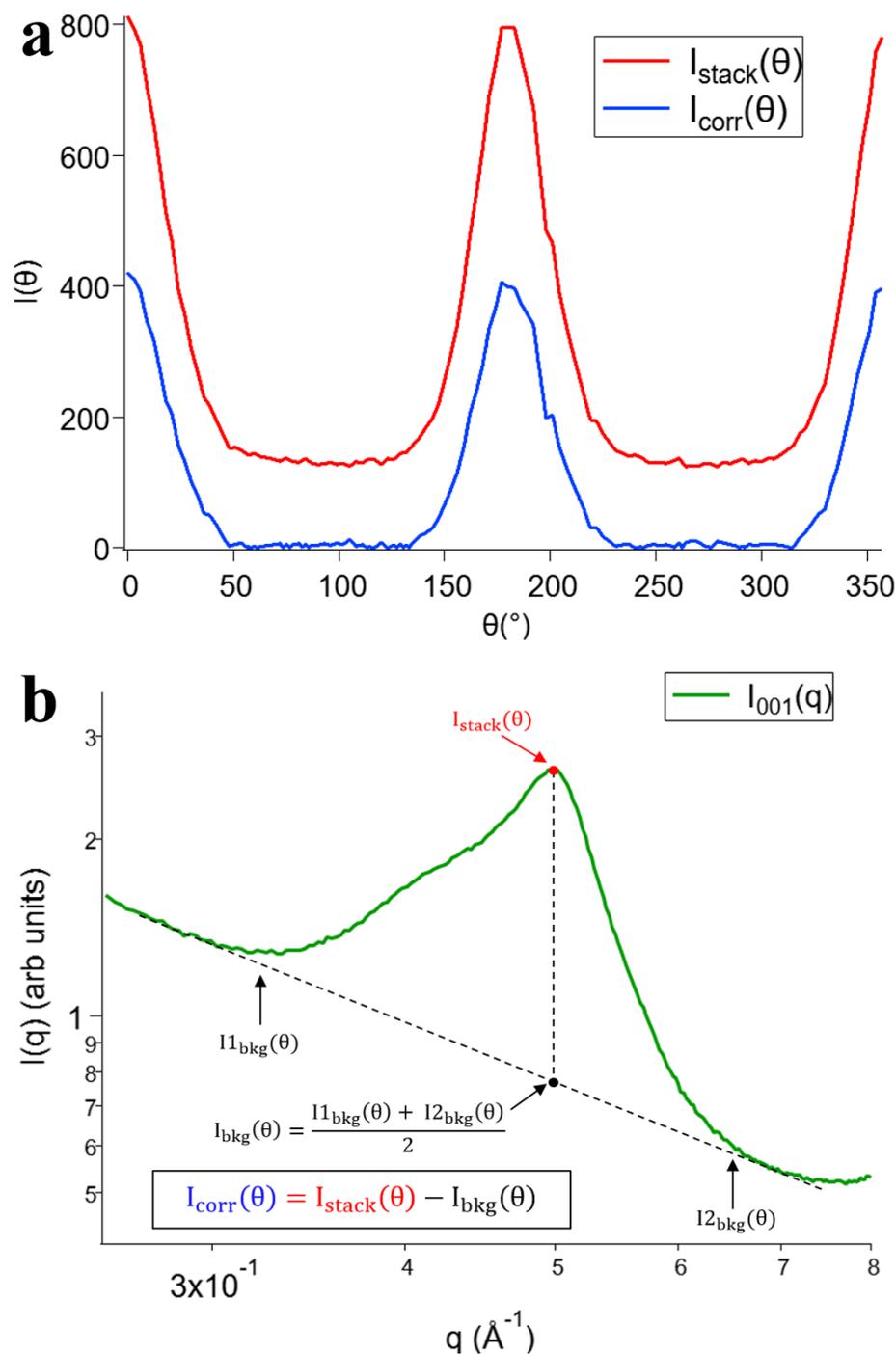


Figure.IV-14 : Première méthode d'extraction du profil azimutal des feuillettes sans contribution isotrope. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) (Courbe rouge) Profil azimutal $I_{stack}(\theta)$ au maximum du pic d_{001} , $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. (Courbe bleue) Profil azimutal $I_{corr}(\theta)$ obtenu après soustraction du « background ». (b) Calcul de la contribution du « background » $I_{bkg}(\theta)$ à partir du pic d_{001} . $I_{1bkg}(\theta)$ est calculée entre $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{2bkg}(\theta)$ entre $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$. Le calcul du « background » $I_{bkg}(\theta)$ est la résultante de la moyenne entre $I_{1bkg}(\theta)$ et $I_{2bkg}(\theta)$. Le profil azimutal $I_{stack}(\theta)$ est calculé au maximum du pic d_{001} . Le profil azimutal $I_{corr}(\theta)$ résulte de la soustraction entre $I_{stack}(\theta)$ et $I_{bkg}(\theta)$.

Deuxième méthode : soustraction des images 2D SAXS

La deuxième méthode d'extraction du profil azimutal sans contribution isotrope est basée sur la soustraction des images 2D SAXS/WAXS (**Figure.IV-2c**). L'image de l'orientation sur la « face » est soustraite à l'image de l'orientation sur la « tranche » (**Figure.IV-15a**). L'image « face » contient une contribution en intensité isotrope essentiellement due aux sphères et en partie aux argiles et l'image « tranche » contient la contribution en intensité anisotrope des argiles et une contribution en intensité isotrope en majorité due aux sphères et en partie aux argiles. Les images 2D sont corrigées en transmission directement par les détecteurs de la ligne SAXS par mesure du coefficient de transmission. L'épaisseur entre les deux orientations diffère d'une dizaine à une cinquantaine de micromètres pour la majorité des échantillons. Ce n'est pas le cas du film autoporté de T3 beidellite dont l'épaisseur dans les deux orientations est différente d'environ 80 μm . Cependant, la soustraction permet d'enlever de manière effective le signal isotrope (**Figure.IV-15a**). L'image 2D obtenue après soustraction est utilisée pour calculer le profil azimutal au maximum du pic d_{001} $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-15b**). Le profil azimutal calculé contient seulement la partie anisotrope de la contribution des feuillets, la partie isotrope 60° - 120° et 240° - 300° est négligeable. L'ODF est ensuite calculée à partir de l'équation (IV-7).

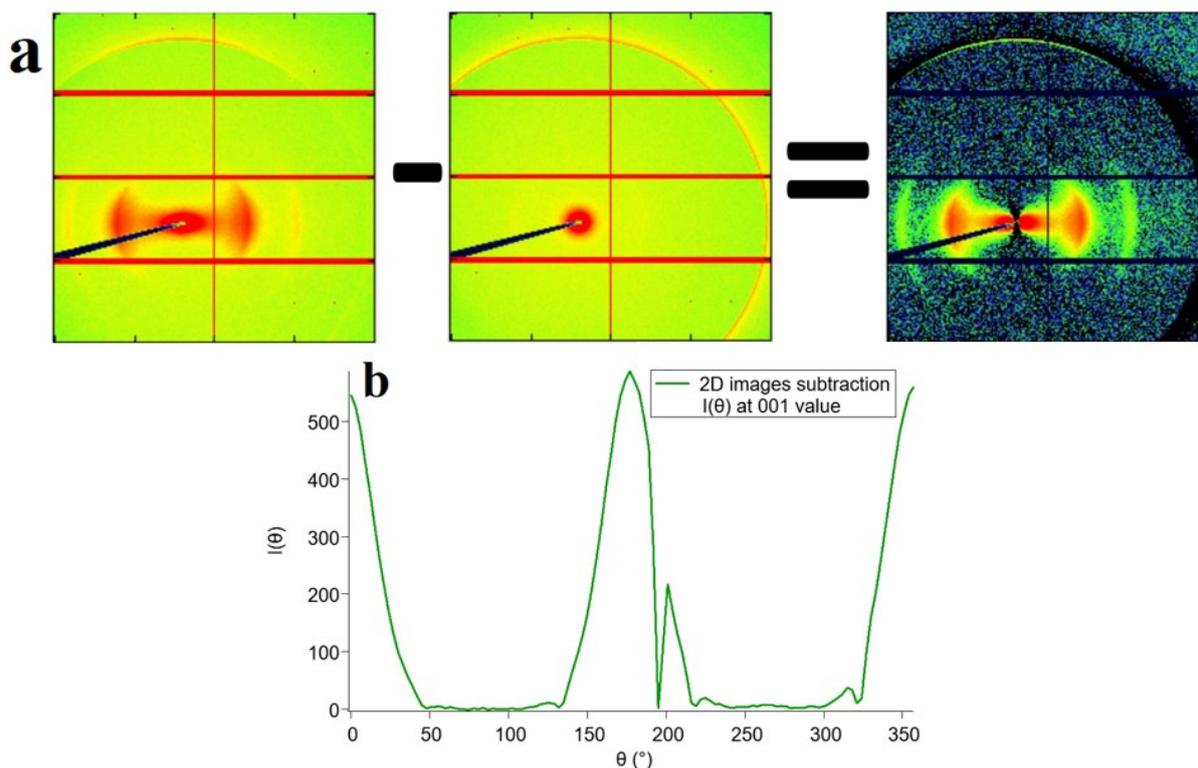


Figure.IV-15 : Deuxième méthode d'extraction du profil azimuthal sans contribution isotrope. Échantillon pris comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) Images 2D WAXS des orientations sur la « tranche » et sur la « face », l'image de l'orientation « face » est soustraite à l'orientation « tranche ». (b) Calcul du profil azimuthal au maximum du pic d_{001} $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ à partir de l'image obtenue par soustraction.

Ajustement et comparaison des deux méthodes

Les ODFs résultant des deux méthodes sont ensuite ajustées par le modèle de l'équation (IV-10) et le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ est calculé à partir de l'équation (IV-9). Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ obtenus par les deux méthodes sont équivalents pour l'échantillon mis en avant pour expliciter la méthodologie (Figure.IV-16). Dans la partie où l'orientation est calculée au maximum du pic d_{001} ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$), les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ présentés sont obtenus en faisant la moyenne des paramètres d'ordre calculés par la première et deuxième méthode (Figure.IV-16). Les barres d'erreurs $\Delta\langle P_2 \rangle$ sont, elles, calculées comme la différence de $\langle P_2 \rangle$ entre les deux méthodes. L'orientation a aussi été caractérisée à plus grande échelle : à la valeur du pic de corrélation des petites sphères (+), $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ qui a été obtenue par soustraction des secteurs (Figure.IV-9) et à la valeur $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ qui permet de caractériser l'orientation à plus grande distance. Pour les résultats d'orientation à ces deux échelles, les résultats de $\langle P_2 \rangle$ présentés ont été obtenus seulement par la méthode de soustraction d'images 2D.

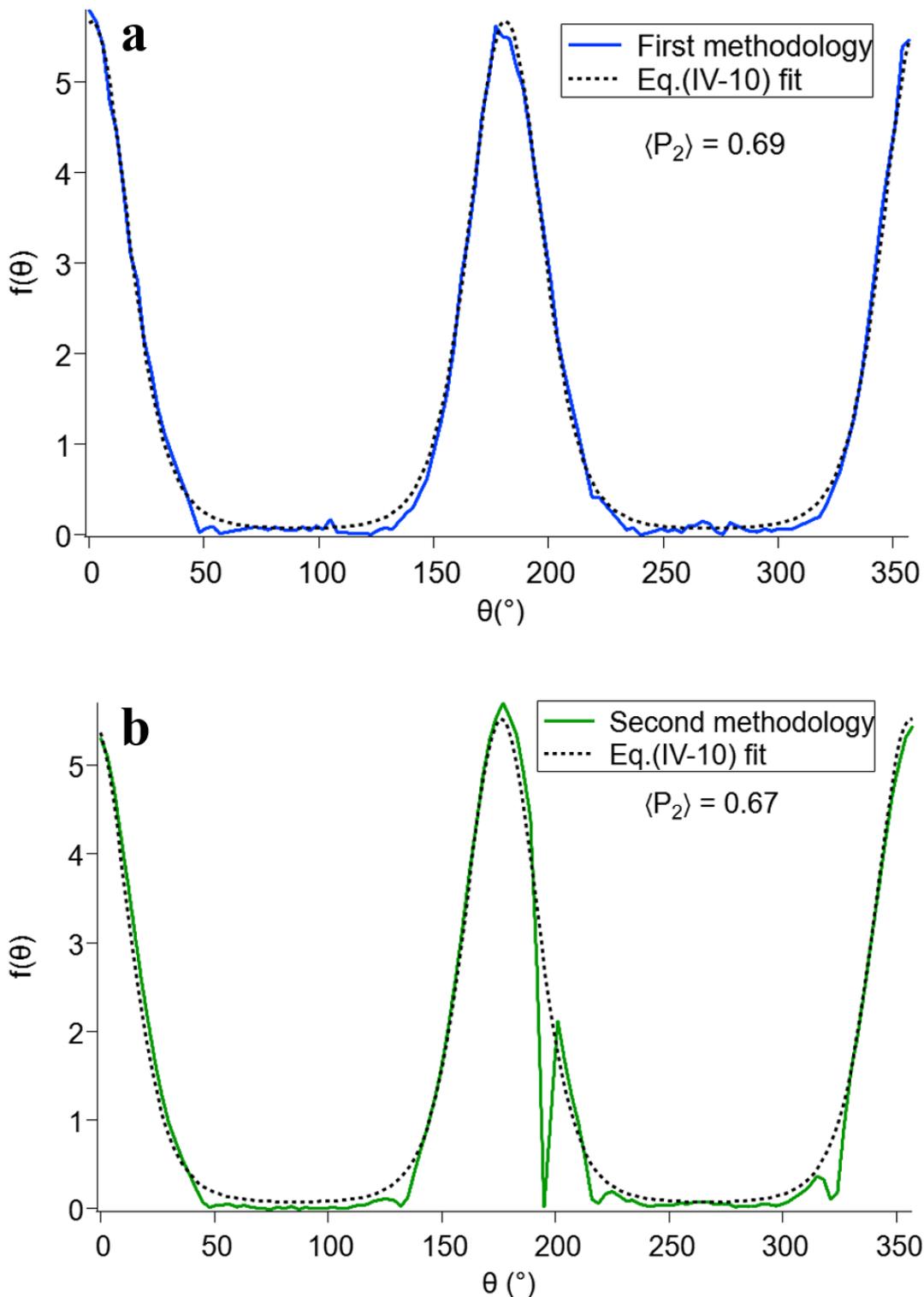


Figure.IV-16 : Ajustement des fonctions $f(\theta)$ par le modèle de l'équation (IV-10). Échantillon prit comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) ODF obtenue par la première méthode : soustraction du « background » isotrope. Le paramètre d'ordre calculé est $\langle P_2 \rangle = 0.69$. (b) ODF obtenue par la deuxième méthode : soustraction des images 2D WAXS. Le paramètre d'ordre calculé est $\langle P_2 \rangle = 0.67$. La différence entre les deux méthodes est $\Delta\langle P_2 \rangle = 0.02$.

1.7.4 Orientation à l'échelle du pic d_{001} et résistance mécanique

L'orientation des feuillets a d'abord été caractérisée à l'échelle du maximum du pic d_{001} en utilisant les deux méthodes explicitées dans la partie 1.7.3. De plus, les résultats de résistance mécanique en traction des films autoportés ont été comparés aux paramètres d'ordre calculés à l'échelle du pic d_{001} . Cette comparaison permet de discuter le lien entre la structure microscopique caractérisée par les expériences SAXS/WAXS et la structure macroscopique caractérisée par les essais de résistance mécanique en traction des films autoportés. Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise à *Applied Clay Science* et qui est intégré dans ce manuscrit.

Résumé : L'orientation des feuillets d'argile a été étudiée sur des films autoportés mixtes de feuillets de beidellite et sphères de silice. Un dispositif de rotation des films autoportés a été utilisé dans les expériences SAXS pour étudier l'orientation des feuillets en fonction de la taille des feuillets et des sphères, la charge de surface des sphères et le ratio en nombre R_n de sphère/feuille. Dans ce cadre, deux méthodologies de calcul du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ ont été développées pour s'affranchir de la contribution isotrope des profils azimutaux. La première méthode est basée sur la soustraction du « background » isotrope en utilisant les profils azimutaux calculés proches du pic d_{001} . La deuxième méthode, est basée sur la soustraction des images 2D SAXS qui permet de supprimer la contribution isotrope des images 2D. Les résultats d'orientation montrent que les feuillets de petites tailles (T3 beidellite) ont une meilleure orientation que les feuillets de plus grandes tailles (T1 beidellite). L'ajout de sphères positives et négatives d'environ 30 nm de diamètre détruit le grand degré d'orientation des petits feuillets. En ajoutant des sphères de plus grand diamètre (~300 nm) dans les films, le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ diminue en particulier pour les feuillets de petites tailles. Seules les sphères de 300 nm négatives détruisent l'orientation des grands feuillets à des ratios en sphère/feuille plus élevés que les films avec des sphères de 300 nm positives. L'utilisation d'un montage mécanique de mesure de la résistance en traction des films a permis de faire le lien entre la structure microscopique et macroscopique. Les films autoportés avec des petits feuillets sans sphères sont les plus orientés et les plus résistants mécaniquement. Les films avec des sphères positives sont plus résistants que les films avec des sphères négatives. La méthodologie de calcul du paramètre d'ordre ainsi que le lien avec la structure macroscopique ouvrent des perspectives sur l'étude de différents types d'argile en fonction des cations de l'espace interfoliaire et de l'humidité relative à laquelle sont soumises les films autoportés.

**Clay platelet orientation inside self-standing clay films: effect of
silica nanospheres and link with macroscopic mechanical
resistance**

Sivagen Vydelingum^{a, b, c}, Pierre Levitz^a, Laurent J. Michot^a, Thomas Bizien^d,
Pierre Rabu^b, Ovidiu Ersen^b, Thibaud Chevalier^c and Natalie Malikova^a

^aPHENIX Laboratory, UMR 8234 CNRS, Sorbonne University, 75005, Paris, France

^bIPCMS Laboratory, UMR 7504 CNRS, University of Strasbourg, 67200, Strasbourg, France

^cIFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

^dSynchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, 91190, Saint-Aubin, France

Corresponding author(s):

sivagen.vydelingum@sorbonne-universite.fr; natalie.malikova@sorbonne-universite.fr

Highlights

- Self-standing films of nanoplatelets of a beidellite clay mixed with silica nanospheres were produced by simple evaporation from aqueous suspensions.
- Clay nanoplatelet orientation inside the films was investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) and the mechanical resistance of the films by tensile strength measurements.
- Size of clay nanoplatelets and of silica nanospheres, as well as their surface charge and number ratio, has an effect on the clay platelet orientation at the local scale and modifies the breaking stress values of the film at the macroscopic scale.

Abstract

Clay minerals and silica are essential components of soil. Understanding the multi-scale structure of a simple model system formed of (negatively charged) beidellite clay nanoplatelets and silica nanospheres is a first step in understanding the complex structure of soil. Due to their strong shape anisotropy, clay nanoplatelets exhibit preferential orientation at the microscopic level, both in aqueous dispersions and in dry deposits. Adding spherical colloids into the system changes the clay platelet organisation. These changes are studied here for the case of self-standing clay films, using a small angle X-ray scattering (SAXS) beamline, equipped with a goniometer and a rotating device. We investigated orientation of clay nanoplatelets as a function of the nanoplatelet and nanosphere sizes, their surface charge and sphere/platelet number ratio. Two methodologies are developed to calculate the nanoplatelet order parameter $\langle P_2 \rangle$: (a) background contribution is subtracted from the azimuthal profile curve at a given wavevector q and (b) isotropic contribution is subtracted directly at the level of the 2D SAXS images. Smaller clay nanoplatelets ($\sim 200\text{nm}$ in lateral size) exhibit a better orientation than larger platelets ($> \sim 300\text{nm}$). Adding small positively and negatively charged nanospheres (diameter $\sim 30\text{nm}$) destroys the high degree of orientation of small clay platelets. Large spheres (diameter similar to the nanoplatelet size, $\sim 300\text{nm}$) destroy orientation for both types of clay platelets. A simple tensile strength setup allows to measure the breaking stress of the self-standing films to make the link between microscopic and macroscopic structure. Films of small clay platelets without spheres were mechanically the most resistant. Films with added positively charged spheres were stiffer than films with negatively charged spheres. The methodology presented here opens perspectives for the study of structure and mechanical response of clay deposits.

Keywords: clay nanoplatelets, silica nanospheres, self-standing films, SAXS, orientation, tensile strength

1. Introduction

Natural soils are complex multi-scale assemblies of inorganic, organic and biological components. The organization of the various soil components plays a major role in the functioning of the whole system and controls to a large extent the fertility, stability and degradation of soils. Among the various soil constituents, clay minerals are of prime importance, due to their high reactivity to water and organic matter, and clay content is a key factor in soil taxonomy (Soil Survey Staff. 1999). In terms of microstructure, the association of clays with other soil components, such as silts and sands, generates various assemblies that significantly affect soil stability as well as its mechanical and transfer properties. (Stoops and Jongerijs, 1975; Fiès and Stengel, 1984; Bruand and Prost, 1987, 1988; Bruand et al., 1988.; Attou et al., 1998; Rozenbaum et al., 2012).

In view of the importance of the interrelations between silts and clays in soils, analyzing in detail on a model system the multi-scale organization of these two components in the solid state appears as a relevant way to obtain information on some of the fundamental parameters that affect microstructure.

The model system that we chose to investigate is composed of size-sorted Na-exchanged beidellite clay particles and silica spheres. The behavior of aqueous suspensions of beidellite platelets has been studied in detail (Paineau et al., 2009, 2011) and reveals the existence of an Isotropic/Nematic phase transition occurring before the sol/gel transition. These features are slightly modified upon addition of colloidal spheres (Hilhorst et al., 2014; Landman et al., 2014;

Bailey et al., 2015), which reveals the presence of interactions between both components in the system. For an equivalent system with gibbsite platelets and silica nanospheres enhanced density fluctuations were observed (Doshi et al., 2011). However, how these interactions affect the structure of films formed from these colloidal mixtures remains to be analyzed. To shed new light on this issue, in the present work we varied the size of both clay nanoplatelets and silica nanospheres, as well as the relative proportions of both components. In addition, for modifying the interactions in the mix, as clay particles are negatively charged (*Handbook of clay science. Vol. 5A*, 2013) we used classical silica spheres that are negatively charged at neutral pH, and alumina coated silica spheres that display an isoelectric point around 8 and can then be positively charged for lower pH values.

In this manuscript we focus on the effect of nanosphere component on the orientational features of clay nanoplatelets in composite self-standing films, which may be relevant in the context of soil degradation by crusting. In a very recent study (Geoffroy et al., 2022) investigated the orientation of clay phases in real soil samples using synchrotron-based microdiffraction experiments and were able to show that the presence of coarse quartz grains had a significant effect on clay orientation in the crusts. In our approach, we developed a rotating device in order to analyze in detail, using SAXS, the evolution of clay anisotropy in dry self-standing films formed with various ratios of different spheres and platelets. Using a recently developed orientation distribution function (ODF) (Dabat et al., 2019, 2020), we examine how the various parameters of the initial suspension affect the orientation of clay platelets in the film. Indeed, even if Maier-Saupe ODF is usually used for platelet system, it is not able to fit experimental data for clay systems at low and high order parameter values (Dabat et al., 2019). The new generalized ODF for clay systems is able to fit the whole range of order parameter. In parallel, using a recently developed tensile strength setup (Carrier et al., 2016,)

we examine the potential relationships between clay orientation in the films extracted from SAXS measurements and mechanical strength of the film at the macroscopic scale.

2. Materials and methods

2.1 Sample preparation

2.1.1 Clay size sorting and purification

Beidellite SBId-1 from Idaho with an average structural formula that can be written as $(\text{Si}_{7.27}\text{Al}_{0.73})(\text{Al}_{3.77}\text{Fe}_{0.11}^{3+}\text{Mg}_{0.21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$ was purchased from the Source Clays Minerals Repository of Clay Minerals Society (Purdue University). Prior to use, beidellite natural clay was sodium exchanged, purified and size sorted according to previously established procedures (Michot et al., 2004; Paineau et al., 2011). Table 1 presents the size and charge characteristics of the two sizes of beidellite used in the present study (Paineau et al., 2011).

Table.1: Beidellite platelet characteristics: Average lateral size, average thickness, polydispersity and CEC.

Size fraction	S1	S3
Lateral size (nm)	330	210
Polydispersity diameter (%)	47	38
CEC (meq/100g)	64.2	94.3

Thickness of size fraction S1 and S3 platelets is around 1 nm. Presence of kaolin particles in size fraction S1 explains a CEC value low as $64.2 \text{ meq}/100\text{g}$. Regarding S3 CEC slightly higher value than expected from structural formula is mostly due to the platelets small size and the charges of platelet edge taken into account in CEC value.

2.1.2 Silica spheres

Small silica spheres: ludox TM-50 was purchased from Sigma-Aldrich (30 nm in diameter) and ludox CL-P was purchased from Grace (28 nm in diameter). Large silica spheres: silica spheres were purchased from cospheric (CS) and from Creative diagnostics (CD) (both 300 nm in diameter). Both Ludox CL-P and CD spheres are coated by Al_2O_3 and then bear a positive charge surface for pH values ≤ 6 (Supplementary info 1). Ludox TM-50 and cospheric spheres were used at pH 8 and are then negatively charged whereas Ludox CL-P and CS were used at pH 4 where they bear a positive surface charge (Table 2). Charge densities for the different spheres are of similar value and only of opposite charge (Supplementary info 1).

Table. 2: Sphere characteristics: diameter, pH used for deposit and charge surface.

	Ludox TM-50	Ludox CL-P	Cospheric silica	CD silica
Diameter (nm)	30	28	300	300
pH used for deposit	8	4	8	4
Surface charge at pH used	(-)	(+)	(-)	(+)

2.1.3 Self-standing films

Aqueous suspensions of clay platelets and silica spheres were mixed to produce suspensions of different sphere/platelet number ratios (R_n) given by the following equation :

$$R_n = \frac{N_s}{N_p} \quad (1)$$

Where N_s is the number of spheres and N_p the number of platelets per unit volume. Mixed sphere/platelet dispersions were deposited onto an aluminium cup and dried at room temperature to form self-standing films of a few tens of μm thick. Self-supported films of few tenths of micrometer in thickness were recovered. For large spheres, the number ratios used for

small spheres didn't yield self-standing films. Therefore, a surface ratio was used instead of a number ratio, according to:

$$R_s = R_n \frac{8R^2}{d^2} \quad (2)$$

where d is the platelet lateral size and R the sphere radius. The sequence of films produced is summarized in Table 3. Number ratio R_n was chosen in order to understand sphere-platelet interactions by varying their number and how platelet surface is covered by small spheres. Compared to this, the surface ratio R_s was an approach to estimate the number of platelets needed to cover large sphere surface.

Figure 1 presents a typical TEM image of the films that were obtained where both spheres and platelets can be easily distinguished. The TEM image displays a mix of the two components and no phase separation. Most of the spheres are on platelets surface and a few of them are close to platelets edges. Several layers of clay platelets can be seen on the image.

Table. 3: Number and surface ratios, R_n and R_s , used for small and large spheres to produce self-standing films.

Deposit	R_n small spheres	R_n large spheres	R_s large spheres (S1 platelets)	R_s large spheres (S3 platelets)
A	0.3	0.002	0.003	0.009
B	1.0	0.005	0.008	0.022
C	3.0	0.016	0.026	0.072

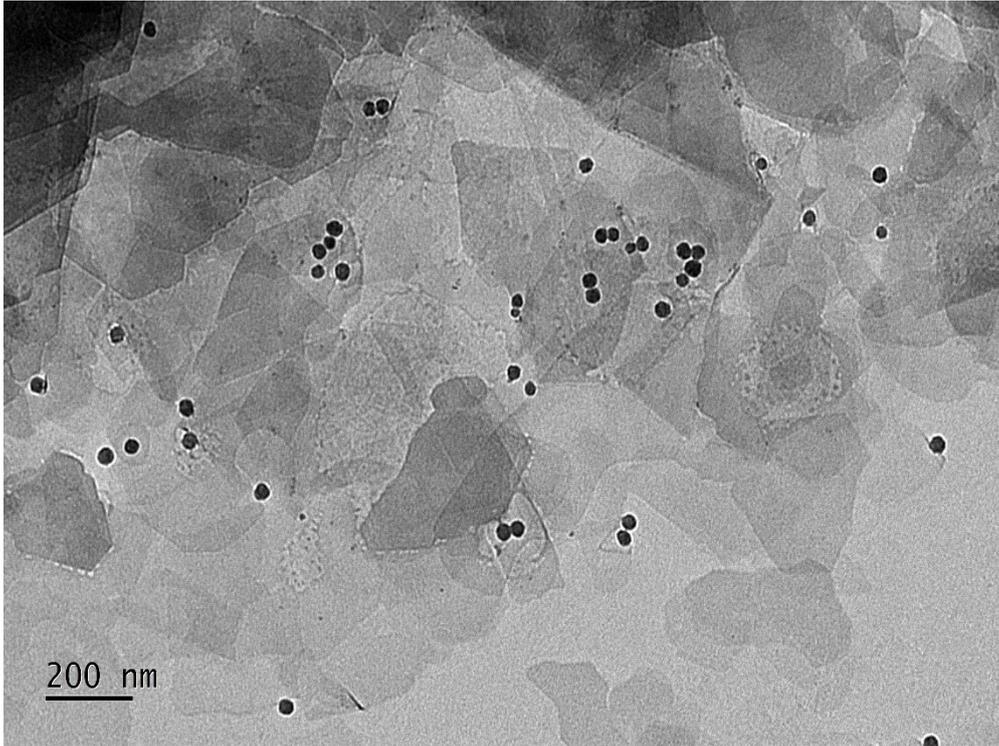


Figure. 1 : Mixed system of beidellite platelets and silica spheres. TEM projection image at 0° of S1 beidellite (lateral size 330nm) mixed with ludox CL-P spheres (diameter 28 nm) at $R_n = 0.3$. Image size: 4008x2642.

2.2 Small Angle X-ray Scattering

2.2.1 Beamline setup

SAXS experiments were conducted at SOLEIL synchrotron on beamline SWING at a fixed energy of 12 keV, i.e. a fixed wavelength of 1 \AA and two sample-to-detector distances (0.5 m and 6 m). Hence, the available q range varied from 0.002 \AA^{-1} to 2 \AA^{-1} ($q = \frac{4\pi(\sin\theta)}{\lambda}$, where 2θ is the scattering angle and λ the X-ray wavelength). 2D scattering signal was collected on an Eiger 4M detector.

2.2.2 Goniometer and rotating device

A goniometer and a rotating device were installed onto the SAXS beamline. Using a razor, clay films were cut into slabs (an approximate shape of a rectangular cuboid, slab thickness of the order of 100 μm , length of several mm). The slabs were glued to a needle's top (Supplementary info 2). The needle itself was glued to a small copper piece which was inserted into the goniometer head. The goniometer allowed adjusting the slab orientation in the vertical direction. The entire set-up (including the goniometer head) was then allowed to rotate and SAXS patterns were collected at different rotation angles, which enables defining properly sample orientation to determine the anisotropy of clay platelets inside the film (Figure 2).

2.3 Tensile strength measurement

A setup developed by (Carrier et al., 2016) was used to perform tensile strength measurements on self-standing films cut into a specific form to allow an equal load distribution on the film (Supplementary info 3). Breaking stress measurements were performed by gradually increasing the stress on the film (a bottle fixed by a thread to the setup was gradually filled with water). Film deformation was not investigated during the experiment. Breaking stress σ was estimated by the following equation:

$$\sigma = \frac{mg}{S} \quad (3)$$

Where m corresponds to the mass of water present in the bottle necessary to split the film, S is the film's surface under stress. Tensile strength measurements were made in the following range of relative humidity (RH) and temperature: $RH = 20 - 24\%$, $T = 19.4 - 21.6\text{ }^\circ\text{C}$. As reported by (Carrier et al., 2016), RH has a significant influence on the mechanical resistance of self-supported films. In the present case, by working at constant RH , the differences in breaking stress can be assigned to changes in the film microstructure.

3 Results and Discussion

3.1 Methodology of SAXS data analysis

3.1.1 Sample orientation

Rotation of the film slab allowed to determine two specific clay film orientations (FACE and SIDE) and thus assess the clay platelet anisotropy inside the deposit (Figure 2a). In the FACE orientation, films of clay platelets and spheres feature only an isotropic 2D SAXS pattern (Figure 2b and Figure 2c left), while in the SIDE orientation, the 2D SAXS pattern reveals an anisotropic contribution originating in the 001 reflection of clay platelet stacking (Figure 2b and Figure 2c right). Intensity modulation $I(\theta)$ was obtained from azimuthal signal variation in the SIDE position, at the 001 peak maximum ($q = 0.5\text{\AA}^{-1}$) (Figure 2c right). The hk0 reflection possesses an isotropic contribution in the FACE orientation of the films (Figure 2c left), whereas in the SIDE orientation hk0 contribution is anisotropic and is perpendicular to the 001 reflection (Figure 2c right).

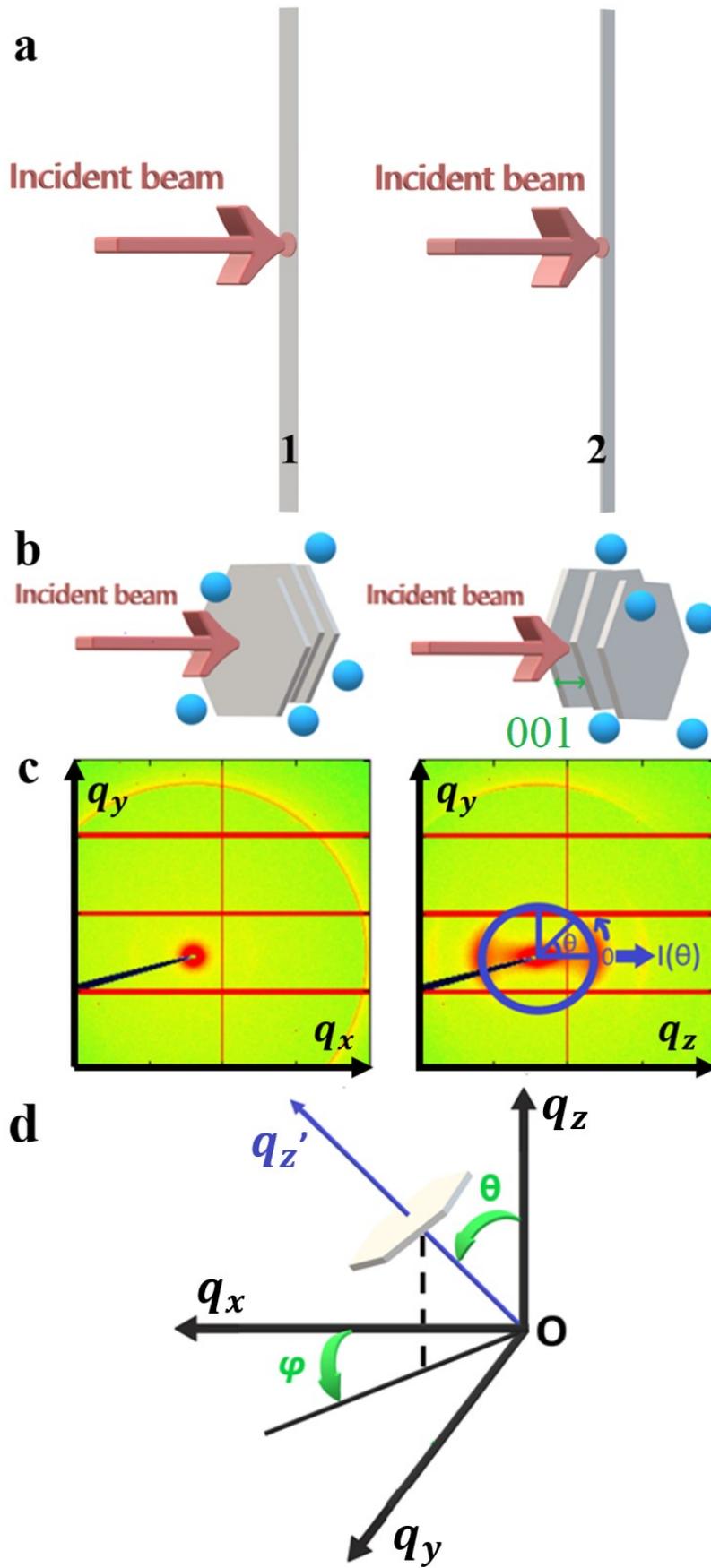


Figure. 2 : Sample under incident beam in SAXS experiment. (a) First sample position (FACE): the incident beam arrives perpendicular to the “face” of the deposit. Second sample position (SIDE): the incident beam arrives from the “side” of the deposit. (b) Schematic drawing of the clay platelets and spheres in the FACE (left) and SIDE (right) sample position. Anisotropy of platelet orientation and the 001 reflection (signature of platelet stacking) are observable in the second (SIDE) position. (c) 2D SAXS patterns on the detector. Intensity modulation $I(\theta)$ was obtained from azimuthal signal variation in the SIDE position, at the 001 peak maximum ($q = 0.5\text{\AA}^{-1}$). (d) Clay platelet orientation spherical coordinates in the reciprocal space (qx, qy, qz) .

Clay platelets are a transverse isotropic system (Figure 2d) and the azimuthal profile $I(\theta)$ in the reciprocal space (qx, qy, qz) allows to define and calculate an orientation distribution function (ODF) $f(\theta)$ (Dabat et al., 2019, 2020). The angle φ is chosen uniformly in $(0, 2\pi)$, this range is found in uniaxial nematic phase. ODF features are described by the following equations (Dabat et al., 2019, 2020):

$$f(\theta) \geq 0 \quad (4)$$

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \quad (5)$$

$$\int_0^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta = 1 \quad (6)$$

$$f(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^{\pi} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (7)$$

The order parameter $\langle P_2 \rangle$ can then be defined for quantifying clay platelets orientation:

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^{\pi} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (8)$$

This order parameter is commonly applied to nematic liquid crystal systems and is also referred to as the nematic order parameter (Hermans and Platzek, 1939). $\langle P_2 \rangle$ varies between $-1/2$ and 1. Particles are randomly oriented when $\langle P_2 \rangle = 0$ and perfectly aligned for $\langle P_2 \rangle = 1$.

Recently a new generalized ODF was developed by (Dabat et al., 2019) for clay phases. This function is based on maximum entropy minimisation and is described by the following equation:

$$f(\theta) = k \exp \left[\frac{\lambda}{2} (3 \cos^2(\theta - \Psi) - 1) + \frac{0.005\lambda^5}{8} (35 \cos^4(\theta - \Psi) - 30 \cos^2(\theta - \Psi) + 3) \right] \quad (9)$$

Where k is a normalization constant, λ the spreading of ODF and Ψ the deviation angle between detector azimuthal profile reference and ODF maximum. ODF model from eq. (9) was used to fit experimental data and estimate $\langle P_2 \rangle$ value.

In order to isolate the $\langle P_2 \rangle$ parameter corresponding to the clay platelet anisotropic contribution, two methodologies were developed to remove the underlying isotropic contribution (mostly due to scattering signal from the spheres). In the following, S1 beidellite mixed with ludox CL-P at $R_n = 0.3$ is used as an example to explain the two methodologies.

3.1.2 First methodology: background azimuthal profile subtraction

The first methodology used in this work was derived from (Dabat et al., 2020). All the azimuthal profiles were extracted from 2D SAXS patterns in the SIDE orientation, where clay platelet anisotropy is apparent (Figure 2c right). The azimuthal profiles of scattered intensity, $I(\theta)$, necessary to obtain the corrected azimuthal profile used to determine $\langle P_2 \rangle$ are represented in Figure 3a. The background $I_{bkg}(\theta)$ contribution was estimated by averaging azimuthal profiles in the q -range $0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ($I1_{bkg}(\theta)$) and $0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ($I2_{bkg}(\theta)$) (Figure 3b). The mean contribution was then subtracted from $I_{stack}(\theta)$ profile at the stacking peak maximum, $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 3b). The corrected $I_{corr}(\theta)$ profile no longer exhibits non-zero contributions between 60° - 120° and 240° - 300° and thus contains scattered intensity only from

oriented clay platelets (Figure 3a and b). In the last step, ODF was derived from this corrected $I_{corr}(\theta)$ profile using eq.(7) (Figure 5a).

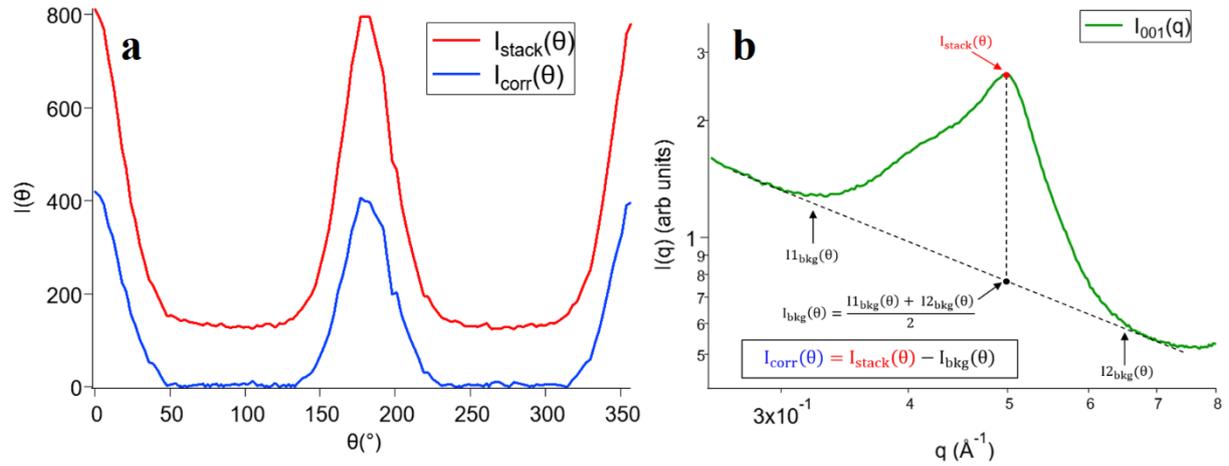


Figure. 3 : First methodology based on isotropic azimuthal profile subtraction. Sample: S1 beidellite + ludox CL-P, $R_n = 0.3$. (a) (red curve) $I_{stack}(\theta)$ at 001 value $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. (blue curve) Obtained $I_{corr}(\theta)$ after subtraction between background $I_{bkg}(\theta)$ and $I_{stack}(\theta)$ at 001. (b) Calculation of background contribution on 001 peak $I(q)$. $I_{1bkg}(\theta)$ is calculated between $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ and $I_{2bkg}(\theta)$ between $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$. Background contribution $I_{bkg}(\theta)$ is derived from $I_{1bkg}(\theta)$ and $I_{2bkg}(\theta)$ azimuthal profiles average. Obtained $I(\theta)$ after subtraction between mean $I(\theta)$ and $I(\theta)$ at 001. $I_{stack}(\theta)$ is estimated at 001 maximum peak value $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. The corrected $I_{corr}(\theta)$ is the result of the background $I_{bkg}(\theta)$ subtraction to $I_{stack}(\theta)$.

3.1.3 Second methodology: 2D SAXS pattern subtraction

Second methodology was based directly on the 2D SAXS patterns acquired in the FACE and SIDE sample orientations for a given sample (Figure 2c). The 2D SAXS pattern in the FACE orientation was subtracted from the 2D SAXS pattern in the SIDE orientation (Figure 4a). The subtraction between orientations is correct due to the correction and normalization in transmission of SAXS patterns. The resulting 2D SAXS pattern is presented in Figure 4a. Azimuthal profile was then extracted at the 001-value $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ in the subtracted 2D pattern.

Obtained intensity modulation $I(\theta)$ provided only the anisotropic contribution, negligible intensity between 60° - 120° and 240° - 300° was observed (Figure 4b). The corresponding ODF is represented in Figure 5b.

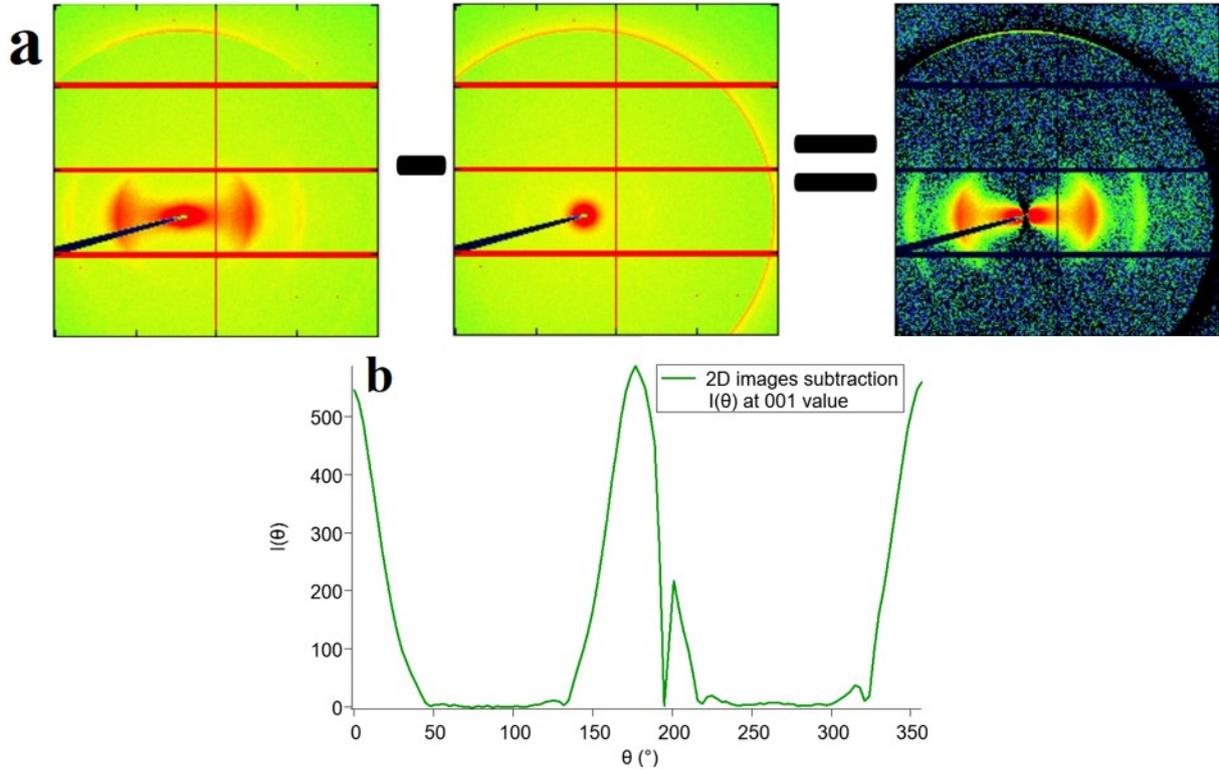


Figure. 4 : Second methodology based on 2D SAXS pattern subtraction. Sample: S1 beidellite + ludox CL-P, $R_n = 0.3$. (a) 2D SAXS patterns from the SIDE and FACE orientation (see Figure 2): pattern for FACE orientation is subtracted from that of the SIDE orientation. (b) Intensity modulation $I(\theta)$ extracted at $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ on the subtracted 2D pattern.

3.1.4 Fitting of ODF profiles and order parameters

The experimental ODFs resulting from the two above-mentioned methods are displayed in Figure 5. Both ODFs were fitted with eq.(9) and $\langle P_2 \rangle$ was calculated according to eq.(8). The obtained results are almost equivalent as the $\langle P_2 \rangle$ values derived by both methods only differ by 0.02. In the following, for any given system clay platelet orientation is characterised by a single order parameter, calculated as the mean $\langle P_2 \rangle$ value for the two methods. Error bars $\Delta\langle P_2 \rangle$

were estimated as the difference between $\langle P_2 \rangle$ values for the two methods. For the whole series of samples, $\Delta\langle P_2 \rangle$ reached 0.09 at most.

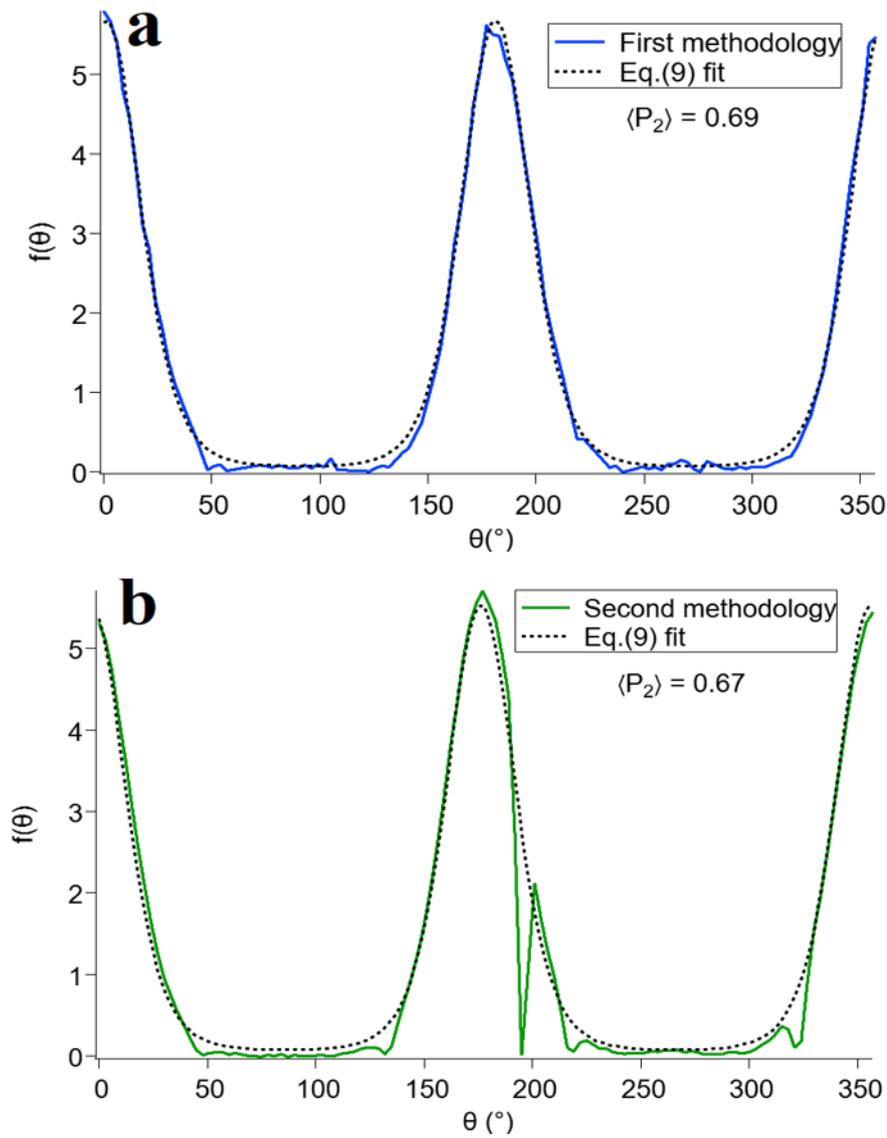


Figure. 5 : ODF fitting by eq. (9) from (Dabat et al., 2019) generalized function. Sample: S1 beidellite + ludox CL-P, $R_n = 0.3$. (a) ODF from the first method “azimuthal profile subtraction”, fit with eq. (9) and the derived $\langle P_2 \rangle$ value. (b) ODF from the second method “2D SAXS pattern subtraction”, fit with eq. (9) and the derived $\langle P_2 \rangle$ value. Difference between the two methods is $\Delta\langle P_2 \rangle = 0.02$.

3.2 Effect of spheres on clay platelet orientation in self-standing films

3.2.1 Small spheres (~30nm)

Figure 6 presents the evolution of the order parameter $\langle P_2 \rangle$ as a function of R_n for S1 and S3 clay platelets mixed with either positively or negatively charged small spheres. $\langle P_2 \rangle$ for films formed purely of platelets are also displayed in Figure 6 and serve as a reference.

$\langle P_2 \rangle$ values for mixed sphere-platelet films, S1 or S3 with positively or negatively charged spheres, are all similar at the different ratios R_n (Figure 6). The main difference comes from the departure structures of clay-only films. Films formed purely of S3 clay platelets exhibit a very high order parameter, ($\langle P_2 \rangle = 0.97$), in comparison to S1 platelets ($\langle P_2 \rangle = 0.62$) (Figure 6).

Upon addition of positively charged ludox CL-P spheres (Figure 6a), the $\langle P_2 \rangle$ values for S1 platelets do not display any clear evolution and for the highest ratio spheres/platelets ($R_n = 3$), the order parameter value is similar to that obtained in the absence of spheres ($\langle P_2 \rangle = 0.61$). The addition of negatively charged ludox TM-50 spheres appears to lead to a small increase in $\langle P_2 \rangle$ that reach values around 0.75.

In contrast, adding spheres to S3 beidellite has a significant impact on $\langle P_2 \rangle$ values (Figure 6b).¹ The strongly oriented structure of pure S3 beidellite was clearly damaged by both ludox CL-P and ludox TM-50 spheres (Figure 6b). This is more severe with positively charged ludox CL-P spheres ($\langle P_2 \rangle = 0.60$) for $R_n = 3$ than for negatively charged ludox TM-50 ($\langle P_2 \rangle = 0.72$) for $R_n = 3$ (Figure 6b).

¹ (*) Due to experimental constraints, S3 beidellite mixed with ludox TM-50 dispersions were analyzed as films supported on mylar surfaces. In such conditions, due to the parasitic contribution of Mylar to the SAXS patterns, only the first method could be used for determining $\langle P_2 \rangle$. Furthermore, numerous data points were lacking on the data curve $I(\theta)$ because of unfavorable detector position. We then used a slightly different procedure to calculate the ODF. This procedure is described in (Supplementary info 4)

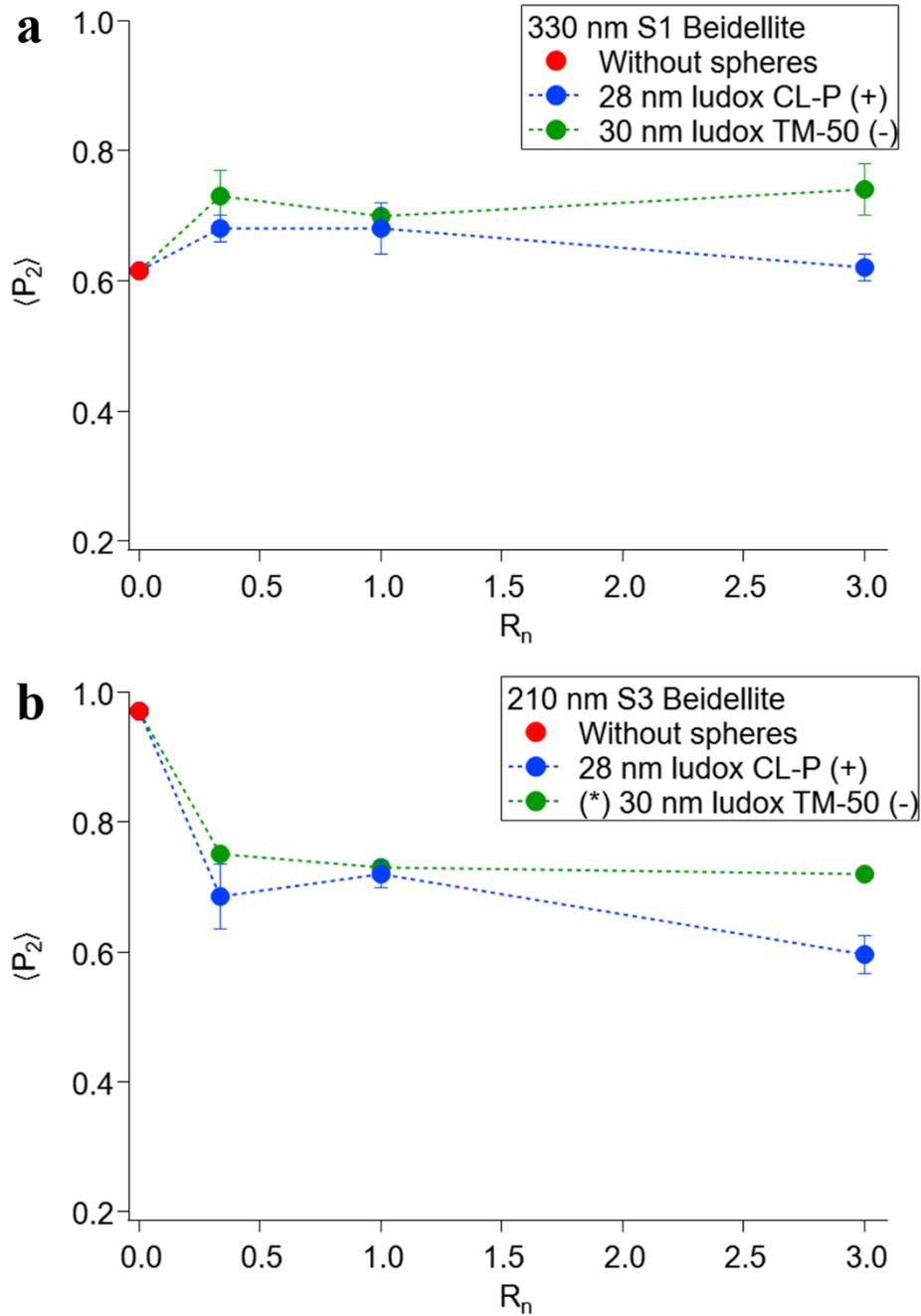


Figure. 6 : Evolution of the $\langle P_2 \rangle$ clay platelet order parameter as a function of sphere/platelet number ratio R_n for small spheres (~30nm). (a) Films of S1 platelets only (●), mixed with small positive spheres (●) and small negative spheres (●). (b) Films of S3 platelets only (●), mixed with small positive spheres (●) and small negative spheres (●).

3.2.2 Large spheres (~300nm)

Figure 7 presents the evolution of the order parameter $\langle P_2 \rangle$ as a function of R_n for S1 and S3 clay platelets mixed with either positively or negatively charged large spheres. $\langle P_2 \rangle$ for

films formed purely of platelets are also displayed in Figure 7 and serve as a reference. Adding positive large spheres to S1 platelets doesn't vary $\langle P_2 \rangle$ values significantly (Figure 7). However, compared to the addition of small spheres, a slight decrease (as opposed to increase) in the order parameter is observed. Regarding S3 clay platelets, large positive spheres strongly reduce the $\langle P_2 \rangle$ values (Figure 7), from 0.97 to 0.32 at the highest R_n ratio. Negatively charge spheres (prepared as films on a mylar support) have equally a strong destructuring effect that seem to happen at higher R_n ratios, contrary to positive spheres (Figure 7)².

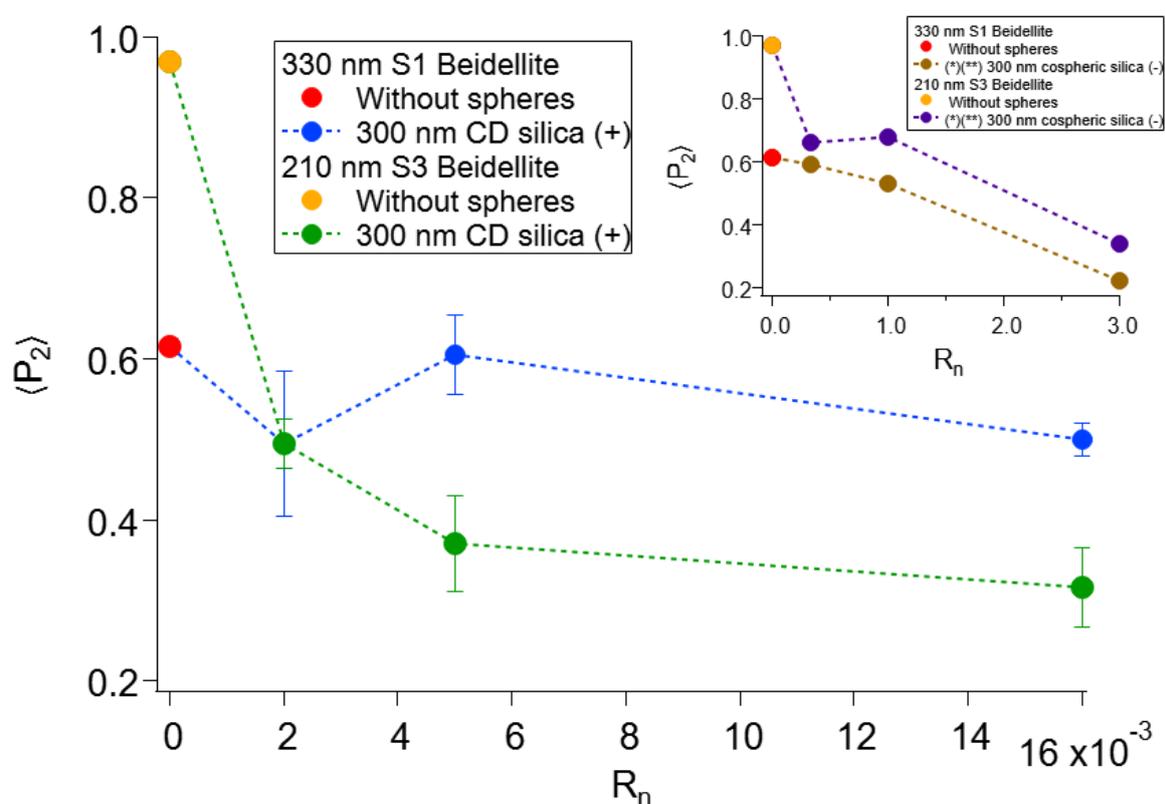


Figure. 7 : Evolution of the $\langle P_2 \rangle$ clay platelet order parameter as a function of sphere/platelet number ratio R_n for large spheres (~300nm). Films of S1/S3 platelets only (●)/(●), S1 platelets mixed with large positive spheres (●) and S3 platelets mixed with large positive spheres (●). (Sub window graph) Films of S1/S3 platelets only (●)/(●), S1 platelets mixed with large negative spheres (●) and S3 platelets mixed with large negative spheres (●).

² (**) Negative spheres deposits were produced at the same number ratio R_n as small spheres, considering they didn't need to be self-standing films on mylar surfaces (Table 3).

3.3 Link between microscopic structure and macroscopic mechanical properties of the self-standing films

The clay nanoplatelet orientation, characterised by the order parameter $\langle P_2 \rangle$, describes a structural feature at the nm-scale. In an attempt to link this microscopic feature to macroscopic properties of the self-standing films, breaking stress measurements were carried out. Numerous deposits could not be measured due to their brittleness and this was especially the case for films with high R_n ratios and films made of small (S3) platelets and large positive spheres. For brittle films, it was not possible to cut them into the necessary shape for breaking stress measurements (Supplementary info 3 and 5). Several trials were made on different films for the same sample, the number of trials for each sample is summarized in Supplementary info 6. Mean breaking stress values were determined from the average of the different trials and error bars by calculating the difference between the higher and lower obtained values. Figure 8 correlates the breaking stress σ with the order parameter $\langle P_2 \rangle$ for the entire set of the measured films.

Let us consider at first pure clay films. The first point to notice is that the reference system for small (S3) platelets features a mechanical resistance that stands out as a very strong film among all the systems studied (Figure 8a). In particular, its breaking stress is significantly higher than that of the pure film made of large (S1) platelets. We propose that to achieve a mechanically strong film, two parameters are of importance: (a) the number of stacked platelets inside the elementary particle (the clay tactoid) and (b) the alignment between adjacent tactoids. It is possible to evaluate the number of stacked platelets inside tactoids via the width of the 001 stacking peak. According to our measurements (Supplementary info 7), there is no significant difference in the width of the stacking peak between pure S1 and S3 clay films. Consequently, the alignment between adjacent tactoids remains the one significant parameter and, indeed, the pure S3 clay film has a very high $\langle P_2 \rangle$ values of 0.97. The significantly lower $\langle P_2 \rangle$ parameter

(0.62) for the S1 pure clay film could be ascribed to flexibility of the larger platelets and/or to size dependent differences in the deposition process itself, as previously reported for vermiculite clays (Hubert et al., 2013; Ferrage et al., 2015).

The importance of the $\langle P_2 \rangle$ parameter for the mechanical resistance of the films is further demonstrated by considering the set of S3 films (Figure 8a), for which the addition of both positively and negatively charged spheres leads to a strong decrease $\langle P_2 \rangle$, leading to a drastic drop of the mechanical breaking stress. For the set of S1 films, with positively and negatively charged spheres, the picture is not as clear cut: variation of $\langle P_2 \rangle$ and breaking stress are not as intense (Figure 8b). However, we can distinguish between the effect of positively and negatively charge spheres, the former leading to an increase in the breaking stress, the latter to a decrease of the breaking stress, while all films maintain an intermediate $\langle P_2 \rangle$ value. Thus, alignment of adjacent clay tactoids is of the same order for all systems, but attractive interactions between clays and the added nanospheres may strengthen the contacts between individual clay tactoids, leading to an enhanced mechanical strength of the film on the macroscopic scale. The influence of attractive interactions can also be inferred from the S3 systems (Figure 8a). Indeed, films with positively charged spheres also show higher mechanical strength than films with negatively charged spheres.

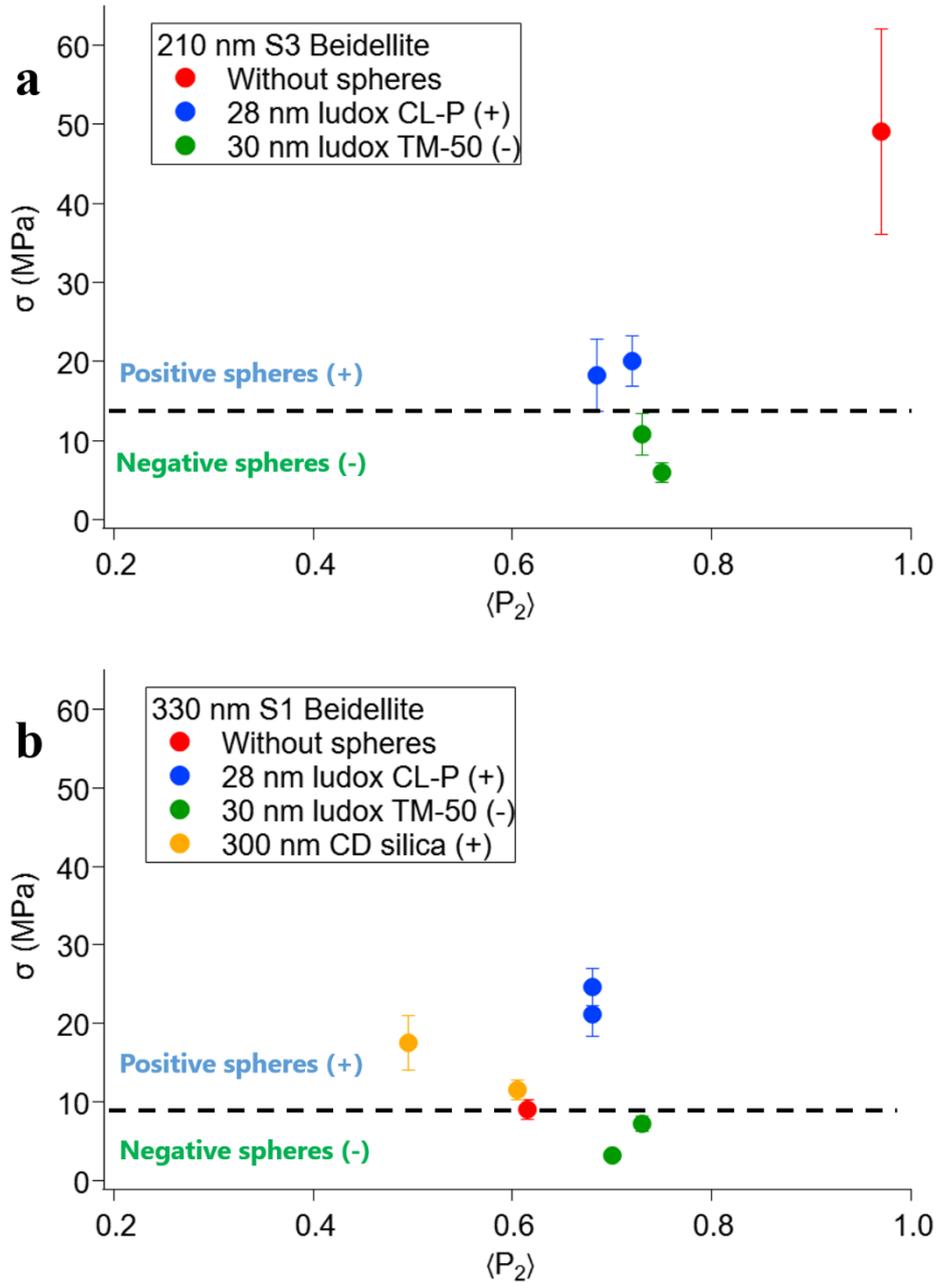


Figure. 8 : Correlating breaking stress measurements, σ , and clay nanoplatelet orientation, as characterised by the order parameter $\langle P_2 \rangle$ determined by SAXS. Mixed sphere/platelet deposits at different R_n ratio for self-standing films form of (a) large (S1) platelets and (b) small (S3) platelets.

4 Conclusion

Clay platelet orientation and mechanical resistance of self-standing films was investigated in the presence of charged spheres of different sizes and surface charge. A SAXS

setup and two methodologies of analysis were developed to quantify the clay platelet order parameter $\langle P_2 \rangle$ inside several series of sphere/platelet films, using the general ODF established by (Dabat et al., 2019). Results between the two methodologies were equivalent.

For films formed of large (S1) clay platelets, sphere addition causes a minor modification of the orientation parameter $\langle P_2 \rangle$. The exception is the addition of a high proportion of large spheres leading to a strong decrease of $\langle P_2 \rangle$, down to 0.2. However, such mixtures can no longer form self-standing films. The situation is very different for small (S3) platelets. The pure (S3) clay system is particularly well-ordered and addition of any type and amount of spheres leads to a significant destructuring of the platelet organisation.

Link between clay platelet orientation at the microscopic scale and macroscopic mechanical resistance was investigated with breaking stress measurements. The well-ordered reference film of pure S3 platelets was by far the strongest film, revealing the importance of degree of orientation for the mechanical properties of the film. Our data suggest that the correlation between orientation and mechanical strength is particularly pronounced in the regime of high order parameter $\langle P_2 \rangle$. Furthermore, the nature of interparticle interactions (attractive/repulsive) has also an effect on the mechanics of the film as, for similar order parameters, clay films containing positive spheres (large and small) exhibit a stronger mechanical resistance than films containing small negative spheres.

This work opens various perspectives about clay materials and their deposits within the ternary diagram: water-clay-silica. An immediate perspective is to investigate clay orientation for platelets with different interlayer counterions as well as under conditions of different relative humidity. The impact of these two parameters on the mechanical resistance was studied by (Carrier et al., 2016) on montmorillonite films. Effect of interlayer cations on self-standing film morphology, flexibility and gas barrier property was also noted by (Nam et al., 2009) for

montmorillonite. These aspects are directly linked to clay swellability. Exploring various film formation methods is another perspective, as there are different methods to produce self-standing films (Zhou et al., 2011). Exploring in detail the relationship between mechanical stress and the order parameter in the high $\langle P_2 \rangle$ range (>0.7) seems particularly relevant, especially in the context of soil crusting. Finally, the validity of the calculation of the order parameter $\langle P_2 \rangle$ should be revisited for the case of concentrated systems. Indeed, this order parameter is usually used for dilute nematic systems at thermodynamic equilibrium. For systems outside thermodynamic equilibrium and with a specific morphology, such as self-standing films, the potential role of the film tortuosity at larger scales for the determination of the order parameter needs to be evaluated.

Credit author statement

SV, LM and NM wrote the manuscript and conducted the investigation. SV, PL, LM, TB and NM performed experimental work. SV, PL, LM and NM jointly contributed to the design of the work. PL, LM, PR, OE, TC and NM supervised the work. All the authors contributed to the manuscript revision and have approved the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The results presented here are part of the PhD thesis of SV funded by the CNRS 80prime program. This research is also part of the Research Joint Laboratory CARMEN (Characterization of Materials for new Energy) between IFPEN, CNRS, University of Strasbourg, ENS Lyon, University of Lyon and Sorbonne University, Paris. The authors acknowledge the SOLEIL synchrotron for awarding the beam time on beamline SWING through the BAG scheme No. 20201118. The authors are grateful to Sirine El Mousli for the TEM images, Matthieu Vandamme for the tensile strength setup and discussions about mechanical characterization, José Gomes and Frédéric Gélébart for the rotating device and the tools to prepare self-standing films. The authors would also like to thank Eric Ferrage for helpful discussions about clay orientation and order parameter calculation.

Supplementary data

Figure S1 reports the evolution of the zeta potential in function of pH for the silica spheres.

Figure S2 displays the self-standing films and the rotating device.

Figure S3 displays the tensile strength setup and the self-standing film under stress.

Figure S4 reports the methodology to calculate the order parameter for deposits on mylar.

Figure S5 displays self-standing films with brittle structure that were not mechanically characterized.

Table S6 summarizes the number of trials for the different samples characterized with the tensile strength setup.

Figure S7 displays the 001 stacking peak of S1 beidellite and S3 beidellite films without spheres and the width value of the 001 peak for both films.

References

- Attou, F., Bruand, A., Le Bissonnais, Y., 1998. Effect of clay content and silt—clay fabric on stability of artificial aggregates. *European Journal of Soil Science* 49, 569–577. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4940569.x>
- Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C., 2015. Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter* 11, 222–236. <https://doi.org/10.1039/C4SM01717J>
- Bruand, A., Prost, R., 1988. Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon. *Agronomie* 8, 15–22. <https://doi.org/10.1051/agro:19880102>
- Bruand, A., Prost, R., 1987. Effect of water content on the fabric of a soil material: an experimental approach. *Journal of Soil Science* 38, 461–472. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1987.tb02281.x>
- Bruand, A., Tessier, D., Baize, D., 1988. Contribution à l'étude des propriétés de rétention en eau des sols argileux: importance de la prise en compte de l'organisation de la phase argileuse. 7.
- Carrier, B., Vandamme, M., Pellenq, R.J.-M., Bornert, M., Ferrage, E., Hubert, F., Van Damme, H., 2016. Effect of Water on Elastic and Creep Properties of Self-Standing Clay Films. *Langmuir* 32, 1370–1379. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03431>
- Dabat, T., Hubert, F., Paineau, E., Launois, P., Laforest, C., Grégoire, B., Dazas, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E., 2019. A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nat Commun* 10, 5456. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0>
- Dabat, T., Porion, P., Hubert, F., Paineau, E., Dazas, B., Grégoire, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E., 2020. Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. *Applied Clay Science* 184, 105354. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105354>
- Doshi, N., Cinacchi, G., van Duijneveldt, J.S., Cosgrove, T., Prescott, S.W., Grillo, I., Phipps, J., Gittins, D.I., 2011. Structure of colloidal sphere–plate mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 194109. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/19/194109>
- Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Delville, A., Michot, L.J., Levitz, P., 2015. Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. *Phys. Rev. E* 91, 062210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.062210>
- Fiès, J.C., Stengel, P., 1984. Relations entre la constitution granulométrique et minéralogique et les caractéristiques de l'espace poral des sols 10.
- Geoffroy, V., Dazas, B., Ferrage, E., Tertre, E., Boissard, C., Berenguer, F., Michot, L.J., van Oort, F., Hubert, F., 2022. Soil crusting: new insight from synchrotron 2D- μ XRD mapping of clay-particle orientation and mineralogy ». *Geoderma* 2022.
- Handbook of clay science. Vol. 5A: Fundamentals, 2013. , *Developments in clay science*. Elsevier, Amsterdam Boston, Mass.

- Hermans, P.H., Platzek, P., 1939. Das Lichtbrechungsvermögen der Cellulose in Funktion des Quellungsgrades. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 58, 1001–1007. <https://doi.org/10.1002/recl.19390581112>
- Hilhorst, J., Meester, V., Groeneveld, E., Dhont, J.K.G., Lekkerkerker, H.N.W., 2014. Structure and Rheology of Mixed Suspensions of Montmorillonite and Silica Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 118, 11816–11825. <https://doi.org/10.1021/jp504217m>
- Hubert, F., Bihannic, I., Prêt, D., Tertre, E., Nauleau, B., Pelletier, M., Demé, B., Ferrage, E., 2013. Investigating the Anisotropic Features of Particle Orientation in Synthetic Swelling Clay Porous Media. *Clays and Clay Minerals* 61, 397–415. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610501>
- Landman, J., Paineau, E., Davidson, P., Bihannic, I., Michot, L.J., Philippe, A.-M., Petukhov, A.V., Lekkerkerker, H.N.W., 2014. Effects of Added Silica Nanoparticles on the Nematic Liquid Crystal Phase Formation in Beidellite Suspensions. *J. Phys. Chem. B* 118, 4913–4919. <https://doi.org/10.1021/jp500036v>
- Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P., 2004. Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy. *Langmuir* 20, 10829–10837. <https://doi.org/10.1021/la0489108>
- Nam, H.-J., Ebina, T., Mizukami, F., 2009. Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 346, 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.009>
- Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impérator-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F., Michot, L.J., 2009. Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay. *J. Phys. Chem. B* 113, 15858–15869. <https://doi.org/10.1021/jp908326y>
- Paineau, E., Bihannic, I., Baravian, C., Philippe, A.-M., Davidson, P., Levitz, P., Funari, S.S., Rochas, C., Michot, L.J., 2011. Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions. *Langmuir* 27, 5562–5573. <https://doi.org/10.1021/la2001255>
- Rozenbaum, O., Bruand, A., Le Trong, E., 2012. Soil porosity resulting from the assemblage of silt grains with a clay phase: New perspectives related to utilization of X-ray synchrotron computed microtomography. *Comptes Rendus Geoscience* 344, 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.09.004>
- Soil Survey Staff. 1999. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd edition. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436., 1999.
- Stoops, G., Jongerius, A., 1975. Proposal for a micromorphological classification of soil materials. I. A classification of the related distributions of fine and coarse particles. *Geoderma* 13, 189–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(75\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(75)90017-8)
- Zhou, C.-H., Shen, Z.-F., Liu, L.-H., Liu, S.-M., 2011. Preparation and functionality of clay-containing films. *J. Mater. Chem.* 21, 15132. <https://doi.org/10.1039/c1jm11479d>

**Clay platelet orientation inside self-standing clay films: effect of
silica nanospheres and link with macroscopic mechanical
resistance**

Sivagen Vydelingum^{a, b, c}, Pierre Levitz^a, Laurent J. Michot^a, Thomas Bizien^d,
Pierre Rabu^b, Ovidiu Ersen^b, Thibaud Chevalier^c and Natalie Malikova^a

^aPHENIX Laboratory, UMR 8234 CNRS, Sorbonne University, 75005, Paris, France

^bIPCMS Laboratory, UMR 7504 CNRS, University of Strasbourg, 67200, Strasbourg, France

^cIFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852, Rueil-Malmaison, France

^dSynchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, 91190, Saint-Aubin, France

Corresponding author(s) :

sivagen.vydelingum@sorbonne-universite.fr; natalie.malikova@sorbonne-universite.fr

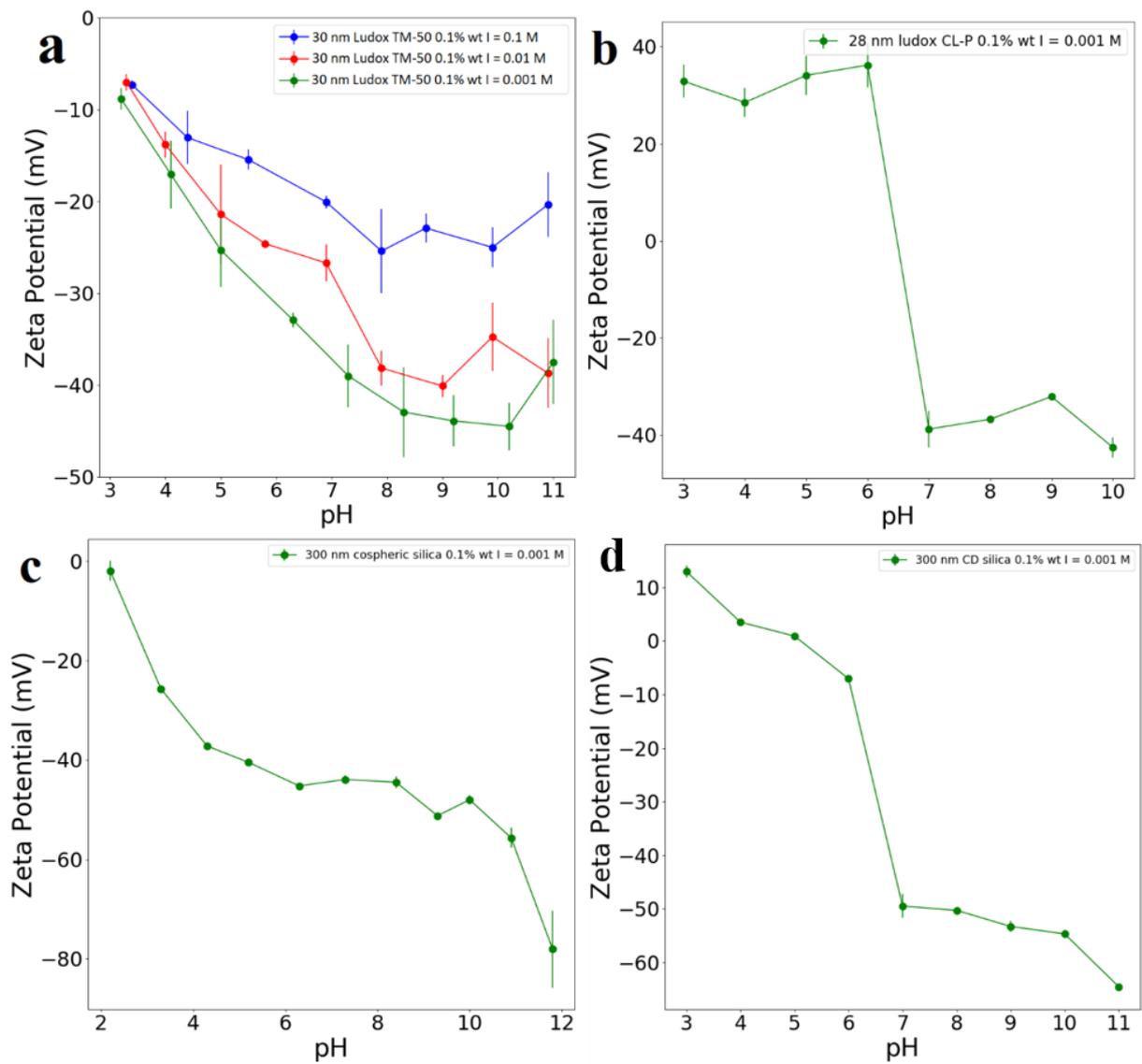


Figure. S1 : Evolution with pH of the zeta potential of silica spheres in deionized water. Solid concentration 0.1 % wt. (a) Ludox TM-50 (b) Ludox CL-P (c) Cospheric silica. (d) CD silica.

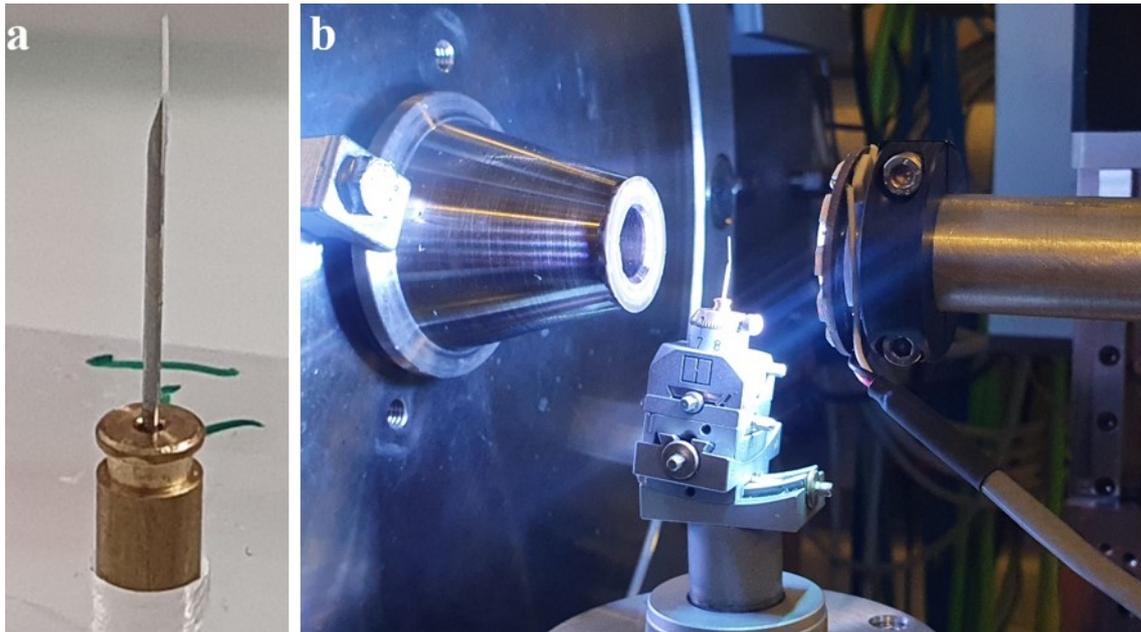


Figure. S2 : Illustration procedure for SAXS measurements. (a) Self-standing film of few tenths of microns cut into rectangular slate and stuck to a needle's top. (b) Setup with goniometer head for SAXS measurements at different rotation angles of the films.



Figure. S3 : Tensile strength experiments. (a) Setup used to estimate the breaking stress of self-standing. (b) Positioning of films on the setup. (c) Films after breakup.

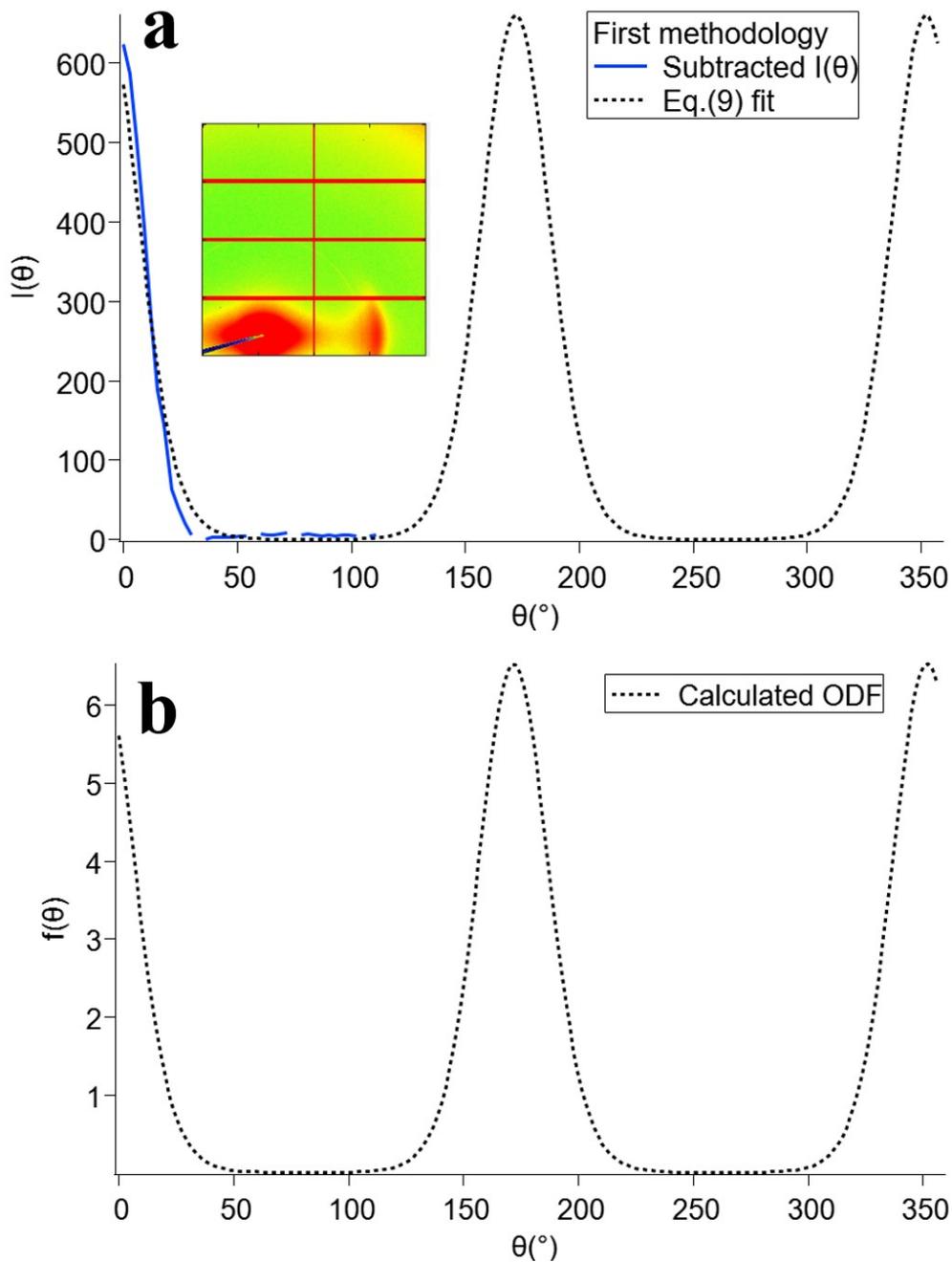


Figure. S4 : SAXS measurements for deposits on mylar and methodology. (a) 2D SAXS pattern: the entire angular range (0° - 360°) was not available for this detector position. Subtracted intensity modulation $I(\theta)$ obtained by the first methodology had many missing points. Thereby, it was fitted by eq.(9) to get the full $I(\theta)$ angle range. (b) Fitted $I(\theta)$ allowed deriving ODF $f(\theta)$ from eq.(7) and estimating $\langle P_2 \rangle$ according to eq.(8).



Figure. S5 : Deposited self-supported films prepared for tensile strength measurements. Numerous deposits had a broken structure after drying at room temperature.

Tableau. S6 : Number of trials for the different samples in tensile strength measurements at similar temperature and relative humidity with R_n the number ratio of sphere/platelet.

Sample	Number of trials
T1 beidellite	10
T1 beidellite + ludox CL-P $R_n = 0.333$	7
T1 beidellite + ludox CL-P $R_n = 1.000$	6
T1 beidellite + ludox CL-P $R_n = 3.000$	0
T1 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 0.333$	7
T1 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 1.000$	5
T1 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 3.000$	0
T1 beidellite + CD silica $R_n = 0.002$	4
T1 beidellite + CD silica $R_n = 0.005$	3
T1 beidellite + CD silica $R_n = 0.016$	0
T1 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.002$	8
T1 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.005$	6
T1 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.016$	6
T3 beidellite	8
T3 beidellite + ludox CL-P $R_n = 0.333$	5
T3 beidellite + ludox CL-P $R_n = 1.000$	5
T3 beidellite + ludox CL-P $R_n = 3.000$	0
T3 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 0.333$	4
T3 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 1.000$	7
T3 beidellite + ludox TM-50 $R_n = 3.000$	0
T3 beidellite + CD silica $R_n = 0.002$	0
T3 beidellite + CD silica $R_n = 0.005$	0
T3 beidellite + CD silica $R_n = 0.016$	0
T3 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.002$	5
T3 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.005$	5
T3 beidellite + cospheric silica $R_n = 0.016$	0

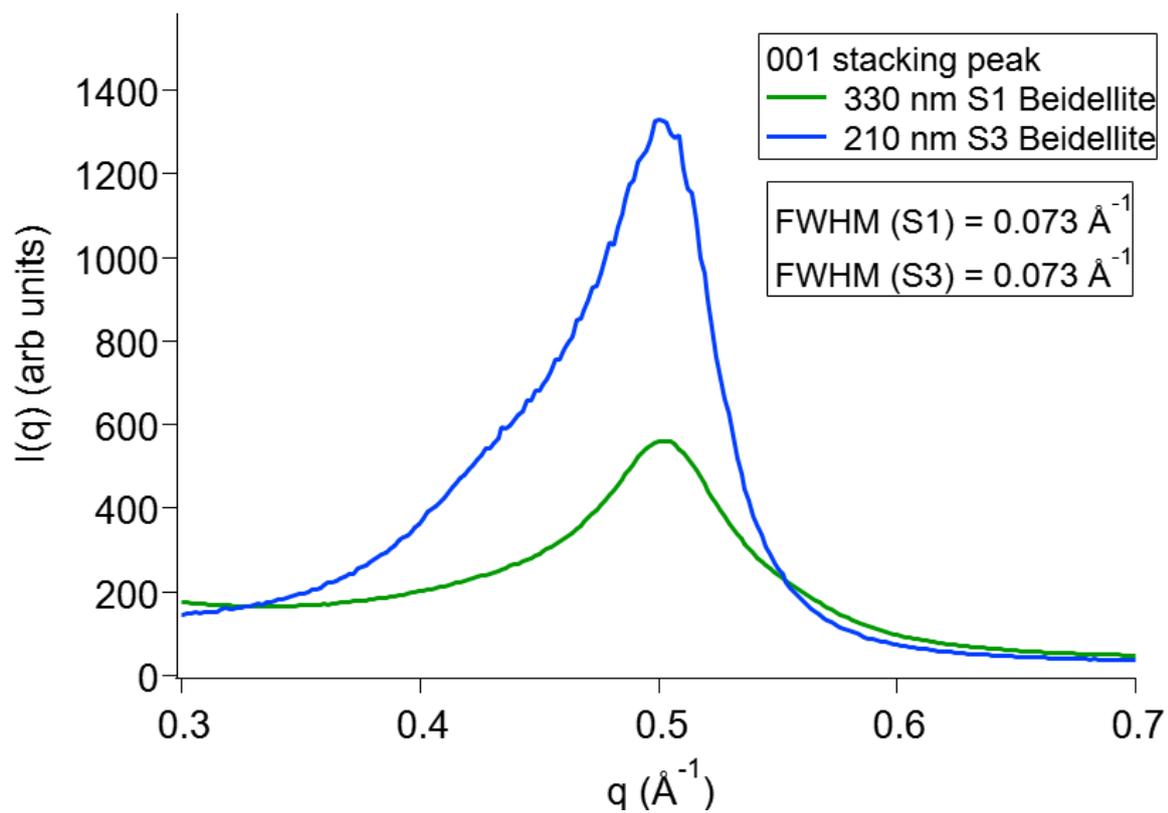


Figure. S7 : 001 stacking peak of S1 and S3 beidellite films without spheres. The full width half maximum (FWHM) is equal for the two films of different platelets sizes.

L'orientation des feuillets a été étudiée à l'échelle de la distance basale d'empilement des feuillets. Il est aussi intéressant de caractériser l'orientation des argiles dans la structure des films autoportés à plus grande échelle. Cela permet de voir si l'orientation à plus grande échelle est différente de l'orientation à l'échelle de la distance basale entre feuillets ou si elle évolue de la même façon. Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ a été calculé à la valeur $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-9**) qui correspond au pic de corrélation des petites sphères (+) avec les feuillets (caractérisé par la méthode de soustraction des secteurs) et à la valeur $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ qui est proche du pic de corrélation des grosses sphères (+) avec les feuillets (**Figure.IV-11**) (obtenu par la méthode de soustraction des secteurs). Les résultats d'orientation à ces deux échelles sont présentés dans les **Annexes.IV-7 et IV-8**.

2 Simulation et diffusion de rayons X

2.1 Corrélations croisées structurales : modèle de simulation

Dans le but de comprendre les interactions croisées sphère-feuillet, et de les caractériser sans la contribution feuillet-feuillet présente dans l'analyse expérimentale, une étude approfondie a été faite en utilisant un modèle de simulation avec des hypothèses simplificatrices pour caractériser les interactions croisées sphère-feuillet. Ce modèle a été inspiré par les observations en imagerie TEM des dépôts de feuillets de beidellite et sphères de silice. Dans ces observations, les sphères positives ont été observées sur la surface des feuillets ainsi que sur leurs bords, alors que les sphères négatives ont été observées très majoritairement sur les bords des feuillets (**Figure III-1 ; Figure III-2**). Le **Tableau.III-2** du **chapitre III** présente le pourcentage de sphères positives et négatives placées sur la surface basale et sur les bords des feuillets. Le modèle de simulation a été utilisé pour étudier seulement les corrélations croisées des feuillets avec des petites sphères positives ou négatives.

2.2 Méthodologie du modèle de simulation

Le modèle de feuillets d'argiles utilisé ici avait été initialement développé pour comprendre la structure d'agrégats d'argile floculés par différents cations inorganiques. L'arrangement en paquet des feuillets d'argile peut être modifié et sur chacun des arrangements envisagés, on rajoute des sphères sur la surface et sur les bords des agrégats.

Les interactions entre les objets sont explicitées par un modèle d'interactions de cœur dur entre les différentes particules du système. Dans le cadre de ce modèle, aucun objet ne se recouvre (sphères ou feuillets d'argile) et pour des sphères de diamètre d le potentiel d'interaction entre deux sphères séparées d'une distance r est :

$$v(r) = \infty, \quad r < d + \frac{\varepsilon}{2} \quad (\text{IV} - 12)$$

$$v(r) = 0, \quad r > d + \frac{\varepsilon}{2} \quad (\text{IV} - 13)$$

La valeur ε est choisie à 0.3 nm soit l'épaisseur d'une couche de molécules d'eau.

2.2.1 Construction de l'agrégat de disques d'argile

Dans le modèle, les feuillets d'argile sont assimilés à des disques monodisperses. L'orientation d'un disque est définie par son directeur normal à la surface du disque \vec{n} qui est associé aux angles (θ, φ) ([Figure.IV-13](#)) la statistique définissant l'orientation du disque est définie en toute généralité par l'équation :

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Psi_1(\theta)\Psi_2(\varphi) \quad (\text{IV} - 14)$$

Avec $\Psi_1(\theta)$ la fonction d'orientation de distribution décrivant l'orientation selon l'angle θ et $\Psi_2(\varphi)$ celle décrivant l'orientation selon l'angle φ . Cette dernière a été ici choisie constante entre 0 et 2π , en assumant que la situation est comparable au cas d'un nématique uniaxe. Cette hypothèse pourra dans le futur être levée afin d'étudier d'autres types d'organisations angulaires plus complexes. Le modèle de l'ODF choisie pour décrire la fonctionnelle $\Psi_1(\theta)$ est celui de Maier Saupe qui est défini par :

$$\Psi_1(\theta) = k(m)e^{m \cos^2 \theta} \quad (\text{IV} - 15)$$

Avec k la constante satisfaisant la normalisation de l'ODF et m un multiplicateur de Lagrange qui permet de fixer la valeur du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. Ce choix n'est peut-être pas

optimal comparé au modèle de Dabat et al⁶. Cependant, il répond aussi à une maximisation de l'entropie orientationnelle (et une minimisation de l'énergie libre dans le cadre de la théorie de Maier Saupe- voir **chapitre I**).

Les disques orientés forment un agrégat avec du désordre latéral. La distribution d'écartement entre deux disques successifs de l'agrégat, notée $f(z)$, est générée à partir d'une densité de probabilité de type gaussien. $f(z)$ s'écrit dans le repère local de l'agrégat d'argile, comme :

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z - d_{001})^2}{2var^2}\right) \quad (\text{IV} - 16)$$

2.2.2 Paramètres contrôlés

Dans les simulations, les paramètres suivants sont contrôlés : la taille des disques, le diamètre des sphères, le nombre de disques, le nombre de sphères, la distance basale entre disques, l'orientation d'un disque et la distance entre les sphères et les disques.

La taille des disques a été choisie pour correspondre aux tailles moyennes des feuilletts de T1 beidellite et T3 beidellite c'est-à-dire 330 nm et 200 nm. Le paramètre m permet de fixer la valeur du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ qui décrit l'orientation des disques de l'agrégat. Le paramètre a été fixé à $m = 5$, ce qui correspond à un paramètre d'ordre théorique $\langle P_2 \rangle = 0.64$. Cette valeur a été utilisée pour les simulations avec des disques de 330 nm correspondant aux feuilletts de T1 beidellite. Pour les simulations avec des disques de 200 nm, le paramètre a été fixé à $m = 5.5$ ce qui correspond à un paramètre d'ordre théorique $\langle P_2 \rangle = 0.68$. Ces deux valeurs du paramètre m et leur paramètre d'ordre théorique $\langle P_2 \rangle$ correspondant ont été choisies en fonction des résultats obtenus dans l'analyse expérimentale par WAXS des paramètres d'ordre à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (voir **1.7.4**). La distance basale d_{001} entre disques a été fixée à une distance de 12.56 \AA qui correspond à un pic d_{001} à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ en lien avec les résultats des expériences SAXS/WAXS (**Tableau.IV-1**). Ces différents paramètres permettent de former l'agrégat de disques. Nous allons maintenant discuter des paramètres liés aux sphères et leur placement sur l'agrégat de disques.

Les diamètres des sphères en simulation ont été choisis pour correspondre aux diamètres des petites sphères (+) et (-) des expériences c'est-à-dire : 28 nm et 30 nm. Le nombre de disques formant l'agrégat et le nombre de sphères placés sur l'agrégat ont été choisis en fonction des

ratios R_n expérimentaux. Les sphères considérées positives sont distribuées sur la surface et les bords de l'agrégat formé par les disques (**Figure.IV-17a**). Les sphères négatives sont seulement distribuées sur les bords de l'agrégat de disques (**Figure.IV-17b**). De plus, toutes les sphères sont placées à une distance de 3 Å des bords et des surfaces basales des disques de l'agrégat, ce qui correspond à une couche d'eau entre les sphères et les feuilletts.

Les sphères sont placées une par une sur l'agrégat de disque de manière aléatoire. Les sphères ne sont pas placées aux contacts entre elles. Dans le cas des sphères négatives de 30 nm de diamètre, il existe un nombre maximum de sphères qui peuvent être placées sur les bords de l'agrégat. Il dépend des nombres de sphères et de disques initialement choisis dans la simulation. Lorsque le nombre de sphères est supérieur au nombre de disques, il est difficile de placer l'ensemble des sphères sur les bords de l'agrégat. Pour prendre en compte cette limitation, un nombre d'itérations maximum a été défini pour essayer de placer une sphère sur les bords de l'agrégat à différents endroits. Lorsque la centième itération est atteinte, la configuration est rejetée et la simulation s'arrête. Lors des simulations, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats pour les modèles contenant des sphères négatives au ratio expérimental $R_n = 3$.

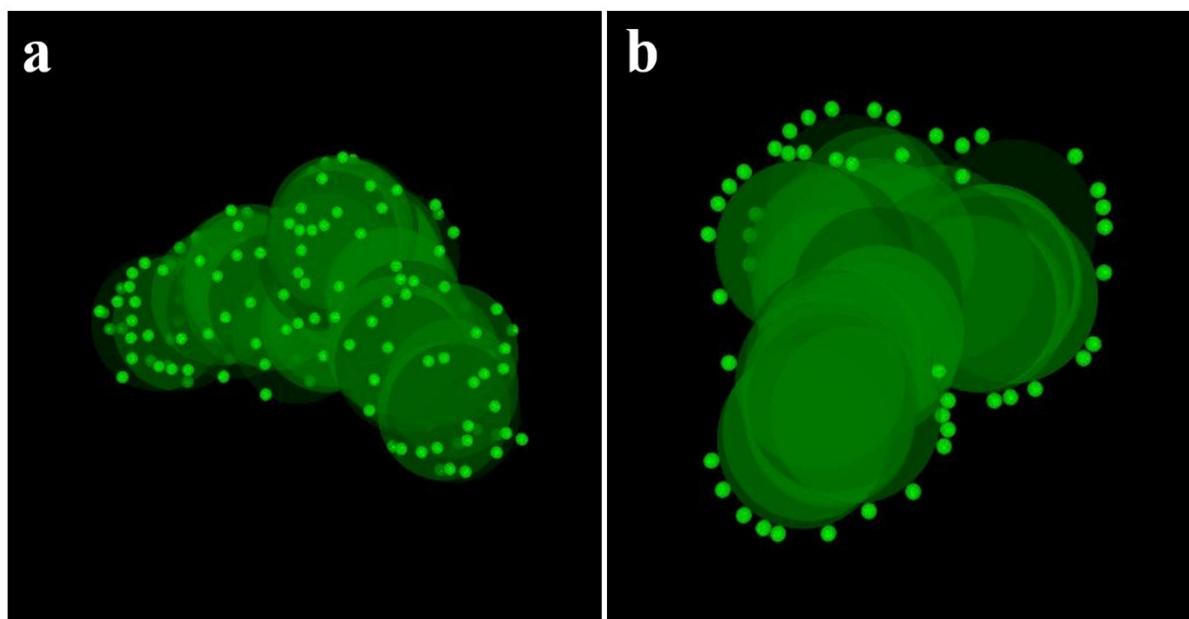


Figure.IV-17 : Observation des agrégats (disques + sphères) développés en simulation. (a) Agrégat de disques de 200 nm avec des petites sphères (+) placés sur les bords et la surface de l'agrégat. (b) Agrégat de disque de 330 nm avec des petites sphères (-) placés sur les bords de l'agrégat.

2.2.3 Méthodologie de caractérisation

Le calcul des spectres d'intensités $I(q)$ s'effectue dans le repère du laboratoire (q_x, q_y, q_z) , l'échelle d'observation dans l'espace réciproque varie de $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ à $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. L'ensemble des calculs de diffusion aux petits angles sont faits en prenant en compte analytiquement les amplitudes complexes de diffusion $A(q)$ de chaque feuillet et de chaque sphère en fonction de q_x, q_y, q_z et de l'orientation de l'agrégat. L'amplitude complexe de l'ensemble des sphères/disques est donnée dans l'espace 3D de manière générale par l'équation suivante :

$$A(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{iqr} dr \quad (\text{IV} - 17)$$

Avec $\Delta\rho(r)$ le contraste de densité électronique qui définit le nombre d'électrons par unité de volume V . Les amplitudes complexes permettent de calculer la contribution en intensité soit des sphères soit de l'agrégat de disques associée aux corrélations disque-disque ou sphère-sphère telle que :

$$I(q) = |A(q)|^2 = A(q)A^*(q) \quad (\text{IV} - 18)$$

La sommation de tous ces termes dans le plan complexe permet à partir de son module au carré, d'obtenir la contribution totale en intensité $I_{tot}(q)$ tel que :

$$I_{tot}(q) = I_c(q) + I_s(q) + I_{s-c}(q) = |A_c(q)|^2 + |A_s(q)|^2 + I_{s-c}(q) \quad (\text{IV} - 19)$$

Avec $I_c(q)$ l'intensité des disques, $I_s(q)$ l'intensité des sphères, $I_{s-c}(q)$ l'intensité des corrélations sphère-disque, $A_c(q)$ l'amplitude liée aux disques et $A_s(q)$ l'amplitude liée aux sphères. Le calcul des termes croisés donne accès au couplage géométrique sphère-disque. L'intensité des corrélations sphère-disque peut être définie par l'équation suivante :

$$I_{s-c}(q) = A_c(q)A_s^*(q) + A_c^*(q)A_s(q) \quad (\text{IV} - 20)$$

L'équation (IV-20) montre que l'intensité croisée réelle $I_{s-c}(q)$ peut prendre des valeurs positives ou négatives. Les courbes représentant les corrélations croisées seront présentées avec un axe des ordonnées nommé « amplitude » par la suite pour différencier l'amplitude croisée négative de l'intensité des disques, des sphères et de la contribution totale. Les calculs ont été moyennés sur plusieurs centaines de configurations pour obtenir les différentes contributions en intensités ainsi que l'intensité totale.

Les deux axes optiques d'observations de l'agrégat ont été définis dans le repère du laboratoire permettant une observation sur la « tranche » et sur la « face » de l'agrégat (**Figure.IV-18**). L'axe optique q_z permet l'observation sur la « tranche » de l'agrégat. Dans ce cas, deux secteurs d'intégrations sont définis pour remonter à $I(q)$: un secteur horizontal sur l'axe q_z à 0° avec une ouverture angulaire de $\pm 30^\circ$ et un secteur vertical sur l'axe q_y à 90° avec une ouverture angulaire de $\pm 30^\circ$ (**Figure.IV-18a**). Ces secteurs sont similaires à ceux utilisés dans les expériences SAXS/WAXS. L'axe q_x permet une observation sur la « face » de l'agrégat, les secteurs d'intégrations définis sont : le secteur horizontal sur l'axe q_x à 0° avec une ouverture angulaire de $\pm 30^\circ$ et le secteur vertical sur l'axe q_y à 90° avec une ouverture angulaire de $\pm 30^\circ$ (**Figure.IV-18b**). Les profils azimuthaux sont calculés à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ sur les deux axes optiques d'observation de l'agrégat.

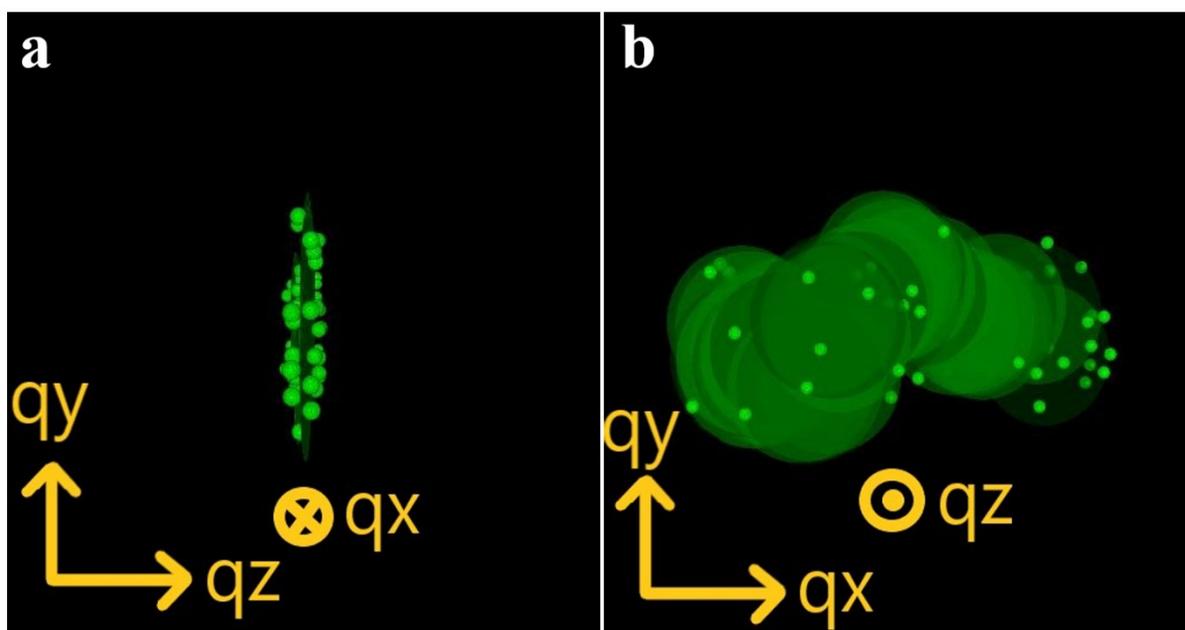


Figure.IV-18 : Observation de l'agrégat selon les deux axes optiques. (a) Axe optique q_x , observation de l'agrégat sur la « tranche ». (b) Axe optique q_z , observation de l'agrégat sur la « face ».

Les **Figures IV-19 et IV-20** présentent les contributions en intensité des disques, des sphères, des corrélations croisées et de la contribution totale pour un modèle comprenant 50 disques de 330 nm et 150 sphères positives de 28 nm de diamètre. Les résultats ont été obtenus pour des observations sur la « tranche » (**Figure.IV-19a et IV-19b**) et sur la « face » (**Figure.IV-20c et IV-20d**) pour les deux secteurs d'intégrations. Le signal d'intensité des corrélations croisées n'est pas représenté en échelle logarithmique du fait de sa contribution

négative en amplitude, seul l'axe des q est représenté en échelle logarithmique pour faciliter la lecture des courbes.

La contribution des sphères domine dans l'intensité totale des secteurs verticaux de l'observation de « tranche » et de « face », ce qui est visible par les oscillations du facteur de forme des sphères, c'est aussi le cas pour le secteur horizontal dans l'observation de « face » (**Figure.IV-19a ; Figure.IV-20a et IV-20b**). Les corrélations croisées ont seulement une contribution négative en intensité dans le secteur horizontal de l'observation sur la « tranche » (**Figure.IV-19b**), elles sont nulles dans les autres courbes. L'intensité des corrélations croisées possède un minimum à $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$. C'est aussi dans cette configuration que le pic d_{001} placé à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ est le moins bruité et a une plus grande valeur d'intensité contrairement aux autres configurations. C'est aussi dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal que le pic d_{001} est apparent dans l'analyse expérimentale en WAXS. L'apparition de ce résiduel du pic d_{001} dans les autres configurations est lié à la valeur du paramètre m de l'équation (IV-15). Lorsque m est inférieur à 6 le résiduel de ce pic apparaît à cause des configurations désorientées des empilements de disques. Au-delà de $m = 7$, le résiduel du pic n'est plus visible. L'**Annexe.IV-9** montre l'évolution du résiduel du pic d_{001} dans l'observation sur la « face » secteur horizontal pour $m = 5, 6.5, 8$ et 15. Les oscillations observées à $q \leq 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ sur les **Figures.IV-19a, IV-20a et IV-20b** dans les courbes des argiles pourraient être interprétées comme une signature des corrélations centre à centre des disques d'argile résultant de la construction des agrégats d'argile dans lesquels on impose des translations entre disques adjacents. Pour tester cette interprétation, il serait nécessaire de modifier la fonctionnelle de distribution des disques les uns par rapport aux autres. Dans la suite, l'évolution de l'intensité des corrélations croisées sera étudiée dans le secteur horizontal de l'observation sur la « tranche ».

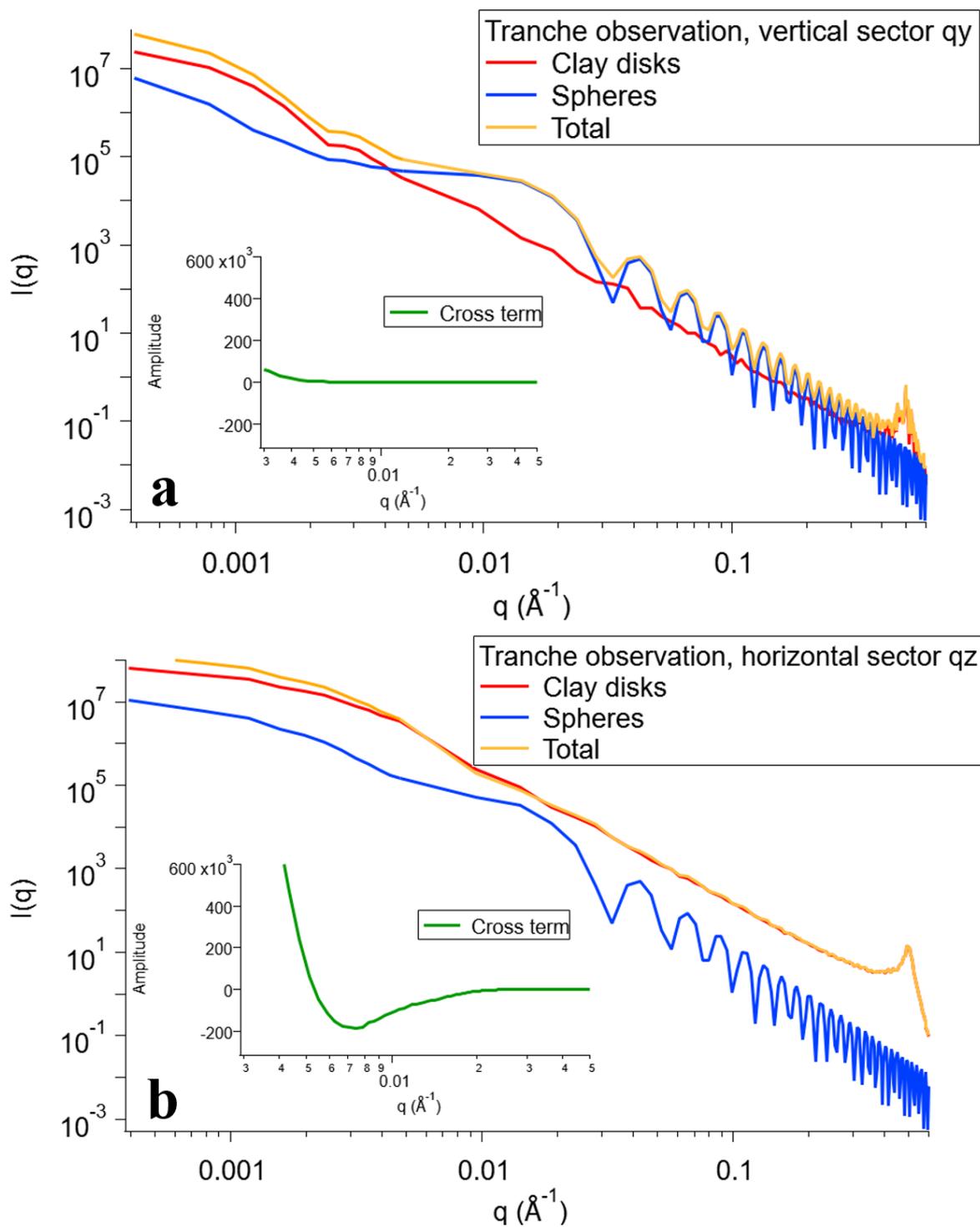


Figure.IV-19 : Spectres d'intensités $I(q)$ des différentes contributions pour l'observation sur la « tranche » : disque-disque, sphère-sphère et contribution totale. Modèle : disques de 330 nm ($N=50$) et petites sphères (+) ($N = 150$). Les amplitudes des corrélations sphère-feuille ne sont pas observées en échelle logarithmique car elles possèdent des valeurs négatives. (a) Observation « tranche », secteur vertical. (b) Observation « tranche », secteur horizontal.

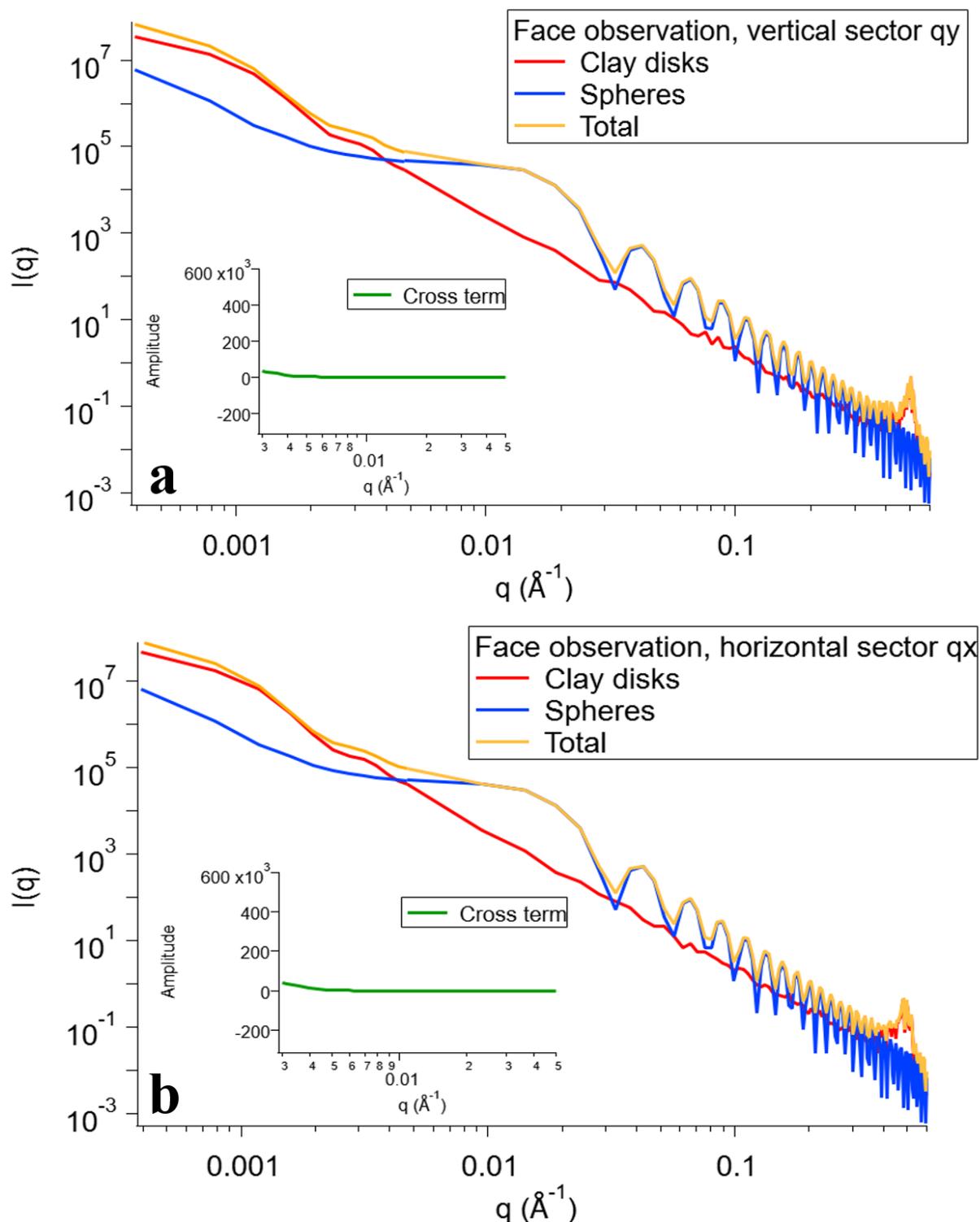


Figure.IV-20 : Spectres d'intensités $I(q)$ des différentes contributions pour l'observation sur la « face » : disque-disque, sphère-sphère et contribution totale. Modèle : disques de 330 nm ($N=50$) et petites sphères (+) ($N = 150$). Les amplitudes des corrélations sphère-feuillet ne sont pas observées en échelle logarithmique car elles possèdent des valeurs négatives. (a) Observation « face », secteur vertical. (b) Observation « face », secteur horizontal.

2.3 Paramètre d'ordre des différentes contributions

Le paramètre d'ordre des disques formant l'agrégat est fixé à partir du paramètre m de l'équation (IV-15) (voir 2.2.2). À partir de la méthodologie expérimentale de caractérisation, les profils azimutaux des différentes contributions (disques, sphères, sphère-feuillet, totale) sont extraits à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ dans l'observation sur la « tranche » (Figure.IV-18a). Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ des différentes contributions sont ensuite calculés à partir des profils azimutaux extraits (Figure.IV-21).

La Figure.IV-21 représente les profils azimutaux $I(\theta)$ des différentes contributions pour une simulation avec des disques de 330 nm ($N=50$) et des petites sphères (+) ($N=150$). Les sphères et les corrélations sphère-feuillet ont un profil azimutal nul, ce qui correspond à une contribution en intensité isotrope (Figure.IV-21b et IV-21c). L'intensité totale est donnée par le profil azimutal des disques (Figure.IV-21a et IV-21d). Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ des disques et de la contribution totale calculés à partir des profils azimutaux de la Figure.IV-21 sont équivalents tels que $\langle P_2 \rangle = 0.61$.

Le profil azimutal de la contribution totale (Figure.IV-21d) ne présente pas de plateau isotrope en intensité contrairement à ce qui a été observé dans les résultats expérimentaux entre 60° - 120° et 240° - 300° . Cette observation laisse ouverte la discussion sur l'origine de ce plateau isotrope qui a été attribuée à la contribution des sphères dans le cadre des expériences de diffusion de rayons X, mais qui n'est pas observée dans les simulations.

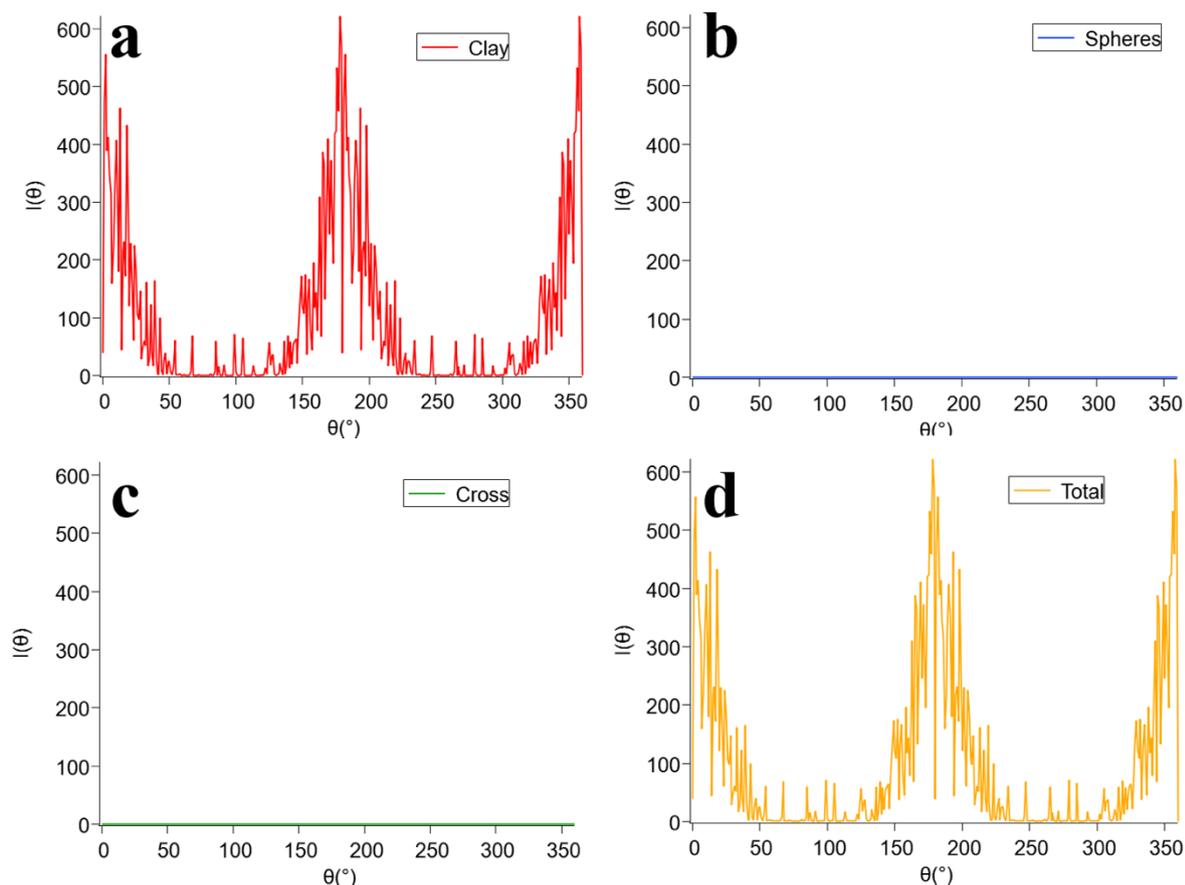


Figure.IV-21 : Profils azimutaux $I(\theta)$ des différentes contributions. Modèle : disques de 330 nm ($N=50$) et petites sphères (+) ($N=150$). (a) Profil azimutal de la contribution des disques. (b) Profil azimutal de la contribution des sphères. (c) Profil azimutal des corrélations sphère-feuillet. (d) Profil azimutal de la contribution totale.

2.4 Corrélations structurales sphère-disque

2.4.1 Corrélations structurales sphère-disque pures

Le modèle numérique développé permet d'observer directement la contribution en intensité des corrélations croisées sphère-feuillet. Les [Figures IV-22 et IV-23](#) montrent l'amplitude des corrélations croisées sphère-feuillet pour le secteur horizontal dans l'observation sur la « tranche ». L'axe des abscisses est tracé en échelle logarithmique pour faciliter la lecture des valeurs de q correspondantes sur l'axe. Les amplitudes présentent un minimum dont la valeur négative est de $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance réelle $d = 898 \text{ \AA}$ pour les simulations avec des disques de 330 nm ([Figure.IV-22a et IV-23a](#)). Dans le

cas des simulations avec des disques de 200 nm , ce minima se décale vers $q \approx 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance réelle $d = 785 \text{ \AA}$ (**Figure.IV-22b et IV-23b**). Le pic a un minimum en amplitude mieux défini pour les simulations avec disques de 330 nm qu'avec les disques de 200 nm mais aussi à un ratio en sphères élevé pour les disques de 330 nm et 200 nm (**Figure.IV-22a et IV-22b**).

Les simulations avec des sphères négatives et disques de 200 nm et 300 nm possèdent un minimum d'amplitude aux positions respectives de $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ et $q \approx 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-23a et IV-23b**). Les positions des minima sont similaires pour les simulations avec sphères positives et sphères négatives. Cependant l'amplitude des minima avec sphères négatives est plus grande d'un facteur environ égal à 2.5 par rapport aux sphères positives pour les disques de 330 nm (**Figure.IV-22a et IV-23a**) et d'un facteur 5 pour les disques de 200 nm (**Figure.IV-22b et IV-23b**). Les simulations avec les disques de 200 nm ont un minima plus grand d'un facteur 2 à 3 par rapport aux simulations avec les disques de 330 nm pour les sphères positives (**Figure.IV-22a et IV-22b**) et négatives (**Figure.IV-23a et IV-23b**).

Il est à noter que la valeur du pic des corrélation croisées pures ne se situe pas à la même position que le pic de corrélation observé dans les courbes soustraites $I(q)_{sub}$ des expériences de diffusion de rayons X (voir **1.6.2** et **1.6.3**). Il est donc nécessaire de comparer les résultats de simulations et les résultats expérimentaux en utilisant la méthodologie de soustraction de secteurs pour voir si ce pic apparaît dans les courbes $I(q)$ soustraites des simulations.

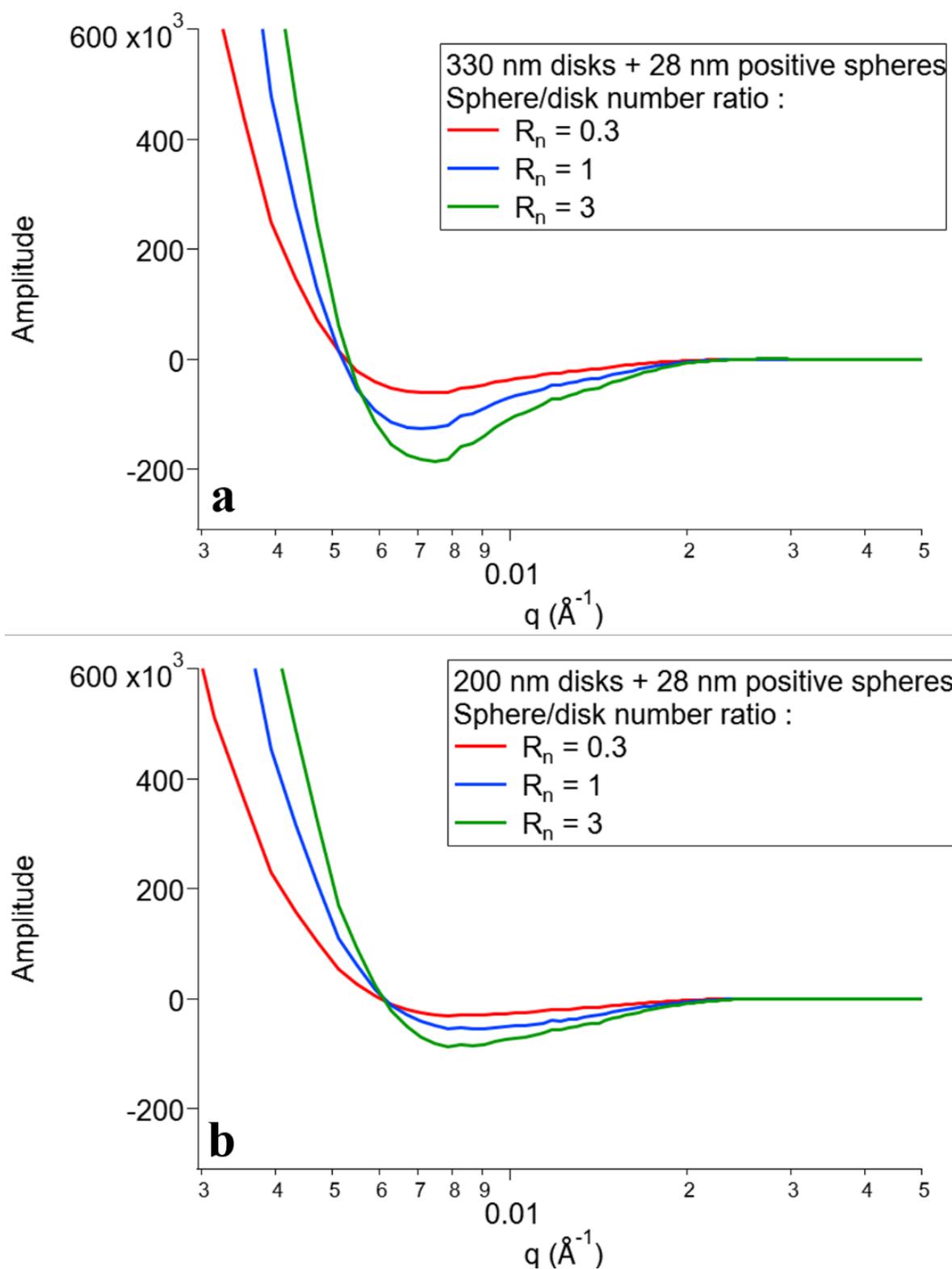


Figure.IV-22 : Intensités $I(q)$ des corrélations croisées sphère-disque dans l'observation sur la « tranche » secteur horizontal. (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque.

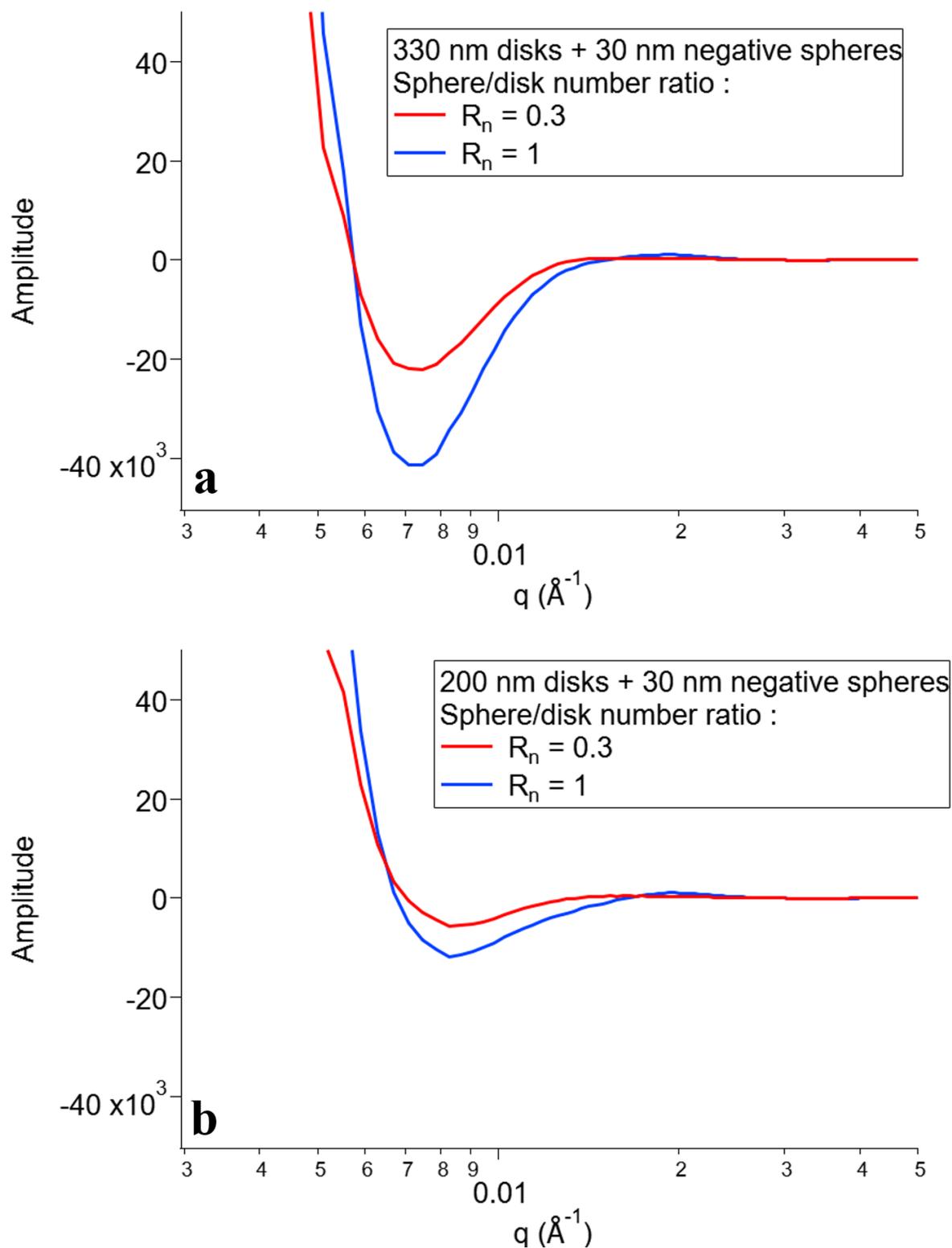


Figure.IV-23 : Intensités $I(q)$ des corrélations croisées sphère-disque dans l'observation sur la « tranche » secteur horizontal. (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque.

2.4.2 Méthodologie de soustraction de secteurs appliquée à la simulation

Dans les simulations, il est possible de reproduire la méthodologie utilisée en SAXS/WAXS en se plaçant dans l'observation sur la « tranche » où deux secteurs d'intégrations ont été définis et d'appliquer la méthodologie de soustraction de secteurs (voir 1.2.2). Il est alors possible de soustraire la contribution totale en intensité en secteur vertical à la contribution totale en intensité du secteur horizontal. Les **Figures IV-24 et IV-25** présentent les courbes obtenues après soustraction des contributions totales en intensité. Un pic de corrélation apparaît dans les simulations avec sphères positives à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$, il est différent de la première oscillation du facteur de forme des sphères (**Figure.IV-24a et IV-24b**). La position du pic est donc similaire dans les résultats expérimentaux et dans les résultats de simulations (voir 2.4.4). La forme est plus marquée pour les simulations avec des disques de 200 nm, en particulier au ratio R_n le plus élevé en sphère/disque (**Figure.IV-24b**). Les simulations avec le ratio R_n sphère/disque le plus élevé ont un pic de corrélation plus marqué (**Figure.IV-24b**). Ces observations sont similaires aux résultats de SAXS et WAXS. Les simulations avec sphères négatives ne présentent pas de pic à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-25a et IV-25b**), cependant pour les corrélations sphère-disque pures le pic est à la même position pour les simulations avec sphères positives et avec sphères négatives (**Figures.IV-22 et IV-23**).

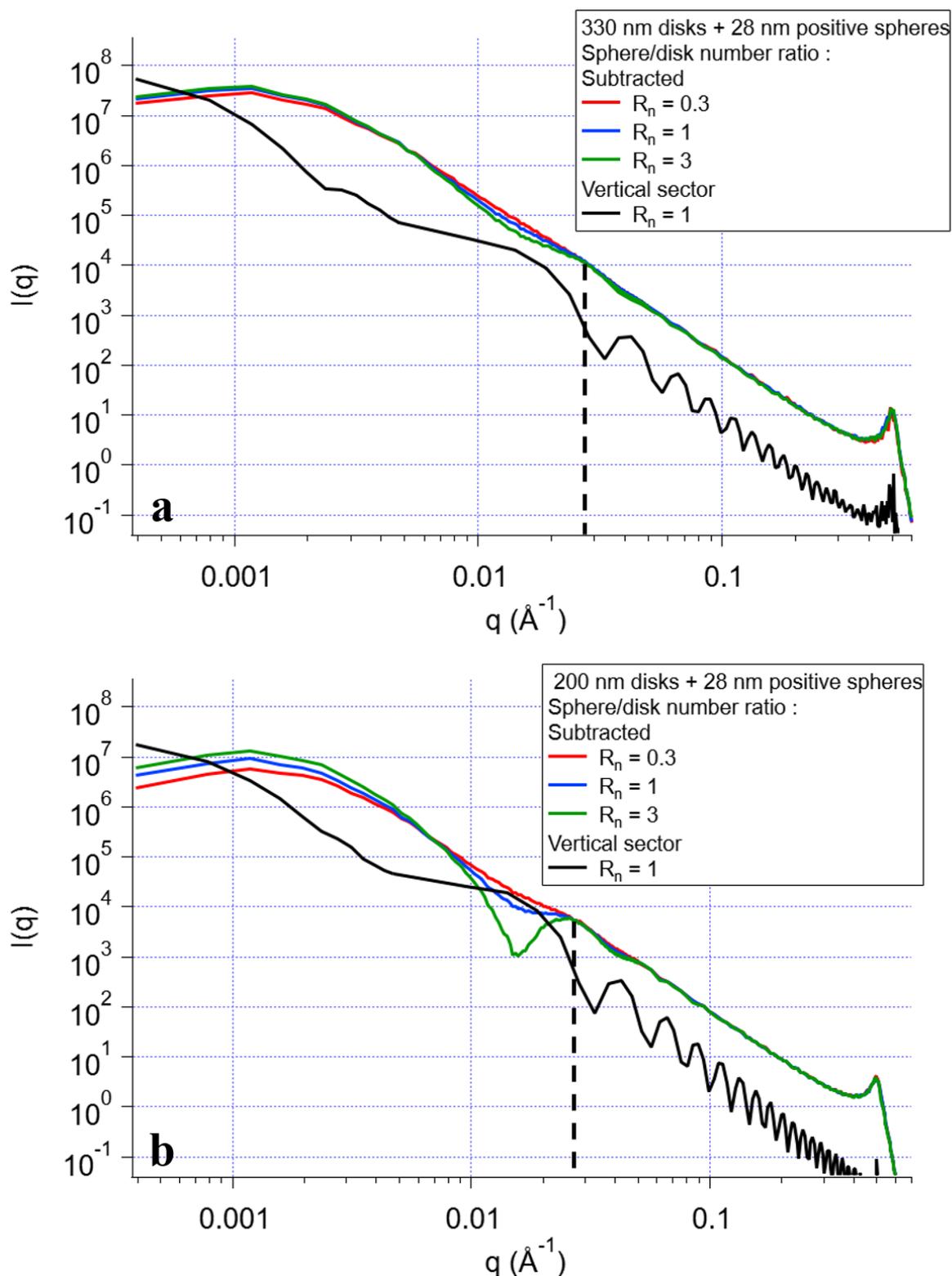


Figure.IV-24 : Courbes $I(q)$ des contributions totales soustraites par la méthodologie de soustraction des secteurs. Les courbes soustraites sont comparées à la courbe secteur vertical totale de l'observation sur la « tranche ». (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios en sphère/disque.

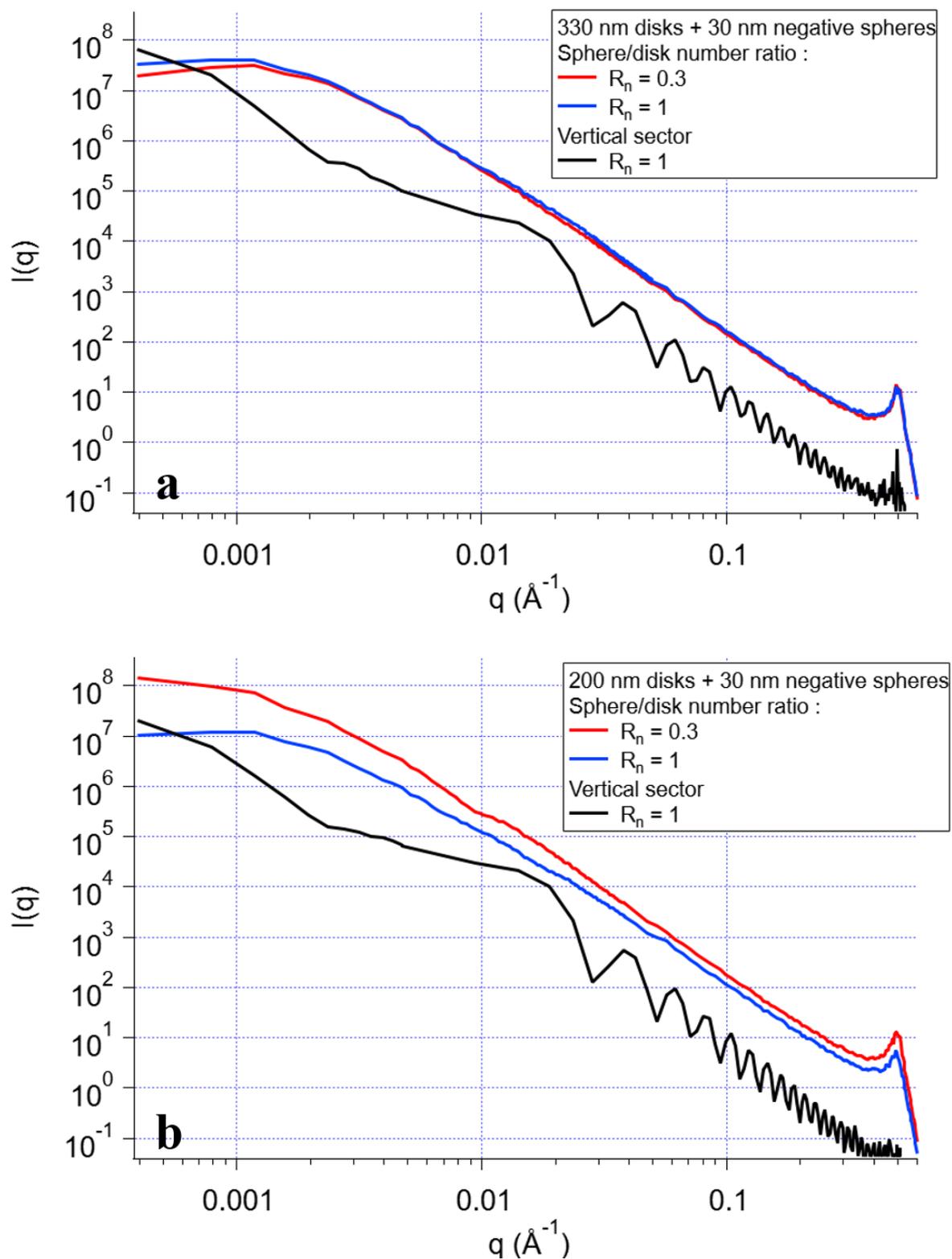


Figure.IV-25 : Courbes $I(q)$ des contributions totales soustraites par la méthodologie de soustraction des secteurs. Les courbes soustraites sont comparées à la courbe secteur vertical totale de l'observation sur la « tranche ». (a) Disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque. (b) Disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios en sphère/disque.

2.4.3 Origine du pic de corrélation observé en SAXS et WAXS

Pour comprendre l'origine de ce pic de corrélation qui est présent à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ dans les courbes d'intensités totales soustraites ; les courbes d'intensités des disques, des sphères et de la contribution totale des secteurs d'intégrations dans l'orientation sur la « tranche » ont été utilisées (**Figures.IV-26, IV-27 et IV-28**). Dans la suite, le pic de corrélation obtenu à partir de la soustraction est appelé « pic de corrélation soustrait » et le pic de corrélation des courbes croisées pures (**Figures.IV-22 et IV-23**) est nommé « pic de corrélation croisées ». La simulation de disques de 200 nm (N=50) et de petites sphères (+) (N=150) a été prise comme exemple pour étudier le rôle des différentes contributions en intensités sur l'apparition du « pic de corrélation soustrait ». Dans ce cadre, différentes soustractions des secteurs d'intégrations en fonction des contributions (disques, sphères, totales) ont été effectuées :

- Dans la **Figure.IV-26a**, la contribution en intensité des sphères en secteur vertical est soustraite à la contribution en intensité des disques en secteur horizontal. Cette soustraction fait apparaître le « pic de corrélation soustrait » à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$.
- La **Figure.IV-26b**, présente la soustraction de la contribution en intensité des sphères en secteur vertical à la contribution en intensité totale en secteur horizontal. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît aussi lors de cette soustraction à une valeur $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$. La **Figure.IV-26** montre que la contribution en intensité totale en secteur horizontal est essentiellement due à la contribution en intensité des disques.
- Dans la **Figure.IV-27a**, la contribution en intensité des disques en secteur vertical est soustraite à la contribution en intensité totale en secteur horizontal. Dans ce cas-là, le « pic de corrélation soustrait » n'apparaît pas lors de la soustraction. Ce résultat montre que la contribution en intensité totale en secteur vertical est essentiellement due à la contribution en intensité des sphères.
- La **Figure.IV-27b**, montre que le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ lorsque l'on soustrait la contribution en intensité totale secteur vertical à la contribution en intensité totale secteur horizontal.

Au vu des résultats obtenus pour les différentes soustractions des **Figures.IV-26 et IV-27**, le « pic de corrélation soustrait » est un effet de la soustraction de la contribution en intensité des sphères en secteur vertical à la contribution en intensité des disques en secteur horizontal. Dans la méthodologie de soustraction de secteurs utilisée pour l'analyse expérimentale des résultats de SAXS et WAXS, il n'a pas été possible de soustraire une courbe d'intensité d'argile

pure en secteur horizontal représentant les corrélations feuillet-feuillet à la courbe soustraite totale. Cette soustraction n'a pas été réalisée à cause de la différence d'épaisseur entre le film autoporté d'argile pure et celui avec argile + sphères. Cela aurait permis de soustraire le terme d'amplitude $A_q^2(c:c)$ de l'équation (IV-1) et d'observer le « pic de corrélation croisées ».

Dans les simulations, il est possible d'effectuer cette soustraction, car les différentes contributions en intensités sont obtenues séparément. La **Figure.IV-28** montre la soustraction de la contribution en intensité des disques en secteur horizontal (courbe rouge de la **Figure.IV-26a**) à la contribution en intensité totale soustraite (courbe verte de la **Figure.IV-27b**). Le résultat de cette soustraction fait apparaître le « pic de corrélation croisées » à $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$. Il a cependant un minimum plus faible que le « pic de corrélation croisées » obtenues directement par la contribution sphère-feuillet dans le secteur horizontal (**Figure.IV-28**).

Dans les expériences SAXS et WAXS, il est nécessaire de soustraire l'intensité des corrélations feuillet-feuillet pour observer le « pic de corrélation croisées ».

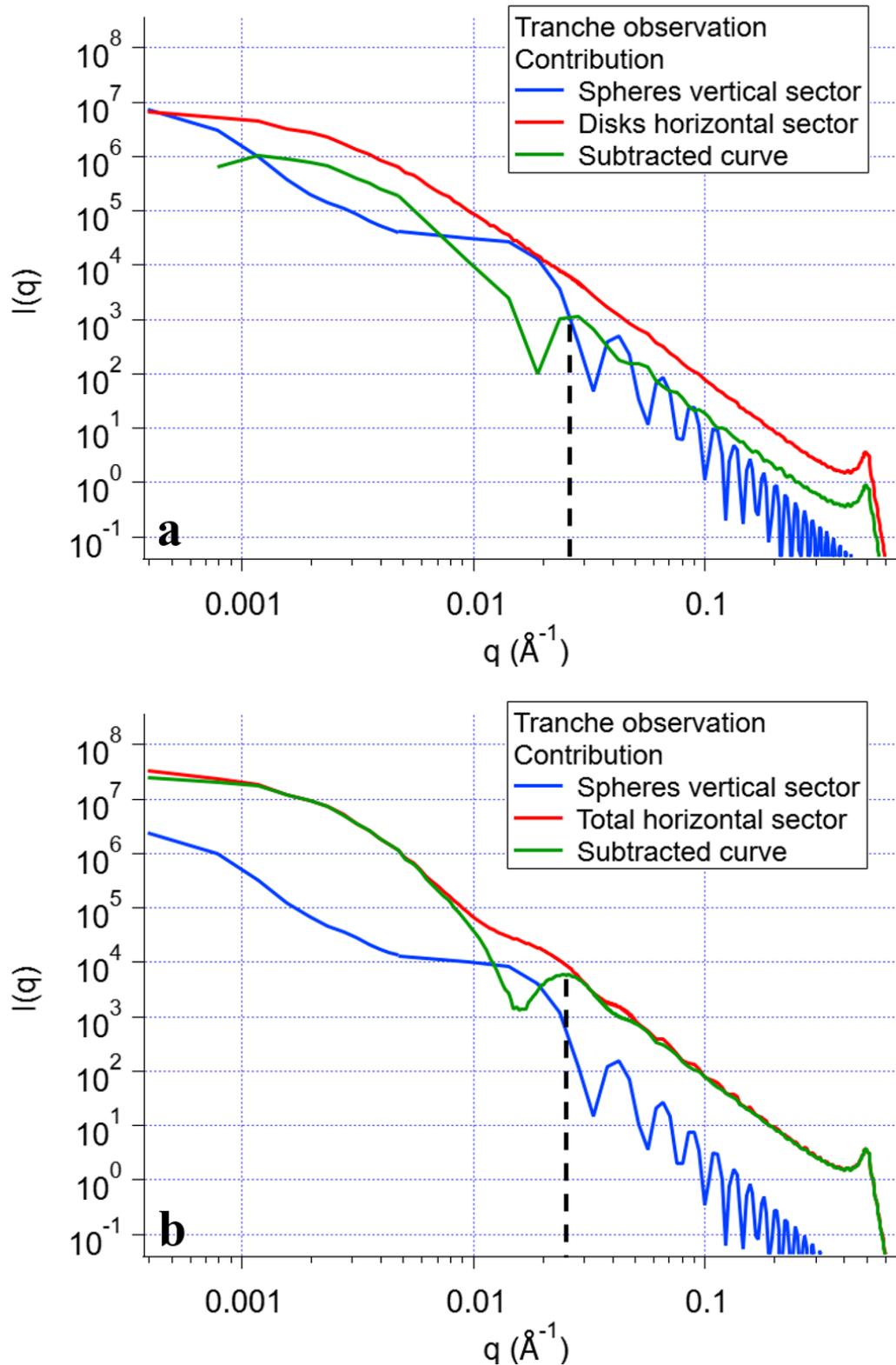


Figure.IV-26 : Soustraction des différentes contributions en intensités pour comprendre l'origine du « pic de corrélation soustrait ». (a) Soustraction : disques secteur horizontal – sphères secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs). (b) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – sphères secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs).

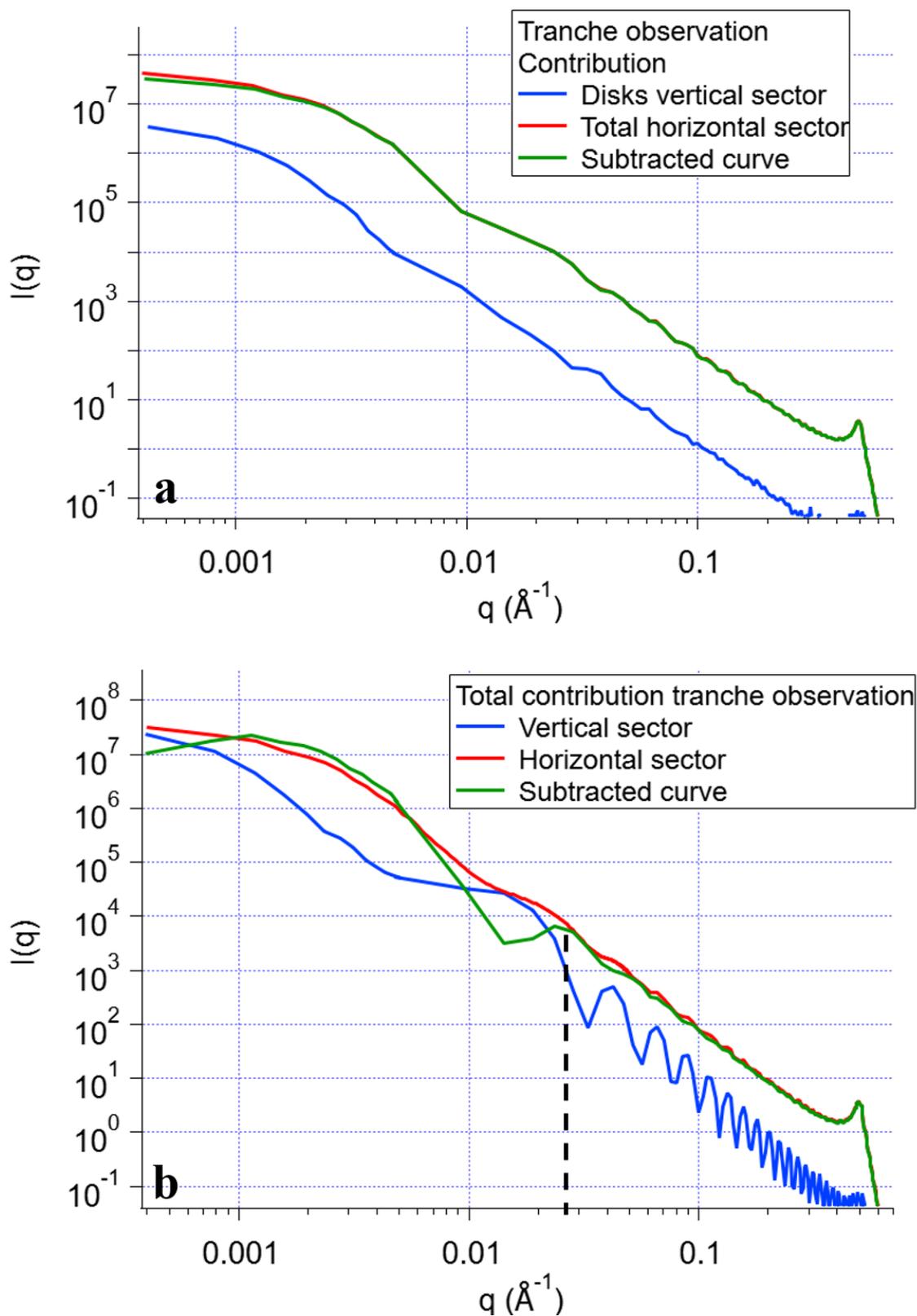


Figure.IV-27 : Soustraction des différentes contributions en intensités pour comprendre l'origine du « pic de corrélation soustrait ». (a) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – disques secteur vertical. (b) Soustraction : contribution totale secteur horizontal – contribution totale secteur vertical. Le « pic de corrélation soustrait » apparaît à $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (trait en pointillés noirs).

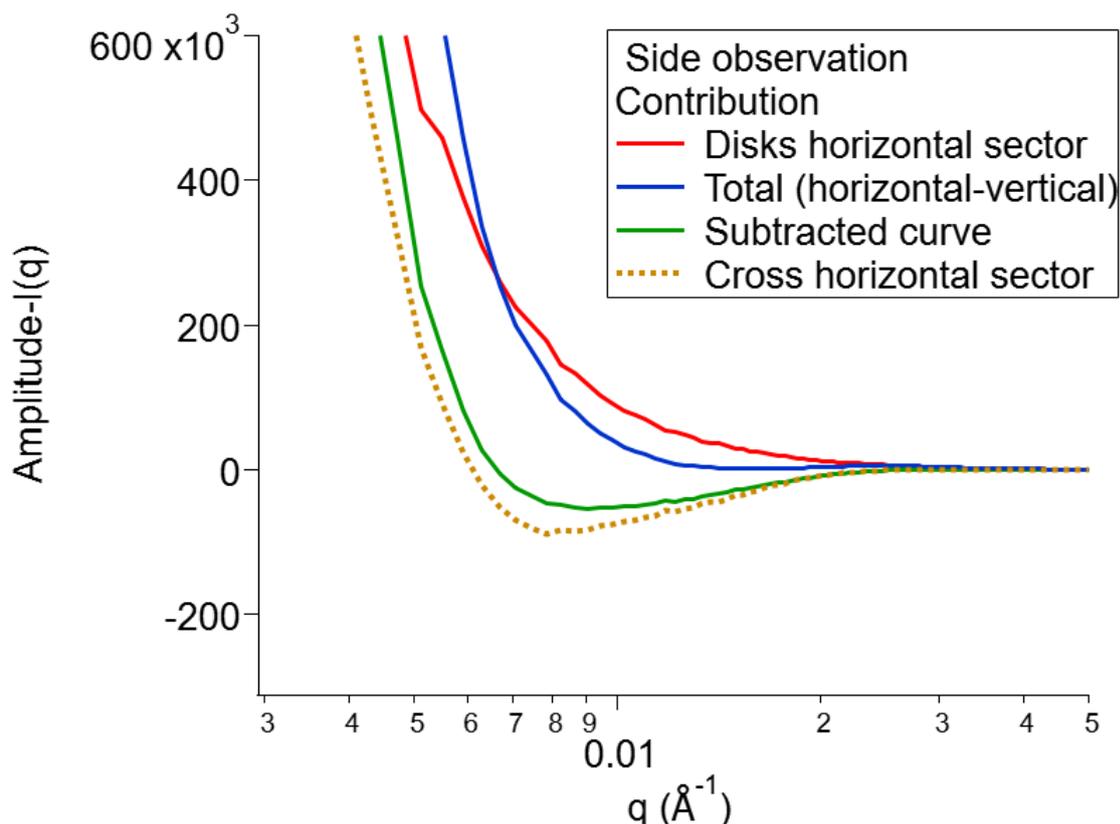


Figure.IV-28 : Observation du « pic de corrélations croisées » en simulation par soustraction de la contribution des disques en secteur horizontal à la contribution totale soustraite (contribution totale secteur horizontal – contribution totale secteur vertical). La courbe obtenue par soustraction (courbe verte) est comparée à la courbe obtenue directement par le terme de corrélation sphère-feuillet (courbe en traits pointillés marrons).

2.2.4 Comparaison SAXS et simulations

Les courbes soustraites des résultats de SAXS/WAXS et de simulations sont représentées dans les **Figures IV-29 et IV-30**. Le « pic de corrélation soustrait » est à la même position pour les courbes soustraites de l'expérience et des simulations dans le cas des sphères positives (**Figure.IV-29a et IV-29b**). Pour les sphères négatives, aucun pic n'est observé dans les simulations et dans les expériences (**Figure.IV-30c et IV-30d**). Ces résultats montrent la cohérence entre les résultats obtenus en SAXS/WAXS et en simulations. Ce modèle numérique simple ne prenant pas en compte la polydispersité des feuillets d'argile permet d'obtenir des résultats similaires, il ouvre donc des perspectives variées quant à l'utilisation des simulations pour ce type de système.

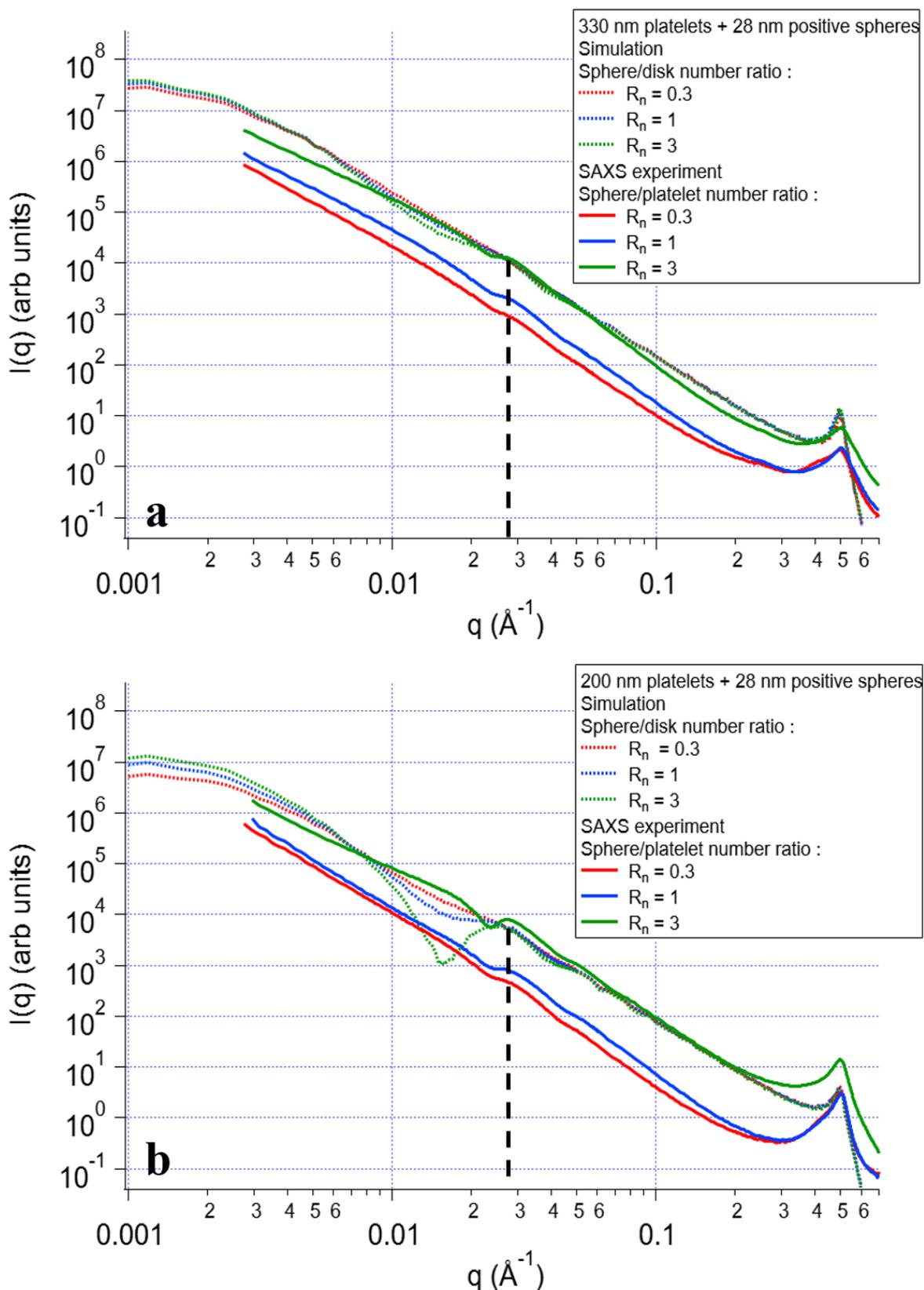


Figure.IV-29 : Comparaison des courbes $I(q)$ soustraites expérimentales et obtenues par les simulations. (a) Feuillettes/disques de 330 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios sphère/feuille. (b) Feuillettes/disques de 200 nm avec des petites sphères (+) à différents ratios sphère/feuille.

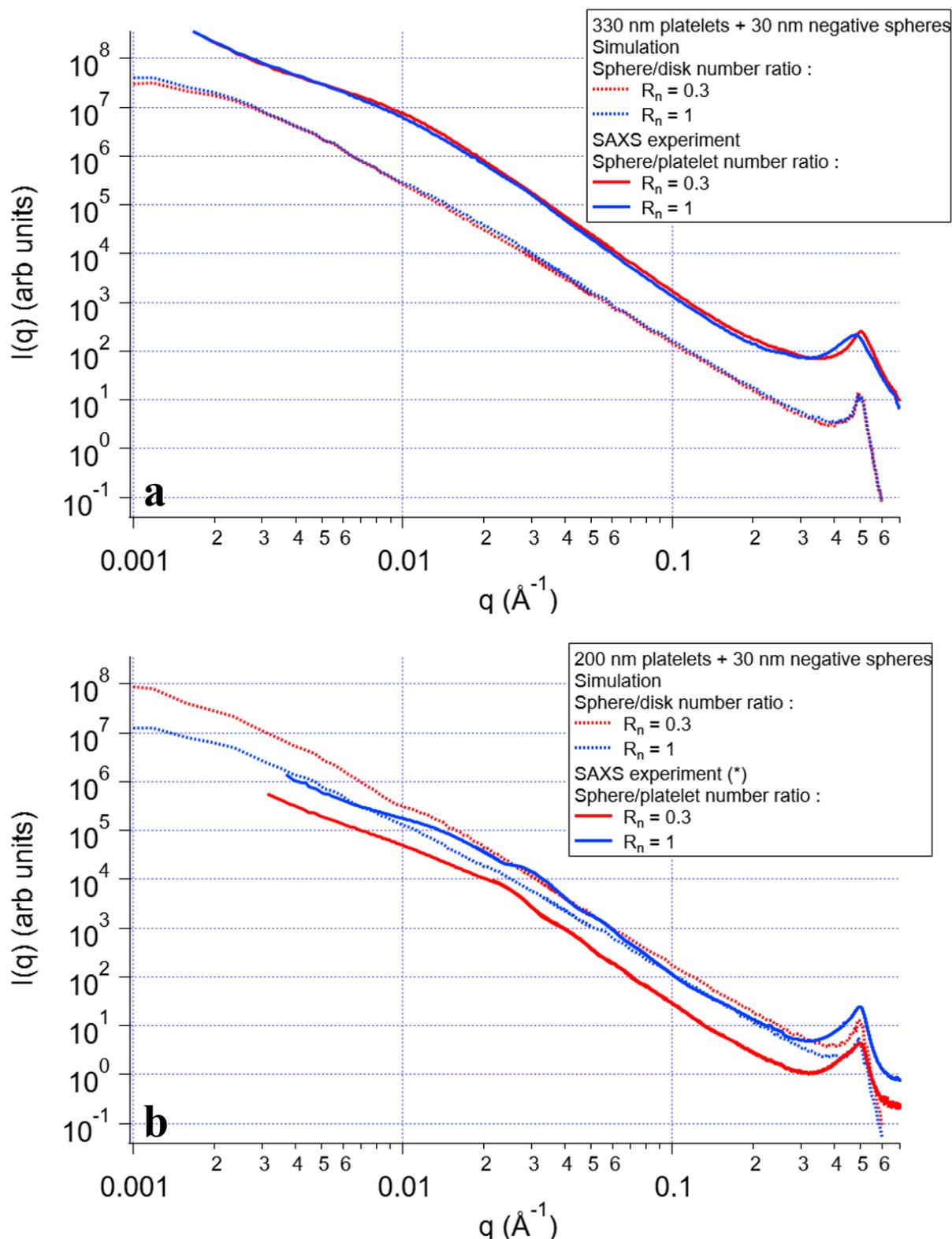


Figure.IV-30 : Comparaison des courbes $I(q)$ soustraites expérimentales et obtenues par les simulations. (a) Feuillettes/disques de 330 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios sphère/feuillet. (b) Feuillettes/disques de 200 nm avec des petites sphères (-) à différents ratios sphère/feuillet. (*) Déposés sur mylar.

Discussion et perspectives

Les mesures en diffusion de rayons X ont permis une caractérisation des films autoportés à différentes échelles. Un dispositif équipé d'une tête de goniomètre a été utilisé pour prendre des mesures à différents angles de rotation du film autoporté. L'orientation sur la « tranche » donne accès à la distance basale entre feuillets d_{001} et leur anisotropie est visible sur les images 2D WAXS et SAXS. Une méthodologie basée sur la soustraction de secteurs dans l'orientation sur la « tranche » a été développée pour tenter de caractériser les corrélations croisées feuillet-sphère.

L'étude du pic d_{001} montre une distance basale similaire pour les différents films correspondant à une monocouche d'eau entre les feuillets. L'étude de la largeur à mi-hauteur du pic permet d'estimer le nombre de feuillets dans le domaine de cohérence d'un empilement, l'ajout de sphères de charge de surface et de tailles différentes n'a pas d'impact significatif sur le nombre de feuillets empilés. Au vu de la distance basale entre feuillets, il n'est pas possible que les sphères de petite taille s'intercalent entre les feuillets. Un des paramètres non contrôlés ayant un impact non-négligeable sur la distance basale entre feuillets est l'humidité relative. Cependant, la majorité des échantillons ont une distance basale équivalente correspondante à une monocouche d'eau entre feuillets. L'humidité relative non contrôlée n'a donc pas été problématique lors des expériences de diffusion de rayons X. Des états multiples d'hydratations ont été observées au sein des films autoportés avec la coexistence de monocouches et bicouches d'eau dans la structure des feuillets empilés.

Les pentes $q^{-\alpha}$ estimées à grandes et à petites distances de corrélation ne montrent pas de variation significative lors de l'ajout de sphères. Les pentes ont été caractérisées dans les deux axes d'observations du film, sur la « tranche » avec le secteur horizontal et vertical et sur la « face » sans secteur d'intégration. À grande distance la complexité de ce type d'échantillon contenant des feuillets, des sphères, mais aussi de l'eau et de l'air avec la présence de trous et des zones de séparation de phase rend difficile l'interprétation des pentes. À plus petite distance de corrélation, dans l'observation sur la « tranche » secteur horizontal, les exposants sont supérieurs ou égaux à 2.7, ce qui signifie que les structures d'empilements de feuillets sont bien définies et que les sphères n'ont pas d'effet sur ces structures. Cette observation rejoint les résultats de l'analyse du pic d_{001} .

La soustraction des secteurs d'intégration révèle la présence d'un pic de corrélation pour les films avec des sphères positives et qui change de position avec la taille des sphères. La forme du pic est plus marquée pour les films avec des petits feuillets et avec des ratios R_n en sphère/feuillelet plus élevé. Cependant, la courbe soustraite $I(q)_{sub}$ contient encore les corrélations feuillelet-feuillelet. L'observation de ce pic a orienté le travail vers le développement et l'utilisation d'un modèle numérique simplifié afin de comprendre l'origine des corrélations croisées.

L'étude de l'orientation à l'échelle du pic d_{001} a permis de montrer l'effet des sphères sur l'orientation des feuillets. Deux méthodologies ont été développées et utilisées pour caractériser l'orientation d'un feuillelet en s'affranchissant de la partie isotrope du profil azimuthal. L'utilisation de ces deux méthodologies et de la fonction d'orientation de distribution récemment développée pour les phases argileuses a permis de calculer le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. Les résultats montrent que les feuillets de T3 sont beaucoup plus orientés que les feuillets de T1 beidellite, une observation qui est cohérente avec les images de MEB présentées dans le **chapitre III Figures III-7, III-8 et III-9**. L'orientation des feuillets de T3 beidellite est particulièrement affectée par l'ajout de sphères au sein des films. Pour les feuillets de T1 cette observation est vraie uniquement pour l'ajout de grosses sphères négatives à des ratios plus élevés en sphère/feuillelet que les films avec des sphères positives. Des premiers essais de traction mécanique, des films sans mesure de la déformation ont montré que les films autoportés avec des sphères positives sont plus résistants que les films avec des sphères négatives. Le film sans sphères de T3 beidellite est le plus orienté et le plus résistant mécaniquement. Ces premiers résultats ouvrent différentes perspectives quant à la compréhension de la tenue mécanique de ce type de système. Par la suite, l'orientation a été quantifiée à l'échelle du pic de corrélation expérimental $q \approx 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ observé pour les petites sphères positives et à plus grande échelle pour $q \approx 0.003 \text{ \AA}^{-1}$. Malgré la présence non-négligeable de la contribution isotrope en particulier à l'échelle du pic de corrélation, la variation du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à ces deux échelles est similaire à l'évolution à l'échelle du pic d_{001} , $q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Le modèle de simulation est basé sur les interactions de cœur dur. Le modèle s'inspire des images TEM pour définir le placement de petites sphères sur l'agrégat de disques. Les résultats de simulations montrent que le « pic de corrélation croisées » a une contribution négative en amplitude qui n'est pas localisée à la même position en q que le « pic de corrélation soustrait » des courbes expérimentales SAXS et WAXS. Le « pic de corrélation croisées » est bien défini pour les simulations avec des sphères positives aux différents ratios sphère/feuillelet.

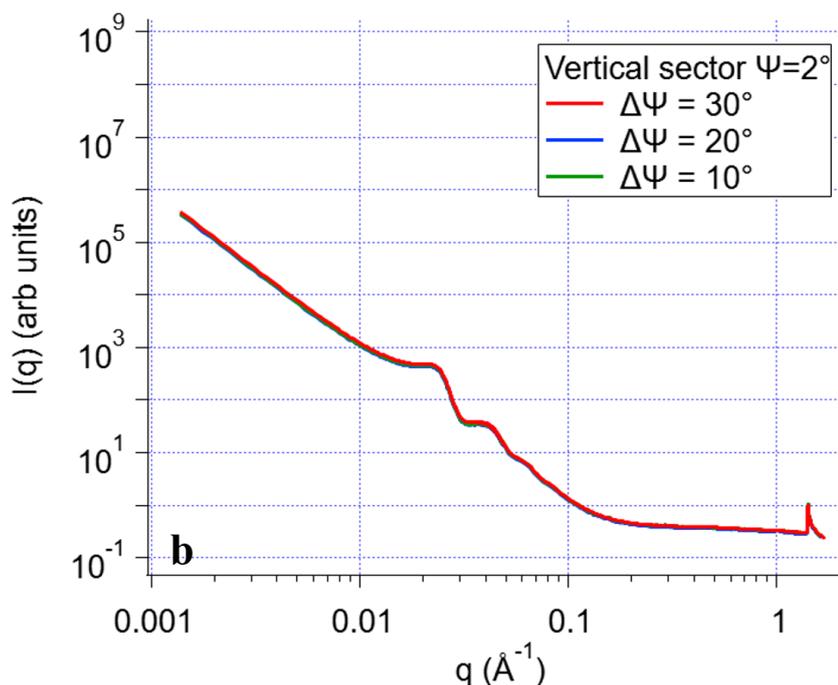
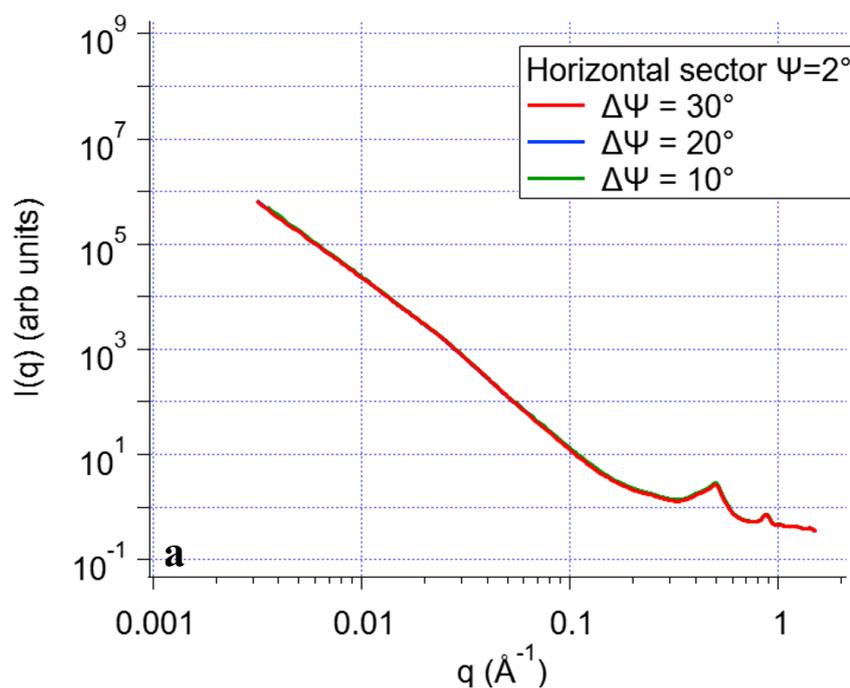
Pour comparer les résultats de simulations et les résultats expérimentaux, la méthodologie de soustraction de secteurs a été utilisée en simulation. Les résultats montrent que le « pic de corrélation soustrait » apparaît au même endroit pour les sphères positives dans les résultats expérimentaux et les résultats de simulations. La formation de ce pic est un effet de la soustraction de la contribution des sphères en secteur vertical à la soustraction des disques en secteur horizontal. De ce fait, il ne s'agit pas d'un pic de corrélation sphère-feuillet. La soustraction dans les courbes expérimentales SAXS/WAXS de la contribution en intensité de l'argile pure en secteur horizontal à la contribution en intensité totale soustraite permettrait d'observer le « pic de corrélation croisées » de manière expérimentale. Cependant, cela n'a pas été effectué dans les expériences SAXS et WAXS à cause de la différence d'épaisseur entre le film autoporté sans sphères (qui donne la contribution en intensité de l'argile pure) et le film autoporté avec sphères (qui donne la contribution en intensité totale soustraite). L'utilisation de ce modèle simplifié montre que malgré la polydispersité des feuillets qui n'est pas prise en compte dans le modèle et en utilisant seulement des interactions de cœur dur, on arrive à avoir des résultats similaires en expérimental et en simulations pour le « pic de corrélation soustrait ».

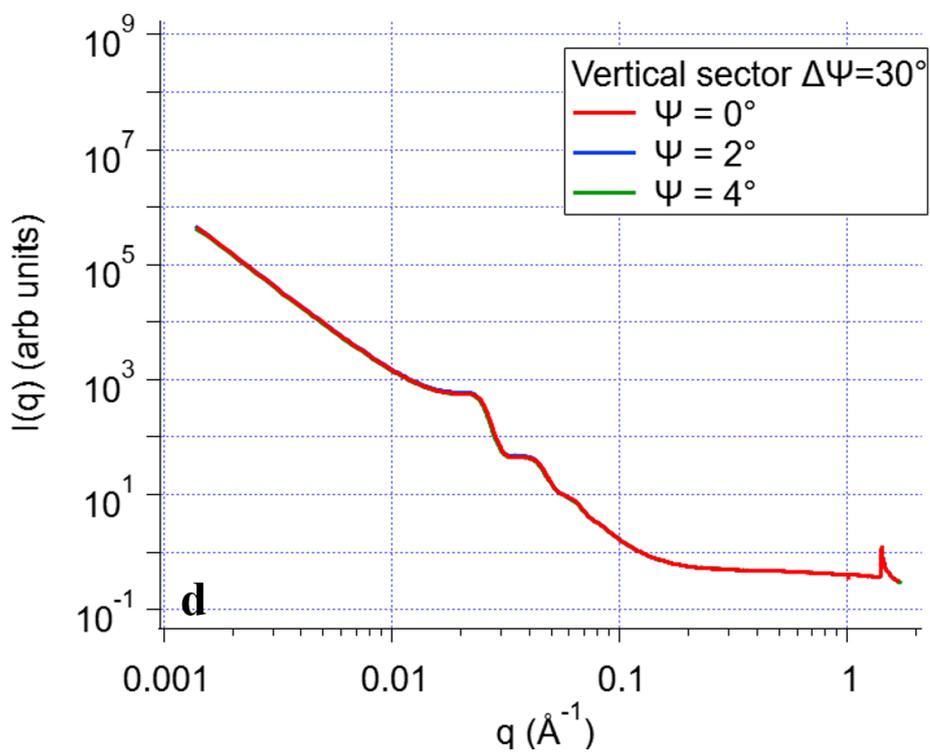
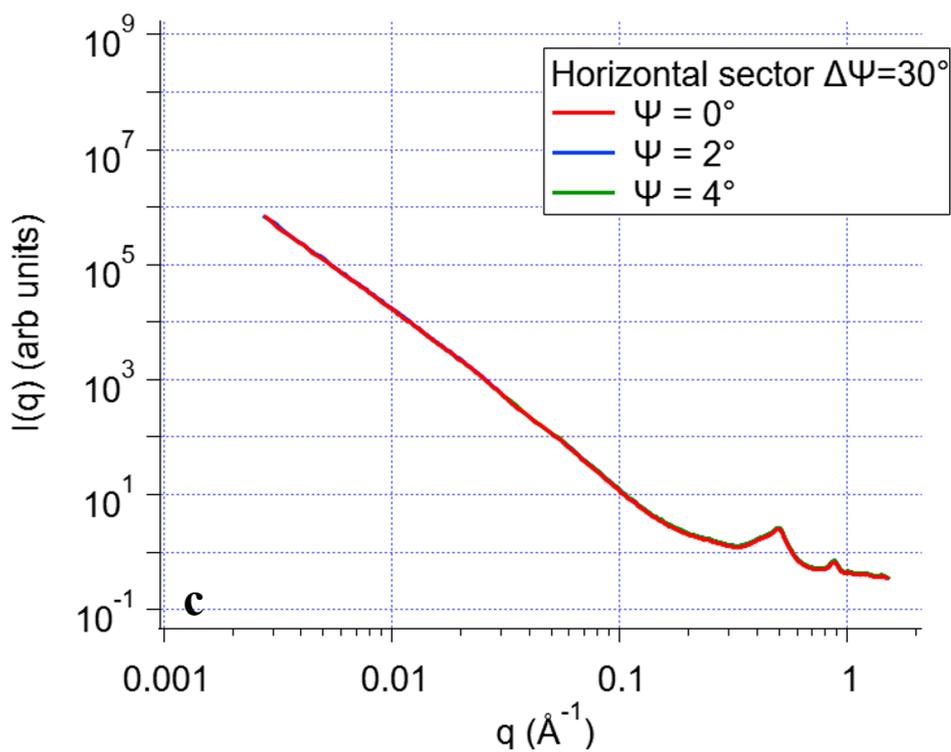
Les résultats de SAXS couplés aux expériences mécaniques et aux simulations offrent de nombreuses perspectives et questionnements pour ce type de système. Par l'étude du pic d_{001} il a été confirmé que le régime d'inclusion de petites sphères n'a jamais été observé. Dans le cas où les sphères s'intercaleraient, le pic d_{001} aurait la même position que le pic d'oscillation des sphères aux contacts, c'est-à-dire à $q \approx 0.023 \text{ \AA}^{-1}$. Les sphères ne s'intercalent pas entre les feuillets, car le pic d_{001} est bien défini dans les différents échantillons. L'intercalation n'a pas été observée sur les images de TEM et les simulations basées sur les observations TEM donnent des résultats similaires aux résultats de diffusion de rayons X. Les résultats de simulations ne montrent pas de contribution isotrope en intensité lors de l'extraction des profils azimutaux à la valeur du pic d_{001} . Cette contribution est seulement présente pour les résultats expérimentaux de SAXS et WAXS. Elle devient plus importante à plus grande échelle ce qui peut être attribué principalement à la présence des sphères dont la contribution est plus importante à grande échelle, mais à l'échelle du pic d_{001} cette contribution isotrope est observée pour les expériences avant d'appliquer la soustraction d'images 2D. Une mise en perspective est aussi nécessaire sur l'utilisation du paramètre d'ordre pour ce type de système avec des objets anisotropes flexibles et ondulés comme observé sur les images MEB, particulièrement pour les feuillets de T1 beidellite (**chapitre III : Figure.III-7**). Dans le cas d'un objet flexible présentant des ondulations, quelle est la validité du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ pour discuter de son

orientation dans l'espace en particulier pour la fonctionnelle utilisée pour l'angle φ ? Les premiers essais mécaniques sont à approfondir pour comprendre le comportement de ce type de système et faire le lien entre structure macroscopique et microscopique.

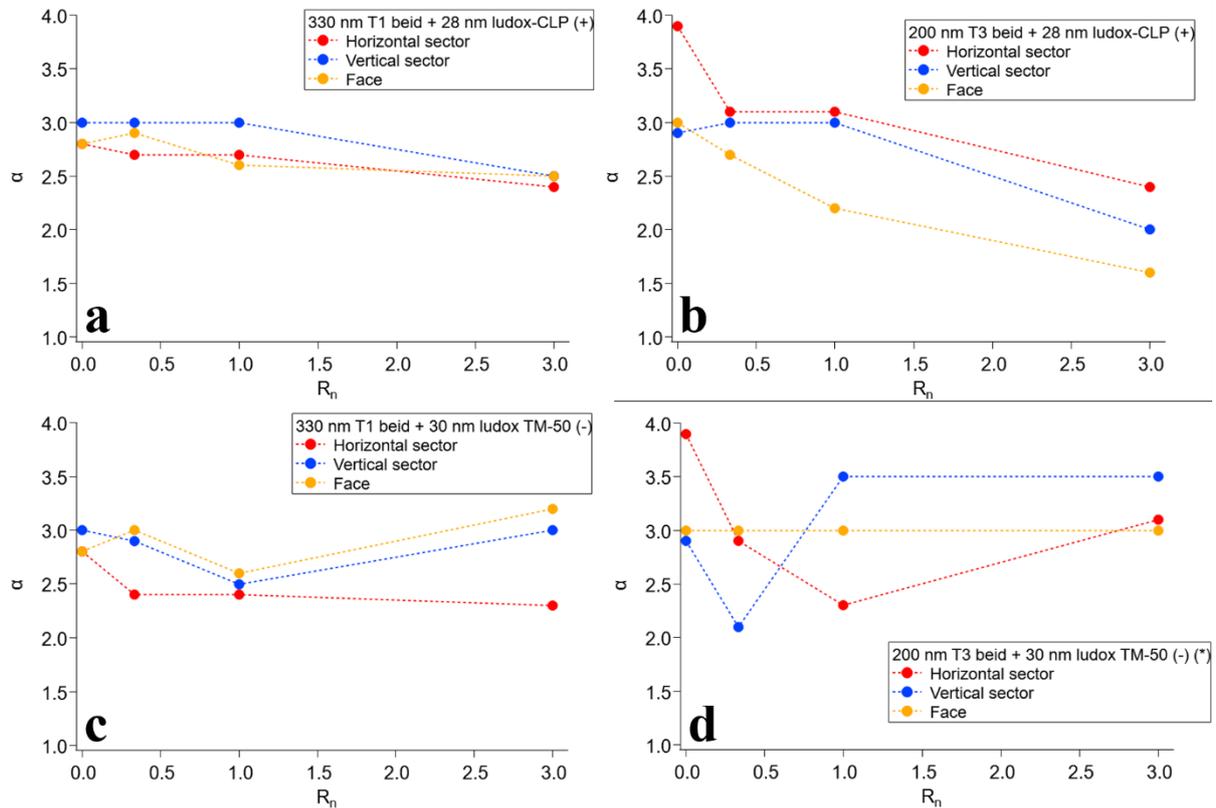
Annexes

Annexe.IV-1 : Évolution des courbes $I(q)$ pour le secteur horizontal et vertical avec différents angles Ψ et ouverture d'angles $\Delta\Psi$. Échantillon prit en exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. (a) Intensité $I(q)$ en secteur horizontal pour différents $\Delta\Psi$. (b) Intensité $I(q)$ en secteur vertical pour différents $\Delta\Psi$. (c) Intensité $I(q)$ en secteur horizontal pour différents Ψ . (d) Intensité $I(q)$ en secteur vertical pour différents Ψ .

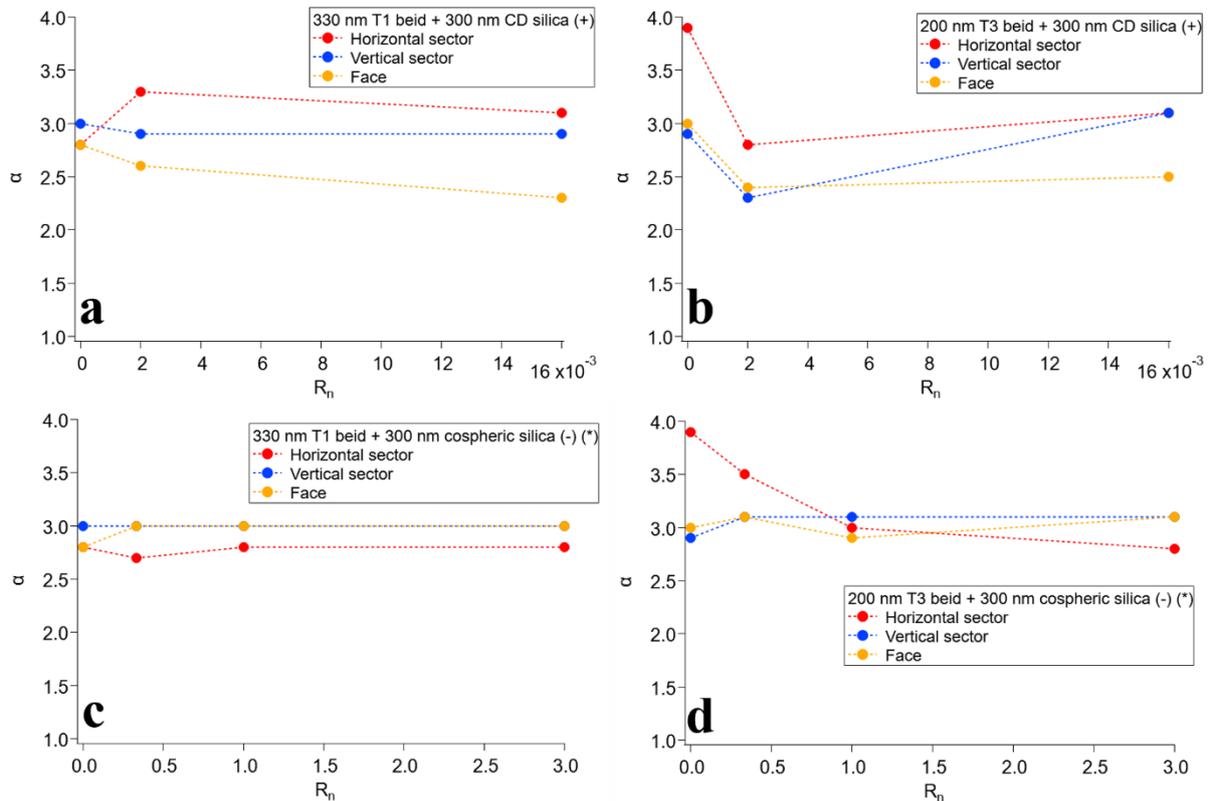




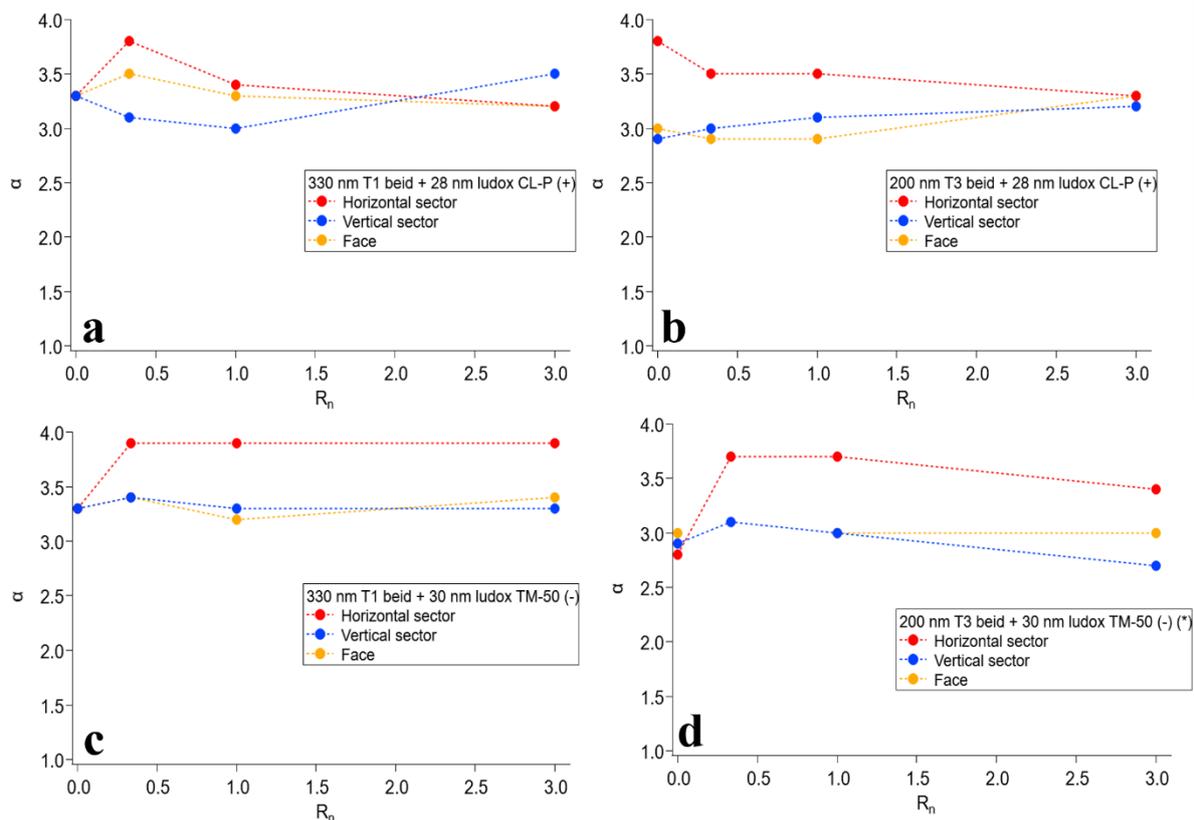
Annexe.IV-2 : Évolution du coefficient α des pentes $q^{-\alpha}$ des courbes $I(q)$ dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal, secteur vertical et dans l'orientation sur la « face » à $q \geq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ pour des échantillons avec des petites sphères. (a) T1 beidellite + petites sphères (+). (b) T3 beidellite + petites sphères (+). (c) T1 beidellite + petites sphères (-). (d) T3 beidellite + petites sphères (-). (*) Déposés sur mylar.



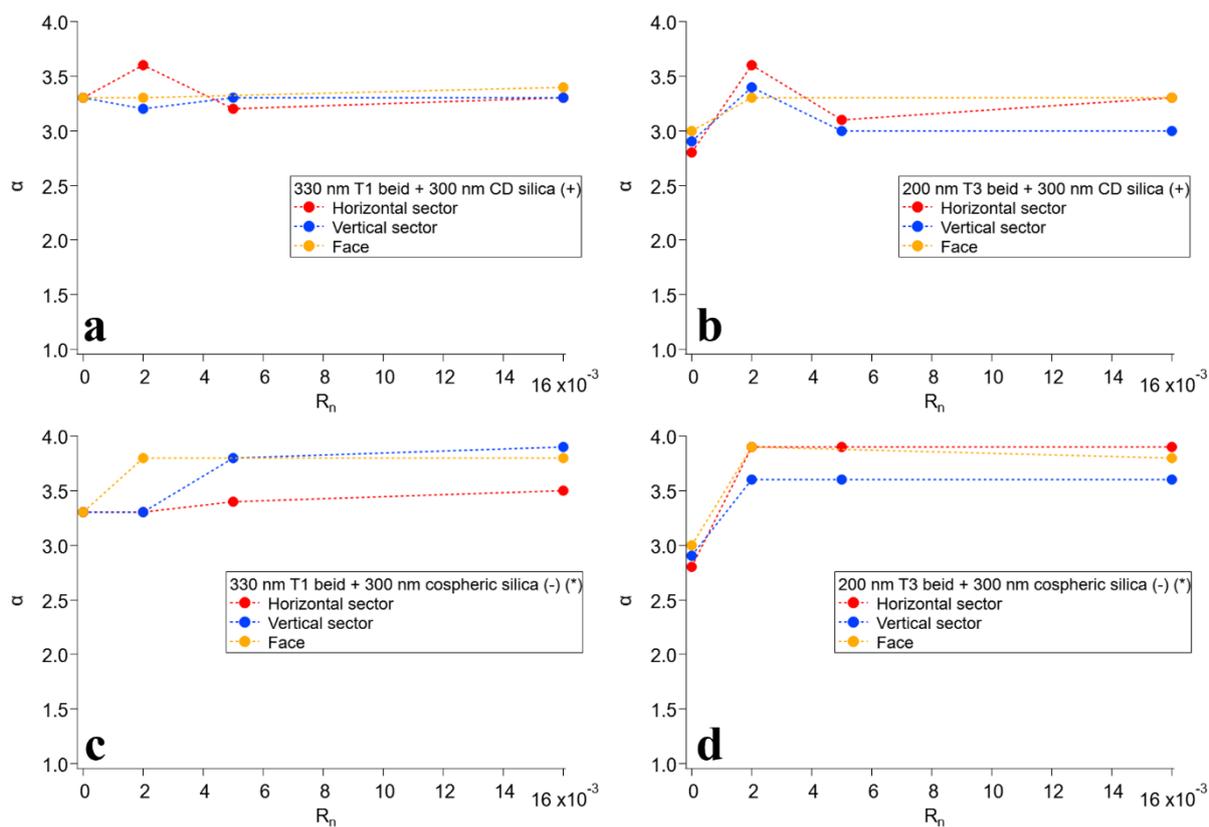
Annexe.IV-3 : Évolution du coefficient α des pentes $q^{-\alpha}$ des courbes $I(q)$ dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal, secteur vertical et dans l'orientation sur la « face » à $q \geq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ pour des échantillons avec des grosses sphères. (a) T1 beidellite + grosses sphères (+). (b) T3 beidellite + grosses sphères (+). (c) T1 beidellite + grosses sphères (-). (d) T3 beidellite + grosses sphères (-). (*) Déposés sur mylar.



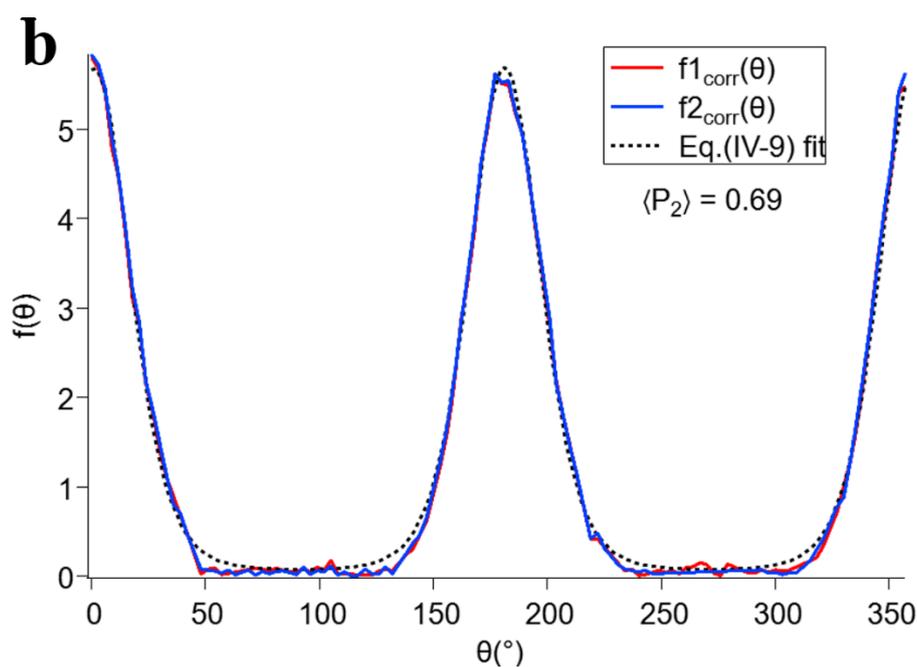
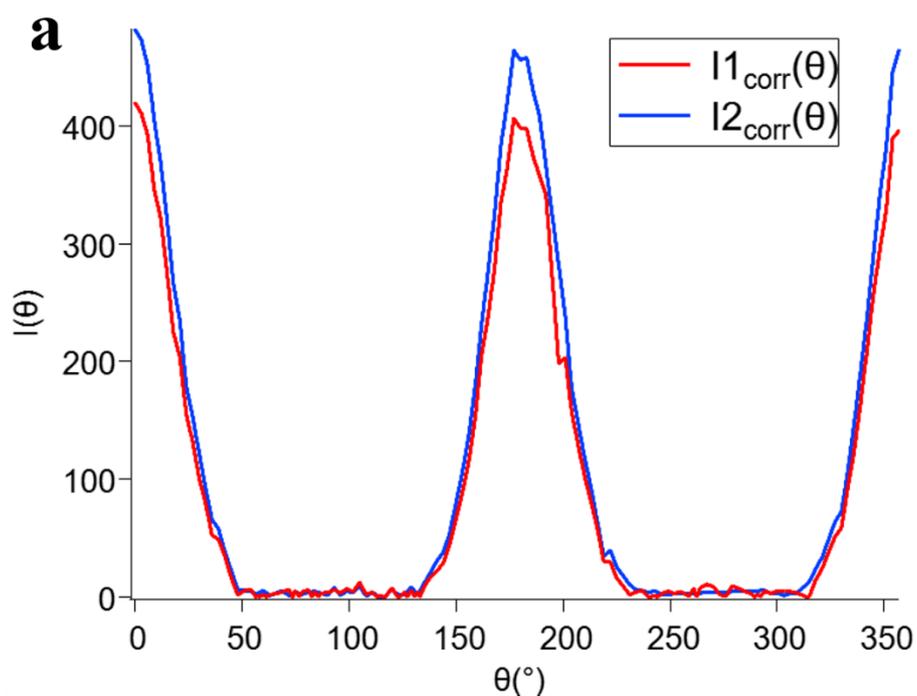
Annexe.IV-4 : Évolution du coefficient α des pentes $q^{-\alpha}$ des courbes $I(q)$ dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal, secteur vertical et dans l'orientation sur la « face » dans la zone q variant de 0.001 \AA^{-1} à 0.01 \AA^{-1} pour des échantillons avec des petites sphères. (a) T1 beidellite + petites sphères (+). (b) T3 beidellite + petites sphères (+). (c) T1 beidellite + petites sphères (-). (d) T3 beidellite + petites sphères (-). (*) Déposés sur mylar.



Annexe.IV-5 : Évolution du coefficient α des pentes $q^{-\alpha}$ des courbes $I(q)$ dans l'orientation sur la « tranche » secteur horizontal, secteur vertical et dans l'orientation sur la « face » dans la zone q variant de 0.001 \AA^{-1} à 0.01 \AA^{-1} pour des échantillons avec des grosses sphères. (a) T1 beidellite + grosses sphères (+). (b) T3 beidellite + grosses sphères (+). (c) T1 beidellite + grosses sphères (-). (d) T3 beidellite + grosses sphères (-). (*) Déposés sur mylar.

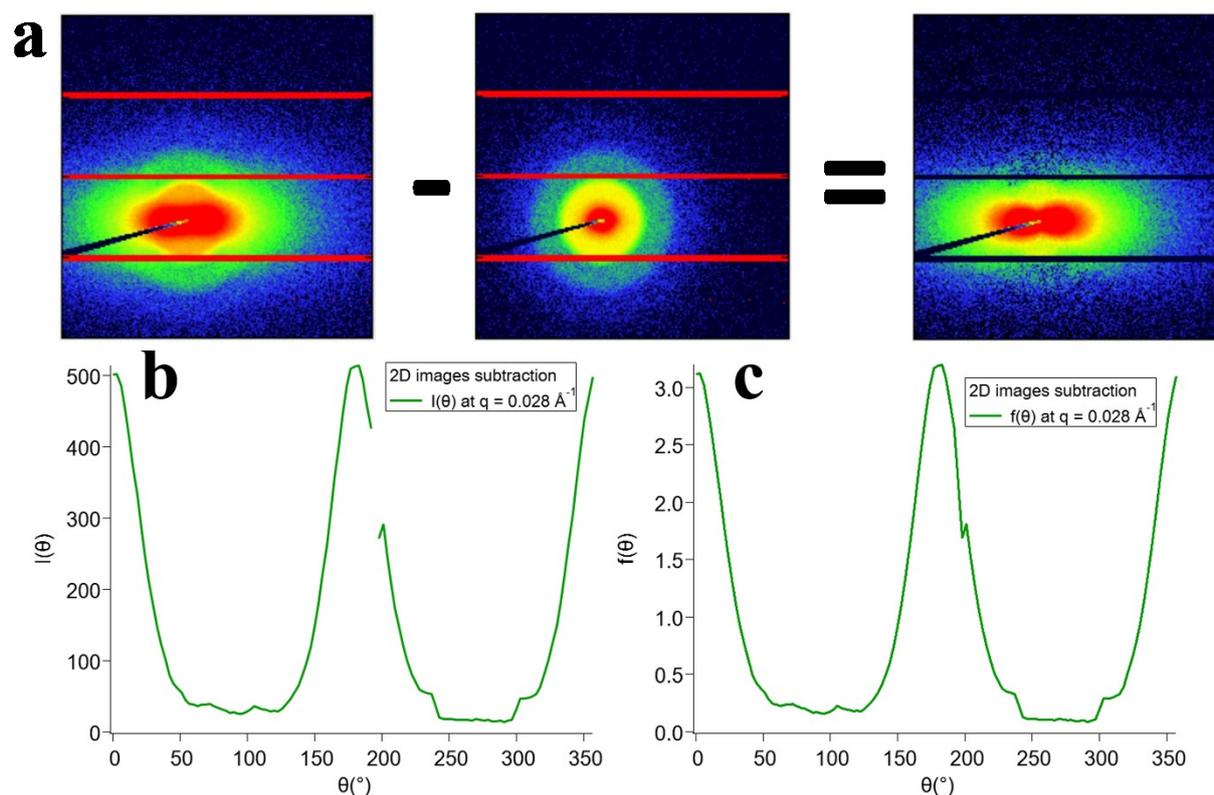


Annexe.IV-6 : Influence de la zone de calcul de la contribution en intensité du « background » sur le signal soustrait $I_{corr}(\theta)$. Le signal $I1_{corr}(\theta)$ a été obtenu à partir de la soustraction de l'intensité $I1_{bkg}(\theta)$ calculée entre $q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{stack}(\theta)$ à $= 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Le signal $I2_{corr}(\theta)$ a été obtenu à partir de la soustraction de l'intensité $I2_{bkg}(\theta)$ calculée entre $q = 0.2 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0.7 - 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{stack}(\theta)$ à $= 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Les fonctions de distribution $f1_{corr}(\theta)$ et $f2_{corr}(\theta)$ donnent une valeur de paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ égale à 0.69.



Annexe.IV-7 : Orientation à l'échelle du pic de corrélation des petites sphères (+)

Dans cette partie, les profils azimuthaux ont été calculés à la valeur du pic de corrélation observé pour les échantillons avec des petites sphères positives après soustraction des secteurs, soit pour $q = 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-9**). Seule la méthode de soustraction des images 2D SAXS a été utilisée pour calculer $\langle P_2 \rangle$. Les profils azimuthaux des échantillons déposés sur mylar n'ont pas été calculés pour cette valeur de q . Dans plusieurs des échantillons, la composante isotrope en intensité est plus grande à cette valeur de q en comparaison de celle calculée au maximum du pic de la d_{001} ($q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$). De plus, elle n'est pas totalement éliminée par la soustraction d'images (**Annexe.IV-7-1a**). Le profil azimuthal présente dans ce cas une contribution isotrope en intensité non négligeable entre 60° - 120° et 240° - 300° (**Annexe.IV-7-1b**). Le calcul de l'ODF a été fait avec cette contribution isotrope non négligeable (**Annexe.IV-7-1c**). L'**Annexe.IV-7-2** résume les valeurs des intensités normalisées $f(\theta)$ des contributions isotropes entre 60° - 120° et 240° - 300° pour les différents échantillons.



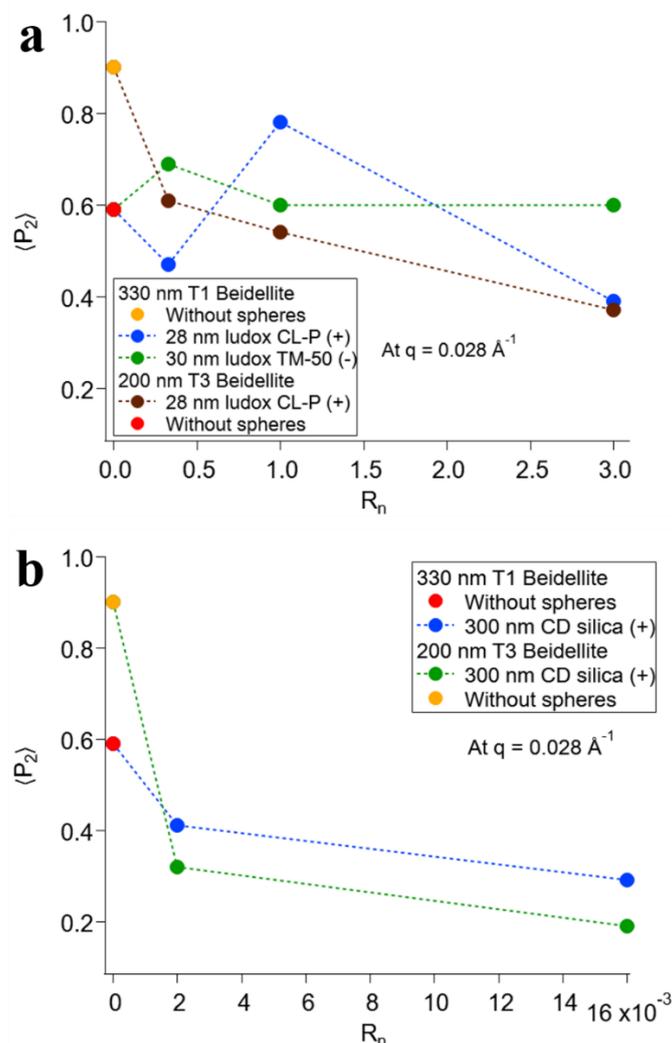
Annexe.IV-7-1 : Extraction du profil azimuthal à la valeur du pic de corrélation des petites sphères (+) à $q = 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ en utilisant la soustraction d'images 2D du SAXS. Échantillon prit comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+), ratio $R_n = 0.3$. (a) Images 2D SAXS des orientations sur la « tranche » et sur la « face », l'image de l'orientation « face » est soustraite à l'orientation « tranche ». (b) Calcul du profil azimuthal à la valeur du pic : $q = 0.028 \text{ \AA}^{-1}$. (c) Calcul de l'ODF à partir du profil azimuthal en utilisant l'équation (IV-10).

Annexe.IV-7-2 : Contribution isotrope en intensité normalisée des différents échantillons après utilisation de la méthode de soustraction des images 2D SAXS à $q = 0.028 \text{ \AA}^{-1}$.

Échantillon	R_n	Intensité normalisée $f(\theta)$ de la contribution isotrope entre 60° - 120° et 240° - 300°
T1 Beid	-	0
T1 Beid + petites sphères (+)	0.333	~0.16
T1 Beid + petites sphères (+)	1.000	0
T1 Beid + petites sphères (+)	3.000	~0.20
T1 Beid + petites sphères (-)	0.333	0
T1 Beid + petites sphères (-)	1.000	0
T1 Beid + petites sphères (-)	3.000	~0.13
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.002	0
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.016	~0.22
T3 Beid	-	0
T3 Beid + petites sphères (+)	0.333	0
T3 Beid + petites sphères (+)	1.000	~0.12
T3 Beid + petites sphères (+)	3.000	~0.25
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.002	~0.18
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.016	~0.30

La contribution isotrope en intensité est plus grande pour les échantillons contenant le plus de sphères, c'est-à-dire au plus grand ratio R_n , mais aussi pour les films avec des grosses sphères (+) (**Annexe.IV-7-2**). À cette échelle, la contribution isotrope non-négligeable est due aux sphères, c'est à cette échelle qu'apparaissent les oscillations du facteur de forme des sphères (**Figure.IV-7**). Cet aspect est aussi confirmé par les échantillons sans sphères qui ne contiennent pas de contribution isotrope à cette échelle après soustraction comme c'est aussi le cas à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Aucune mesure SAXS n'a été effectuée sur les films contenant des sphères

des grosses sphères (+) au ratio $R_n = 0.005$ (Annexe.IV-7-3b). Les échantillons avec des contributions isotropes non-négligeables vont donner une valeur minorée du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ (Annexe.IV-7-3). L'évolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction de R_n à cette échelle est semblable à l'évolution à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ pour les différents échantillons. L'ajout de petites et grandes sphères dans les films de feuillets T3 détruit la structure très orientée à cette échelle. Les films contenant des feuillets de T1 beidellite ont une baisse d'orientation lorsque des petites sphères (+) sont ajoutées (Annexe.IV-7-3a) mais aussi de grosses sphères (+) (Annexe.IV-7-3b). Il est nécessaire cependant, de prendre en compte les contributions isotropes plus importantes pour ces échantillons, ce qui implique que la baisse de paramètre d'ordre est moins importante pour les échantillons avec des feuillets de T1 beidellite.



Annexe.IV-7-3 : Évolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction du ratio en nombre sphère/feuille R_n . (a) Paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ des films de T1 et T3 : sans sphères, mélangés avec des petites sphères (+) et mélangés avec des petites sphères (-) (seulement T1). (b) Paramètre d'ordre des films de T1 et T3 sans sphères et mélangés avec des grosses sphères (+).

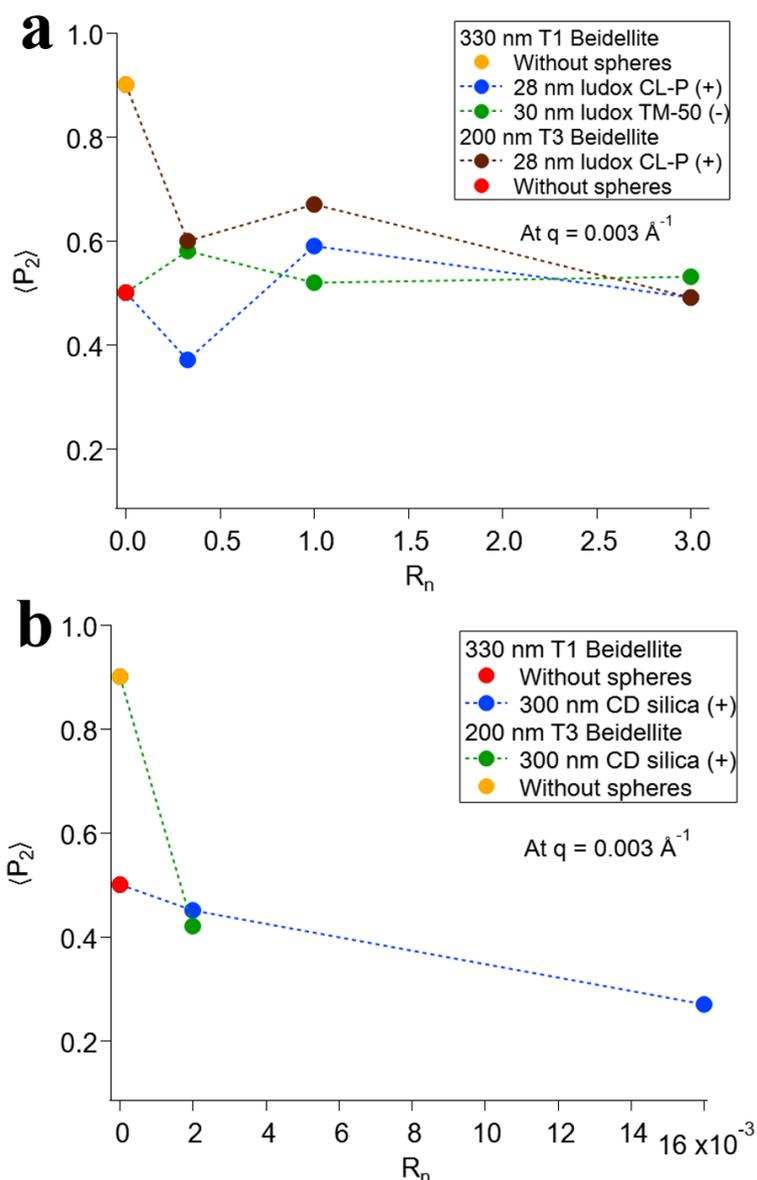
Annexe.IV-8 : Orientation à l'échelle du pic de corrélation des grosses sphères (+)

Dans cette partie, les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ ont été calculés à $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$, une valeur proche du pic de corrélation des grosses sphères (+) localisé à $q \approx 0.0035 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure.IV-11**). Cette valeur de q a été choisie pour étudier l'orientation à grande distance, car les profils azimutaux sont mieux définis à cette valeur. À cette distance, seuls quelques profils azimutaux calculés à partir des soustractions d'images présentent une contribution isotrope non-négligeable (**Annexe.IV-8-1**). Il s'agit des échantillons avec les grosses sphères (+) dont les oscillations du facteur de forme apparaissent à ces valeurs de q (**Annexe.IV-8-1**). Le film avec des feuillets de T3 et des grosses sphères (+) $R_n = 0.016$ n'a pas pu être caractérisé au ratio $R_n = 0.016$ à cause d'artefacts présents dans l'image 2D soustraite.

Annexe.IV-8-1 : Contribution isotrope en intensité normalisée des différents échantillons après utilisation de la méthode de soustraction des images 2D SAXS à $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$.

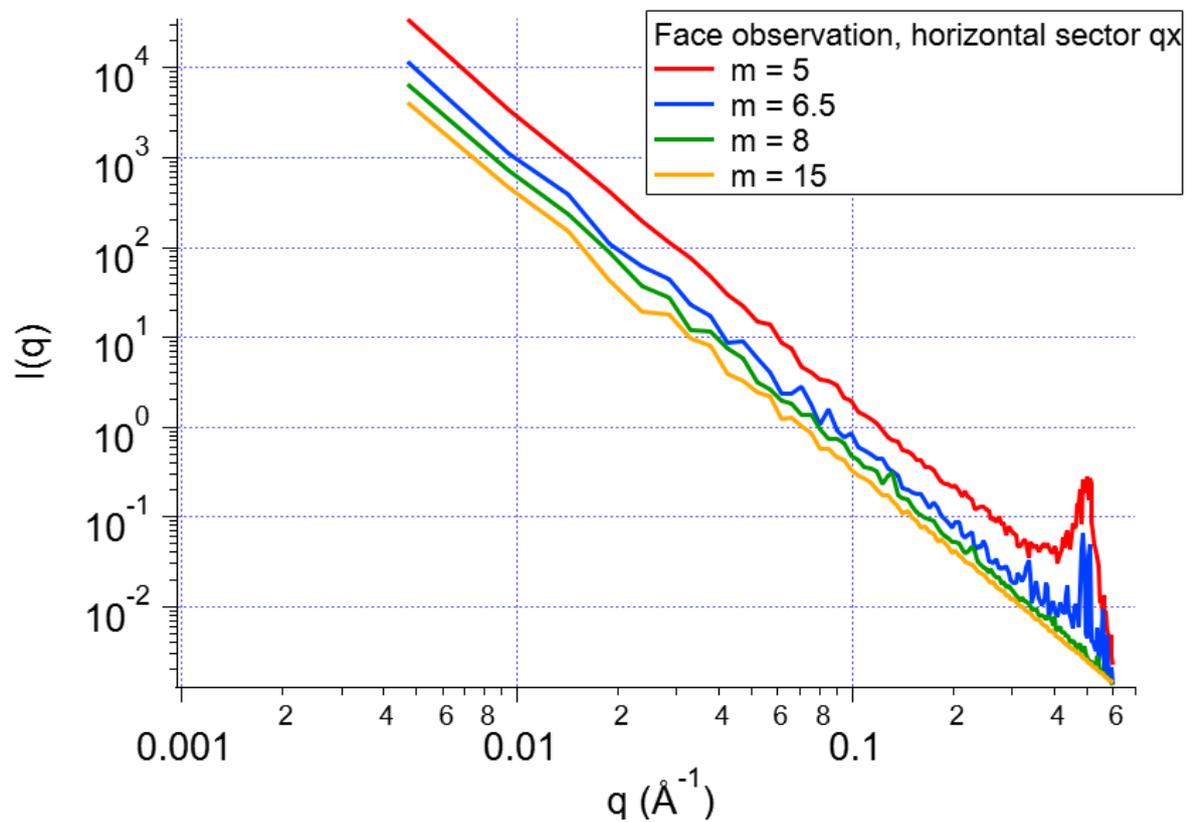
Échantillon	R_n	Intensité normalisée $f(\theta)$ de la contribution isotrope entre 60° - 120° et 240° - 300°
T1 Beid	-	0
T1 Beid + petites sphères (+)	0.333	~0.1
T1 Beid + petites sphères (+)	1.000	0
T1 Beid + petites sphères (+)	3.000	~0.1
T1 Beid + petites sphères (-)	0.333	0
T1 Beid + petites sphères (-)	1.000	0
T1 Beid + petites sphères (-)	3.000	0
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.002	0
T1 Beid + grosses sphères (+)	0.016	~0.4
T3 Beid	-	0
T3 Beid + petites sphères (+)	0.333	0
T3 Beid + petites sphères (+)	1.000	0
T3 Beid + petites sphères (+)	3.000	~0.08
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.002	~0.3
T3 Beid + grosses sphères (+)	0.016	0

L'évolution du paramètre d'ordre en fonction du ratio en nombre R_n à $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ est représentée dans l'Annexe.IV-8-2. L'évolution des paramètres d'ordre à cette échelle, à $q = 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ et à $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ est semblable. L'orientation des films de T3 beidellite est détruite par ajout de petites sphères et de grosses sphères (Annexe.IV-8-2a et IV-8-2b), alors que l'orientation des films de T1 ne montre pas de baisse significative d'orientation par ajout de sphères (Annexe.IV-8-2a et IV-8-2b). L'orientation à différentes échelles de la structure présente une évolution similaire.



Annexe.IV-8-2 : Évolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction du ratio en nombre de sphère/feuillelet R_n . (a) Paramètre d'ordre des films de T1 et T3 : sans sphères, mélangés avec des petites sphères (+) et mélangés avec des petites sphères (-) (seulement T1). (b) Paramètre d'ordre des films de T1 et T3 sans sphères et mélangés avec des grosses sphères (+).

Annexe-IV-9 : Évolution du résiduel du pic d'intensité d_{001} dans les simulations pour l'orientation « face » secteur horizontal pour différentes valeurs du paramètre m . Seules les valeurs à grands q sont représentées. En dessous de $m = 6$, le résiduel du pic est présent alors qu'au-delà de $m = 7$ le résiduel du pic n'est plus visible.



Références

- (1) Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Kogure, T.; Stanjek, H.; Stucki, J. W. Nomenclature for stacking in phyllosilicates: report of the association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2008. *Clays Clay Miner.* **2009**, 57 (1), 134-135.
- (2) Jaboyedoff, M.; Kübler, B.; Thélin, Ph. An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. *Clay miner.* **1999**, 34 (4), 601-617.
- (3) Sakhawoth, Y.; Michot, L. J.; Levitz, P.; Malikova, N. Flocculation of clay colloids induced by model polyelectrolytes: effects of relative charge density and size. *ChemPhysChem* **2017**, 18 (19), 2756-2765.
- (4) Segad, M.; Jönsson, B.; Cabane, B. Tactoid formation in montmorillonite. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (48), 25425-25433.
- (5) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Thomas, F.; Lartiges, B. S.; Waldvogel, Y.; Caillet, C.; Thieme, J.; Funari, S. S.; Levitz, P. Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study. *Langmuir* **2013**, 29 (10), 3500-3510.
- (6) Dabat, T.; Hubert, F.; Paineau, E.; Launois, P.; Laforest, C.; Grégoire, B.; Dazas, B.; Tertre, E.; Delville, A.; Ferrage, E. A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 5456.
- (7) Dabat, T.; Porion, P.; Hubert, F.; Paineau, E.; Dazas, B.; Grégoire, B.; Tertre, E.; Delville, A.; Ferrage, E. Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. *Applied Clay Science* **2020**, 184, 105354.
- (8) Bos, M. A.; Kleijn, J. M. Determination of the orientation distribution of adsorbed fluorophores using TIRF. I. Theory. *Biophysical Journal* **1995**, 68 (6), 2566-2572.

Chapitre V

Étude de la dynamique de l'eau par diffusion de neutrons

Chapitre V : Étude de la dynamique de l'eau par diffusion de neutrons

Liste des figures	292
Liste des tableaux	293
Introduction du chapitre	294
1 Transport de l'eau par diffusion de neutrons	294
1.1 Aspect expérimental	294
1.1.1 Technique QENS à temps de vol	294
1.1.2 Préparation des échantillons	296
1.1.3 Données brutes de QENS	297
1.2 Signal de l'hydrogène en QENS : Intensité élastique et quasi-élastique	299
1.2.1 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique théorique	299
1.2.2 Hydrogènes mobiles	301
1.2.3 Hydrogènes structuraux de l'argile	301
1.2.4 Hydrogènes liés aux sphères	302
1.2.5 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique expérimental	303
1.2.6 Comparaison du rapport théorique et du rapport expérimental	303
1.3 Analyse des résultats de QENS	306
1.3.1 Modèles de diffusion	306
1.3.2 Dynamique liée à l'eau interfoliaire et l'eau capillaire	307
1.3.3 Scan élastique	311
Discussion et perspectives	314
Références	316

Liste des figures

Figure.V-1 : Schéma de la technique de temps de vol de la ligne FOCUS. Image extraite du site de PSI.....	295
Figure.V-2 : Mesure de l'intensité diffusée des échantillons. (a) Intensité en fonction du temps t_{tof} . (b) Intensité en fonction de θ . Resol : vanadium. S1: T1 beidellite. S2 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 1$. S3 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. S4 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$	298
Figure.V-3 : Schéma représentant le mélange de feuillets et sphères avec les hydrogènes de l'eau interfoliaire contribuant à l'intensité quasi-élastique et les hydrogènes de la structure de l'argile et des molécules d'eau qui constitue la couche d'eau autour d'une sphère contribuant à	300
Figure.V-4 : Couche d'eau d'épaisseur de autour de la sphère de silice de rayon r . Les atomes d'hydrogène de la couche d'eau contribuent à l'intensité élastique.....	302
Figure.V-5 : Courbes d'évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ et du nombre de molécules d'eau par maille élémentaire d'argile en fonction du ratio en nombre sphère/feuille R_n . (a) Évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ calculé de manière théorique (courbe bleue) et expérimental (courbe verte) en fonction du ratio R_n . (b) Évolution du nombre de molécules d'eau par maille élémentaire d'argile calculé pour l'ensemble des échantillons à partir de la masse d'eau perdue par l'échantillon et de la masse d'argile de l'échantillon.....	305
Figure.V-6 : Ajustement des courbes de transfert d'énergie pour q compris entre 0.35 \AA^{-1} et 1.65 \AA^{-1} . Échantillon S2 considéré comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 1$. Le trait plein en bleu correspond au résultat de l'ajustement des courbes par les fonctions en traits pointillés rouges. Les traits pointillés en rouges horizontaux sont issus de la fonction background, ceux formant un pic fin résultent de la fonction delta et ceux formant un pic large correspondent à la fonction lorentzienne.....	309
Figure.V-7 : Analyse des résultats obtenues des mesures QENS suite à l'ajustement des courbes de transfert d'énergie. (a) Évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ en fonction de la valeur de q . (b) Évolution de la demi-largeur à mi-hauteur Γ en fonction de q^2	310
Figure.V-8 : Évolution du coefficient de diffusion D moyennant l'eau interfoliaire et l'eau capillaire estimée à partir de la Figure.V-7b en fonction du ratio en nombre sphère/feuille R_n	311

Figure.V-9 : Courbe d'intensité en fonction de la température $T(K)$ des mesures en scan élastique. Échantillon S1 : T1 beidellite. Échantillon S3 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. Échantillon S4 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$ 313

Liste des tableaux

Tableau.V-1 : Échantillons préparés pour les expériences en QENS, scan élastique sur la ligne FOCUS et pourcentage d'eau adsorbée par rapport à la masse des échantillons à l'état sec. 297

Introduction du chapitre

Ce chapitre décrit l'étude de la diffusion moléculaire de l'eau au sein des films autoportés. La dynamique de l'eau a été suivie par la technique de QENS (Quasi Elastic Neutron Scattering) à temps de vol qui donne des informations proches des interfaces aux temps très courts de l'ordre de la picoseconde. Ces premières mesures de dynamique sont une étude préliminaire du transport moléculaire/colloïdal dans ce type de système.

1 Transport de l'eau par diffusion de neutrons

1.1 Aspect expérimental

La section importante des noyaux d'hydrogène en diffusion incohérente de neutrons permet par la technique QENS d'accéder à la dynamique des atomes d'hydrogène (dynamique d'auto-diffusion) et donc des molécules d'eau. La technique QENS permet d'étudier la dynamique de l'eau dans divers systèmes confinés y compris ceux d'intérêt pour les sols. L'échelle caractéristique de la technique de temps de vol utilisée dans le cadre des expériences sur les films autoportés varie de quelques picosecondes à la centaine de picosecondes. Elle rend possible l'étude de la dynamique près des interfaces.

1.1.1 Technique QENS à temps de vol

La dynamique de l'eau dans les films autoportés a été étudiée par technique de temps de vol sur la ligne FOCUS de la source de neutrons SINQ à PSI. Le spectromètre utilise des neutrons froids pour effectuer des mesures de transfert d'énergie $\hbar\omega$. La [Figure.V-1](#) décrit l'instrument de la ligne FOCUS. Le faisceau est réduit et haché par un « disc chopper ». Les neutrons diffusés parcourent une distance de temps de vol de 2.5 m à travers un collimateur radial avant d'arriver dans une boîte remplie d'argon et d'être détectés par un total de 375 tubes rectangulaires d'hélium 3. Les détecteurs couvrent une gamme d'angles de diffusion allant de 10° à 130°. Dans le cadre des expériences effectuées sur cet instrument, la longueur d'onde incidente a été fixée à $\lambda = 6 \text{ \AA}$ par le monochromateur PG(002) de la ligne. La largeur à mi-hauteur de la résolution en énergie était de 45 μeV avec une gamme de vecteurs de diffusion

$q = 0.3 - 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité est mesurée en fonction de l'angle 2θ et du temps de vol t_{tof} . Elle est ensuite convertie par l'intermédiaire de la double différentielle de la section efficace des neutrons en fonction de diffusion incohérente $S_{inc}(q, \omega)$ qui contient les informations sur la dynamique au sein de l'échantillon.

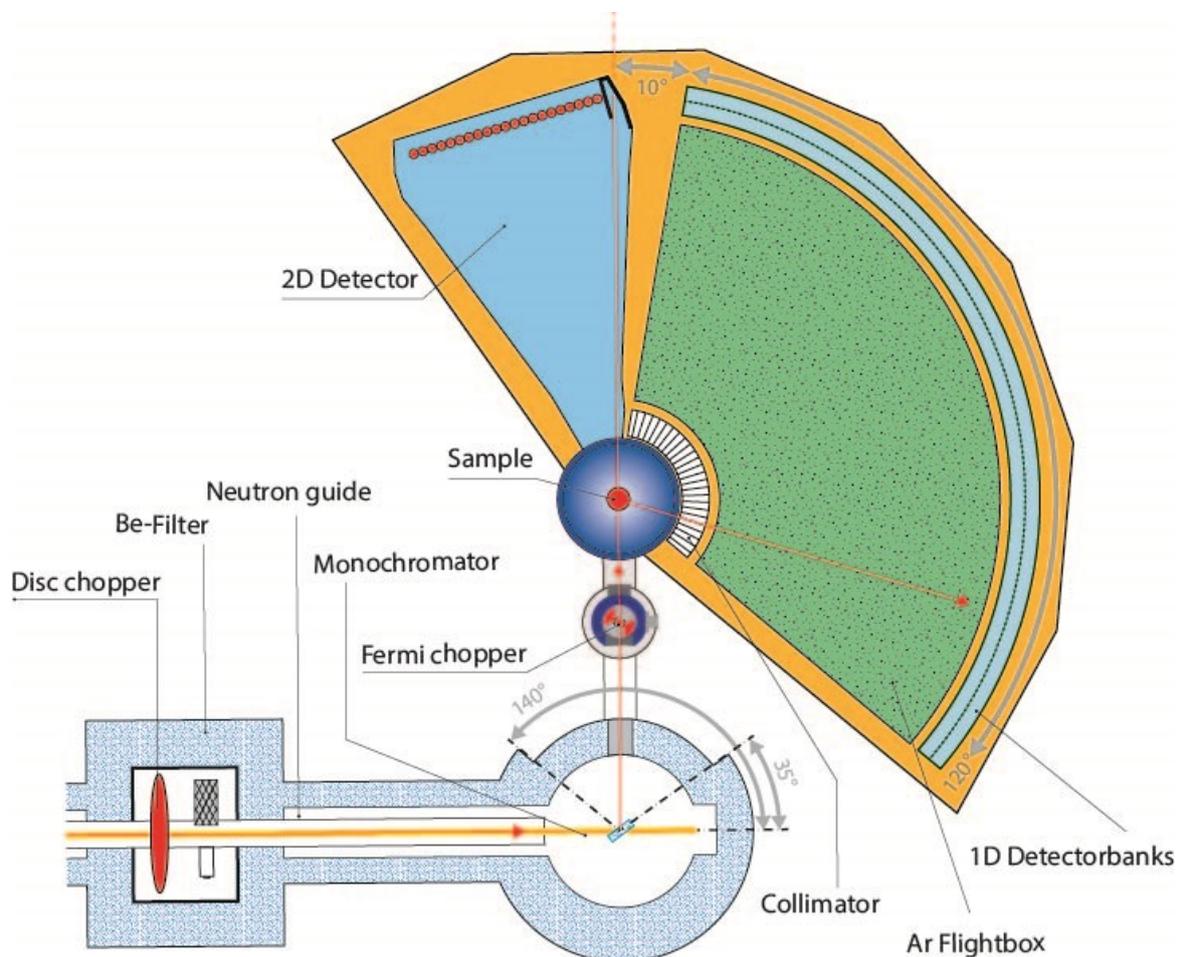


Figure.V-1 : Schéma de la technique de temps de vol de la ligne FOCUS. Image extraite du site de PSI.

1.1.2 Préparation des échantillons

Le même protocole expérimental de préparation des films autoportés a été utilisé dans les techniques MEB, TXM X-durs, diffusion de rayons X et diffusion de neutrons QENS (voir le **chapitre II : 1.3**). Les expériences de QENS mesurent la dynamique du proton d'hydrogène des échantillons due à sa grande section efficace incohérente, la principale contribution en intensité diffusée provient de l'hydrogène. Il est donc nécessaire qu'une certaine quantité d'eau soit contenue dans les films pour caractériser une dynamique.

L'épaisseur d'eau dans la cellule liée à l'adsorption d'eau par l'échantillon doit être proche de 0.2 mm. Les films autoportés ont initialement été hydratés dans un dessiccateur à 95 % d'humidité contenant du sulfate de potassium K_2SO_4 pendant 2 semaines, puis mis dans une feuille d'aluminium et par la suite dans la cellule sous une boîte à gants. Une cellule contient environ 70 à 90 films autoportés produits au même ratio R_n , l'ensemble constituant un échantillon. Les films n'ont pas été orientés dans la cellule, par conséquent les empilements de feuillets ne sont pas orientés. À partir des premières mesures en QENS, il a été déduit que la quantité d'eau dans les échantillons était trop importante. Les films ont à nouveau été placés dans un dessiccateur à 75 % d'humidité contenant du chlorure de sodium $NaCl$ pendant environ 24h, il s'agit des échantillons du **Tableau.V-1**. Les masses avant et après hydratation des différents échantillons ont été mesurées, ce qui nous a permis de déterminer le pourcentage d'eau adsorbée par rapport à la masse de chaque échantillon à l'état sec (**Tableau.V-1**). À cette humidité relative, une bicouche d'eau est présente entre les feuillets de beidellite. La masse des échantillons a été mesurée avant hydratation, après hydratation dans le dessiccateur et séchée à 120 °C une fois les échantillons caractérisés sur l'instrument FOCUS pour en déduire la masse d'eau adsorbée par chaque échantillon. Les échantillons dont la dynamique a été étudiée en QENS sont présentés dans le **Tableau.V-1**. Les films autoportés ont été préparés avec des feuillets de T1 beidellite et des petites sphères (+). Les résultats d'imageries TEM ont montré que les petites sphères (+) se placent sur les bords et la surface basale des feuillets alors que les petites sphères (-) se placent seulement sur les bords des feuillets (voir le **chapitre III : 1.2.3 et 1.2.4**). En diffusion de rayons X, l'ajout des sphères positives n'impacte pas l'orientation des feuillets de T1 beidellite, mais l'intensité du « pic de corrélation croisées » sphère/feuille observé en simulation évolue en fonction du ratio R_n (voir le **chapitre IV : 2.4.1**). La quantité de T1 beidellite obtenue après centrifugation est plus importante que la quantité de T3 beidellite (voir le **chapitre II : 1.1**). Il a donc été décidé dans ces premières expériences de QENS de

préparer des films autoportés contenant de la T1 beidellite au vu de la quantité de films autoportés nécessaire pour chaque échantillon. Les cinq échantillons ont été caractérisés en QENS à 294 K et trois des cinq échantillons ont été mesurés par scan élastique dans l'intervalle de température entre 180 K et 294 K. Des mesures QENS ont aussi été réalisées sur une cellule contenant du vanadium pour déterminer la résolution de l'instrument et sur une cellule vide pour en soustraire sa contribution des résultats lors de la réduction des données.

Tableau.V-1 : Échantillons préparés pour les expériences en QENS, scan élastique sur la ligne FOCUS et pourcentage d'eau adsorbée par rapport à la masse des échantillons à l'état sec.

Composition de l'échantillon	Nom de l'échantillon	R_n	Scan élastique	Eau adsorbée (%) par rapport à la masse sèche
T1 beidellite	S1	-	180-294 K	17
T1 beidellite + petites sphères (+)	S3	0.3	180-294 K	24
T1 beidellite + petites sphères (+)	S2	1.0	-	21
T1 beidellite + petites sphères (+)	S4	3.0	180-294 K	24
T1 beidellite + petites sphères (+)	S5	10	-	31

1.1.3 Données brutes de QENS

Les données de QENS ont été réduites et analysées sur le logiciel DAVE développé par NIST. Les mesures du vanadium et de la cellule vide ont été utilisées pour la résolution et la soustraction de la contribution de la cellule lors de la réduction des données. La réduction des données transforme l'intensité $I(2\theta, t_{tof})$ (Figure.V-2) en fonction de diffusion $S_{inc}(q, \omega)$ (Figure.V-6) en fonction du transfert d'énergie $\hbar\omega$ à différents q .

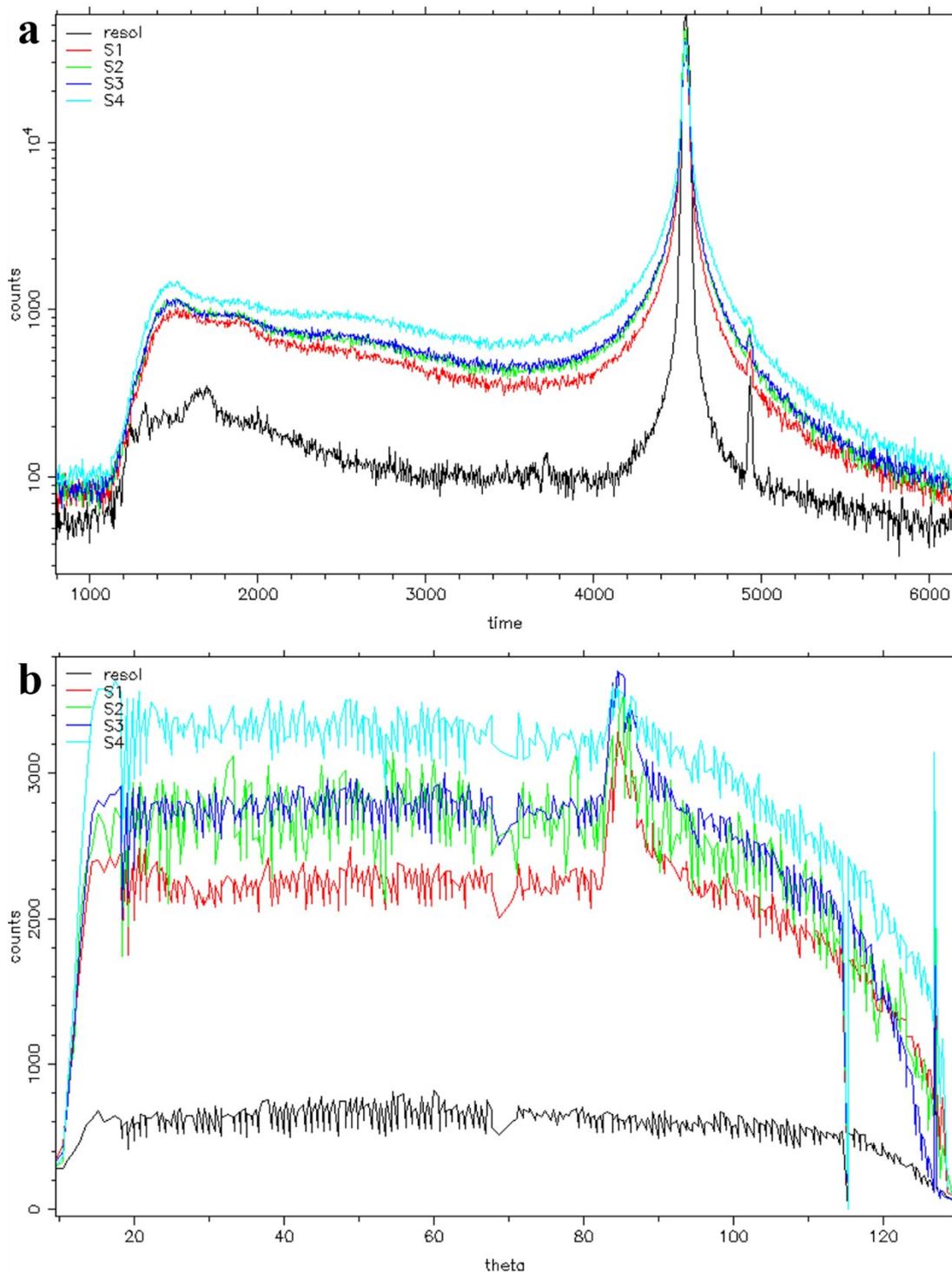


Figure.V-2 : Mesure de l'intensité diffusée des échantillons. (a) Intensité en fonction du temps t_{tof} . (b) Intensité en fonction de θ . Resol : vanadium. S1: T1 beidellite. S2 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 1$. S3 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. S4 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$.

La **Figure.V-2a** représente l'intensité diffusée en fonction du temps intégré sur l'ensemble des angles θ . Un élargissement quasi-élastique du pic d'intensité est visible (le pic se situe à $t \sim 4500$ s) dans les échantillons S1, S2, S3 et S4 par rapport à la fonction de résolution du vanadium (courbe noire). La **Figure.V-2b** montre l'intensité diffusée en fonction de θ intégrée en fonction du temps. Une chute de l'intensité diffusée est visible aux grandes valeurs de θ , elle est induite par l'effet d'ombre de la cellule contenant l'échantillon. Cette diminution est liée à l'orientation de la cellule qui forme un angle de 45° avec le faisceau incident. Dans cette configuration, aux grandes valeurs de θ la quantité de neutrons diffusée par la cellule dans cette zone est plus faible. De plus, un pic est observable à un angle $\theta \approx 85^\circ$, c'est le pic de la hk0 qui correspond à une valeur de $q \approx 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ (obtenue par l'équation : $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$).

1.2 Signal de l'hydrogène en QENS : Intensité élastique et quasi-élastique

Dans un signal de QENS, il est important de prendre en compte les intensités relatives du signal élastique et quasi-élastique. Le rapport de ces deux intensités peut être estimé grâce à la connaissance de la composition de notre système. La technique de temps de vol mesure essentiellement la diffusion incohérente de l'hydrogène qui est particulièrement dominante dans ce type de système argileux hydraté. Le nombre d'hydrogènes mobiles contribuant à l'intensité quasi-élastique est déterminable théoriquement et expérimentalement à partir de la formule structurale de la beidellite¹ et des pesées de masse d'argile des échantillons.

1.2.1 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique théorique

La **Figure.V-3** présente les atomes d'hydrogène de l'échantillon contribuant à l'intensité quasi-élastique et élastique du rapport théorique. Les hydrogènes de l'eau interfoliaire de l'argile sont mobiles et contribuent à l'intensité quasi-élastique. Les hydrogènes de la structure de l'argile sont immobiles et contribuent à l'intensité élastique du signal QENS. En considérant qu'il existe une couche d'eau autour de chaque sphère², les hydrogènes de la couche d'eau aussi contribuent à l'intensité élastique.

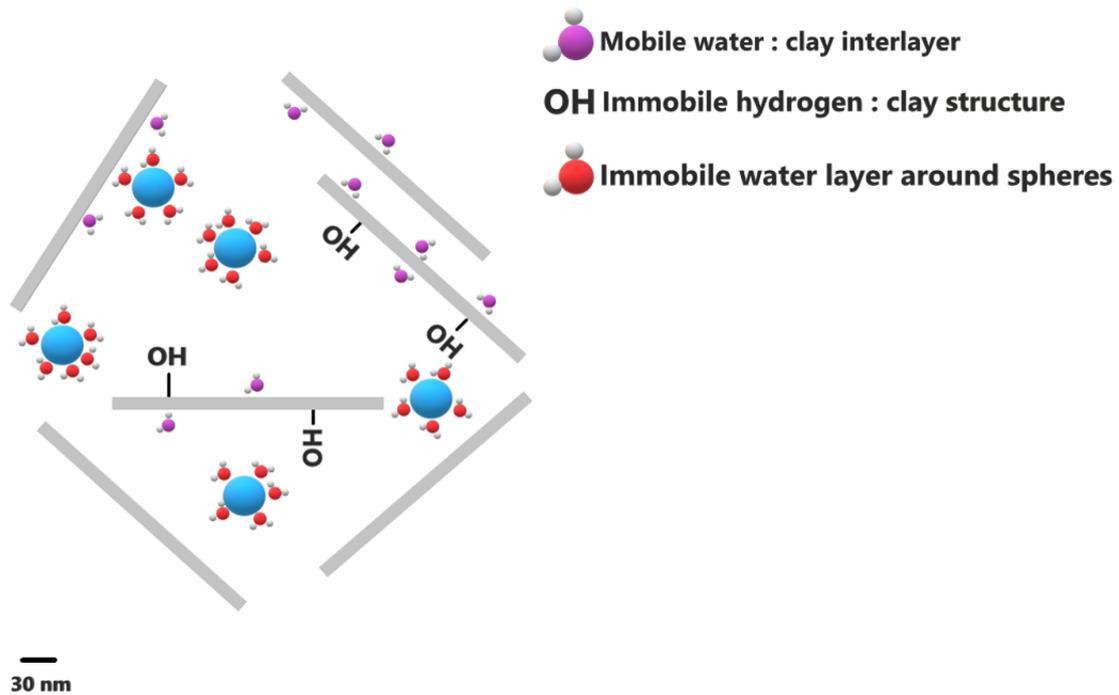


Figure.V-3 : Schéma représentant le mélange de feuillets et sphères avec les hydrogènes de l'eau interfoliaire contribuant à l'intensité quasi-élastique et les hydrogènes de la structure de l'argile et des molécules d'eau qui constitue la couche d'eau autour d'une sphère contribuant à l'intensité élastique.

Le rapport entre l'intensité quasi-élastique et celle élastique est relié aux nombres d'hydrogènes mobiles et structuraux par l'équation suivante :

$$\frac{I_{qel}}{I_{el}} = \frac{n(H - H_2O_{clay})}{n(H - struc_{clay}) + n(H - H_2O_{sphere})} \quad (V - 1)$$

Avec $n(H - H_2O_{clay})$ le nombre d'atomes H mobiles de l'eau présent dans l'espace interfoliaire des argiles, $n(H - struc_{clay})$ le nombre d'atomes H structuraux de l'argile et $n(H - H_2O_{sphere})$ le nombre d'atomes H lié à la couche d'eau présente autour des sphères et qui ne participent pas à la dynamique. L'hypothèse concernant le terme $n(H - H_2O_{sphere})$ est discutée dans la partie 1.2.5. D'après les hypothèses de cette équation, seules les molécules d'eau de l'espace interfoliaire contribuent à la dynamique quasi-élastique. À une humidité relative de 75 %, la quantité d'eau capillaire des pores formés dans des smectites sodiques synthétiques est négligeable³. Cette eau mobile, liée à l'argile ne sera pas prise en compte dans les résultats obtenus par l'équation (V-1).

1.2.2 Hydrogènes mobiles

Dans une argile de type smectite, pour une pression relative de 0.85 environ dix molécules d'eau⁴ sont présentes par cation de sodium Na^+ . D'après la formule structurale de la beidellite¹ $(Si_{7.27}Al_{0.73})(Al_{3.77}Fe_{0.11}^{3+}Mg_{0.21})O_{20}(OH)_4Na_{0.67}$, 0.67 cations Na^+ sont présents par maille élémentaire de beidellite, alors 6.7 molécules d'eau sont présentes par maille et 13.4 atomes d'hydrogène. Soit M la masse molaire de la maille de beidellite, alors la masse d'une maille est donnée par l'équation suivante :

$$m_m = \frac{M}{N_A} \quad (V - 2)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro tel que : $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Il est alors possible d'exprimer le nombre d'hydrogènes mobiles en fonction de la masse d'argile m_a de l'échantillon tel que :

$$n(H - H_2O_{clay}) = 13.4 \frac{m_a}{m_m} \quad (V - 3)$$

1.2.3 Hydrogènes structuraux de l'argile

Le nombre d'hydrogènes structuraux est estimé à partir de la formule structurale de la beidellite, en sachant que dans une maille il y a 4 atomes d'hydrogène. En utilisant l'équation (V-2), le nombre d'hydrogènes structuraux en fonction de la masse d'argile m_a est déterminé par la relation :

$$n(H - struc_{clay}) = 4 \frac{m_a}{m_m} \quad (V - 4)$$

Le nombre d'hydrogènes mobiles estimé par l'équation (V-3) est trois fois supérieur au nombre d'hydrogènes structuraux calculés par l'équation (V-4).

1.2.4 Hydrogènes liés aux sphères

Le nombre d'atomes d'hydrogène lié aux sphères est basé sur l'hypothèse de l'existence d'une couche d'eau autour de chaque sphère de silice². Les petites sphères (+) sont enrobées par de l'alumine et on considère que cette couche d'eau ne participe pas à la dynamique, mais contribue à l'intensité élastique du signal de QENS. La **Figure.V-4** représente la sphère de silice de diamètre r et la couche d'eau de rayon $d_e = 0.3 \text{ nm}$. Le volume de la couche d'eau est déterminé par l'équation suivante :

$$V_{ce} = \frac{4}{3}\pi((r + d_e)^3 - r^3) \quad (\text{V} - 5)$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène dans la couche de volume V_{ce} est déterminé à partir du volume d'une molécule d'eau $V_e = 0.03 \text{ nm}^3$ par l'équation suivante :

$$N_H = 2 \frac{V_{ce}}{V_e} \quad (\text{V} - 6)$$

L'équation (V-6) exprime le nombre d'atomes d'hydrogène dans la couche d'eau autour d'une sphère. Pour connaître le nombre d'hydrogènes en fonction de la masse de l'ensemble des sphères de l'échantillon, on calcule d'abord la masse d'une sphère par l'équation suivante :

$$m_s = \frac{4}{3}\pi\rho_s r^3 \quad (\text{V} - 7)$$

Avec $\rho_s \approx 2.4 \text{ g/cm}^3$ la densité de la silice et r le rayon de la sphère. Le nombre d'atomes d'hydrogène en fonction de la masse de sphères de l'échantillon M_s est donné par l'équation suivante:

$$n(H - H_2O_{sphere}) = N_H \frac{M_s}{m_s} \quad (\text{V} - 8)$$

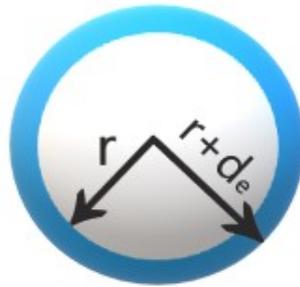


Figure.V-4 : Couche d'eau d'épaisseur d_e autour de la sphère de silice de rayon r . Les atomes d'hydrogène de la couche d'eau contribuent à l'intensité élastique.

1.2.5 Rapport d'intensité quasi-élastique/élastique expérimental

La différence entre le rapport d'intensité $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ calculé de manière théorique et de manière expérimentale est liée au nombre d'atomes d'hydrogène mobiles $n(H - H_2O_{clay})$. Dans le rapport théorique, on considère 10 molécules d'eau par cation Na^+ de l'espace interfoliaire. Alors que dans le rapport expérimental, le nombre d'atomes d'hydrogène mobiles est considéré à partir de la masse d'eau perdue m_p par l'échantillon après séchage à 120°C dans l'étuve. De plus, on considère que la couche d'eau autour des sphères est toujours présente après séchage à 120°C elle n'est donc pas comptée dans la masse d'eau perdue. Pour calculer le nombre d'atomes d'hydrogène mobiles expérimentaux, on calcule d'abord la masse d'une molécule d'eau telle que :

$$m_e = \frac{M_{H_2O}}{N_A} \quad (V - 9)$$

Avec $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau et N_A le nombre d'Avogadro. Le nombre d'atomes d'hydrogène mobiles est alors déterminé par l'équation suivante :

$$n(H - H_2O_{clay})_{exp} = 2 \frac{m_p}{m_e} \quad (V - 10)$$

Où m_p est la masse d'eau perdue par l'échantillon après séchage à 120°C et m_e la masse d'une molécule d'eau.

1.2.6 Comparaison du rapport théorique et du rapport expérimental

La **Figure.V-5a** présente la comparaison du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ calculé de manière théorique et de manière expérimentale en fonction du ratio en nombre de sphère/feuillet R_n . Le rapport théorique diminue d'un facteur 1.5 lorsque le ratio R_n augmente. Cette diminution est causée par le terme $n(H - H_2O_{sphere})$ qui augmente lorsqu'il y a plus de sphères dans les échantillons. Cependant, le rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ expérimental augmente de manière significative en fonction de R_n . Dans le rapport théorique, on considère que l'eau mobile des échantillons concerne seulement l'interfoliaire et on considère 10 molécules d'eau par cation interfoliaire (voir **1.2.2**). Alors que dans le rapport expérimental, on considère la masse d'eau perdue par les échantillons. On voit

plus d'eau mobile dans les résultats des rapports expérimentaux qui peut être associée à de l'eau capillaire dans les pores larges des mélanges feuillet-sphère. Cette eau contribue au signal quasi-élastique.

Intéressons-nous à l'évolution du nombre de molécules d'eau par maille d'argile en fonction du ratio R_n calculé à partir des pesées expérimentales (**Figure.V-5b**). Le nombre de molécules par maille élémentaire d'argile augmente en fonction du ratio R_n et suit l'évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ expérimental. En considérant l'échantillon S1 sans sphères comme référence, c'est-à-dire contenant de l'eau mobile seulement dans l'espace interfoliaire, on peut définir deux zones sur la **Figure.V-5b**. La première zone en dessous de l'échantillon S1 correspond à de l'eau interfoliaire et la seconde zone correspond à de l'eau autre que celle de l'interfoliaire qu'on peut qualifier comme eau capillaire résultant des pores de la structure feuillet-sphère. Les signaux de QENS sont donc le résultat d'une dynamique de l'eau provenant de l'interfoliaire et de l'eau capillaire des échantillons mixtes feuillet-sphère. Le rapport théorique considère seulement l'eau de l'espace interfoliaire. Alors que, l'approche du rapport expérimental permet de prendre en compte l'eau capillaire résultant de la structure feuillet-sphère.

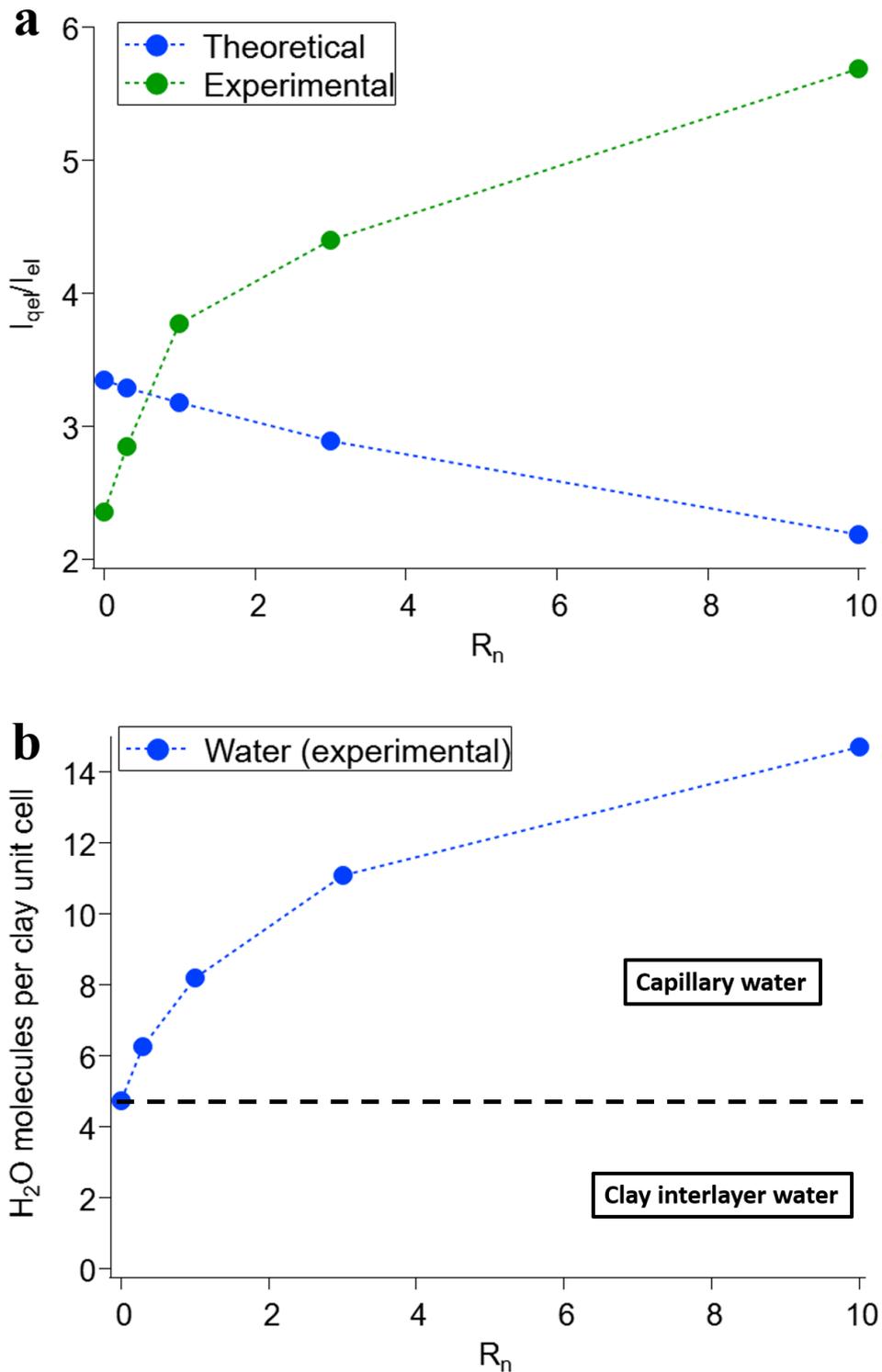


Figure.V-5 : Courbes d'évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ et du nombre de molécules d'eau par maille élémentaire d'argile en fonction du ratio en nombre sphère/feuillelet R_n . (a) Évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ calculé de manière théorique (courbe bleue) et expérimental (courbe verte) en fonction du ratio R_n . (b) Évolution du nombre de molécules d'eau par maille élémentaire d'argile calculé pour l'ensemble des échantillons à partir de la masse d'eau perdue par l'échantillon et de la masse d'argile de l'échantillon.

1.3 Analyse des résultats de QENS

1.3.1 Modèles de diffusion

L'eau présente dans les échantillons peut provenir de l'espace interfoliaire des argiles et du confinement dans les pores issus de la structure formée par le mélange feuillet-sphère. Cet aspect a été mis en évidence à l'aide du calcul du rapport I_{qel}/el de manière théorique et expérimental. La dynamique de l'eau étudiée en QENS est un ensemble de ces deux populations d'eau. Pour analyser les signaux de QENS et obtenir des informations sur la dynamique de l'eau il est nécessaire d'ajuster les courbes $S_{inc}(q, \omega)$ à différentes valeurs de q (**Figure.V-6**). En émettant l'hypothèse que les mouvements de translation et de rotation sont indépendants (voir le **chapitre II : 2.6.4**), la fonction de diffusion incohérente peut être décrite par l'équation suivante⁴ :

$$S_{inc}(q, \omega) = [S_{trans}(q, \omega) \otimes S_{rot}(q, \omega)] e^{-\langle u^2 \rangle q^2 / 3} \quad (V - 11)$$

Avec $\langle u^2 \rangle$ la moyenne quadratique de vibration de l'atome d'hydrogène et $e^{-\langle u^2 \rangle q^2 / 3}$ le facteur de Debye-Waller. De plus, en dessous de $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ la dynamique de rotation peut être négligée⁴. Dans cette étude, nous considérons seulement la dynamique d'auto-diffusion liée au mouvement de translation à longue portée des atomes d'hydrogène. Cette diffusion translationnelle permet de décrire la fonction de diffusion incohérente par une fonction lorentzienne⁵ :

$$S_{trans}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(q)}{\omega^2 + \Gamma^2(q)} \quad (V - 12)$$

Avec $\Gamma(q)$ la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne. Aux faibles valeurs de q , la demi-largeur à mi-hauteur $\Gamma(q)$ peut-être approximée par un modèle de diffusion continue donné par la loi de Fick :

$$\Gamma = \hbar D q^2 \quad (V - 13)$$

Avec $\hbar = 0.658 \text{ meV.ps}$ la constante réduite de Planck, D le coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et q le vecteur d'onde en \AA^{-1} . Les résultats de QENS qui seront présentés par la suite ont été réduits et analysés entre -0.5 et 0.5 meV pour des vecteurs d'ondes variant de $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ à $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$. Dans l'analyse, une seule fonction de Lorentz est utilisée pour étudier

la dynamique de translation. Elle permet de moyenniser la dynamique de l'eau interfoliaire et capillaire présentes dans les échantillons.

1.3.2 Dynamique liée à l'eau interfoliaire et l'eau capillaire

Dans cette analyse, les courbes de transfert d'énergie à différents q sont ajustées avec les fonctions suivantes : background, delta et lorentzienne. La fonction background prend en compte le décalage de l'intensité avec l'origine en ordonnée, la fonction delta ajuste le pic élastique par la fonction de résolution de l'échantillon de vanadium et la fonction lorentzienne traite la partie quasi-élastique de l'intensité. Les résultats des ajustements avec cette méthode entre $q = 0.35 - 1.65 \text{ \AA}^{-1}$ sont représentés dans la **Figure.V-6** pour l'échantillon de T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 1$. Les résultats montrent que l'utilisation d'une seule lorentzienne moyennant les deux populations d'eau est correcte pour prendre en compte la partie quasi-élastique des signaux sauf pour les deux premières valeurs de q et à $q = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$.

La **Figure.V-7a** présente l'évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ en fonction de q estimé à partir de l'ajustement des signaux de la **Figure.V-6**. Ces ajustements permettent de calculer le rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ d'une troisième façon. L'intensité quasi-élastique est un des paramètres de la fonction lorentzienne et l'intensité élastique un des paramètres de la fonction delta. Dans la zone $q = 0.35 - 0.85 \text{ \AA}^{-1}$, le rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ est fixé à la même valeur pour un même échantillon afin de garder une cohérence dans l'évolution du rapport aux différentes valeurs de q . Lorsque le rapport n'est pas fixé à la même valeur, les premières valeurs de la demi-largeur à mi-hauteur Γ en fonction de q^2 représentés sur la **Figure.V-7b** sont supérieures aux valeurs de Γ suivantes. Elles ont donc été fixées à la même valeur en rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ ce qui permet de déduire un coefficient de diffusion à partir de l'équation (V-13). Le rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ est plus élevé pour les échantillons avec plus de sphères (**Figure.V-7a**). Cette observation va dans le sens des rapports $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ calculés à partir des pesées expérimentales (voir 1.2.6). Les valeurs de la **Figure.V-7a** sont cependant plus faibles que les valeurs expérimentales de la **Figure.V-5a**. Les valeurs obtenues sont sensibles à la méthode d'ajustement des courbes de la **Figure.V-6**. Elles peuvent donc varier en modifiant la méthode d'ajustement. Cependant la méthode d'ajustement a été choisie en

fonction de la dynamique de ce type d'échantillon contenant une phase argileuse. Il est donc plus intéressant de comparer l'évolution du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ selon le ratio en nombre R_n que de comparer la différence entre les valeurs du rapport $\frac{I_{qel}}{I_{el}}$ dans la **Figure.V-5a** et dans la **Figure.V-7a**. Le coefficient de diffusion D du modèle de Fick est estimé dans la zone de q représentée par le trait en pointillés noirs dans la **Figure.V-7b**.

L'évolution du coefficient de diffusion D en fonction du ratio R_n est représentée dans la **Figure.V-8**. La valeur du coefficient de diffusion augmente avec le ratio en nombre de sphère/feuillelet R_n . L'échantillon avec le plus de sphères a un coefficient de diffusion plus élevé. La valeur du coefficient de diffusion reste inférieure au coefficient de diffusion de l'eau dans le bulk^{6,7} : $2.3 \times 10^{-9} m^2/s$. Le coefficient de diffusion D moyennant l'eau interfoliaire et l'eau capillaire augmente avec le ratio R_n car plus d'eau capillaire semble être présente dans les échantillons avec le plus de sphères (**Figure.V-5b**).

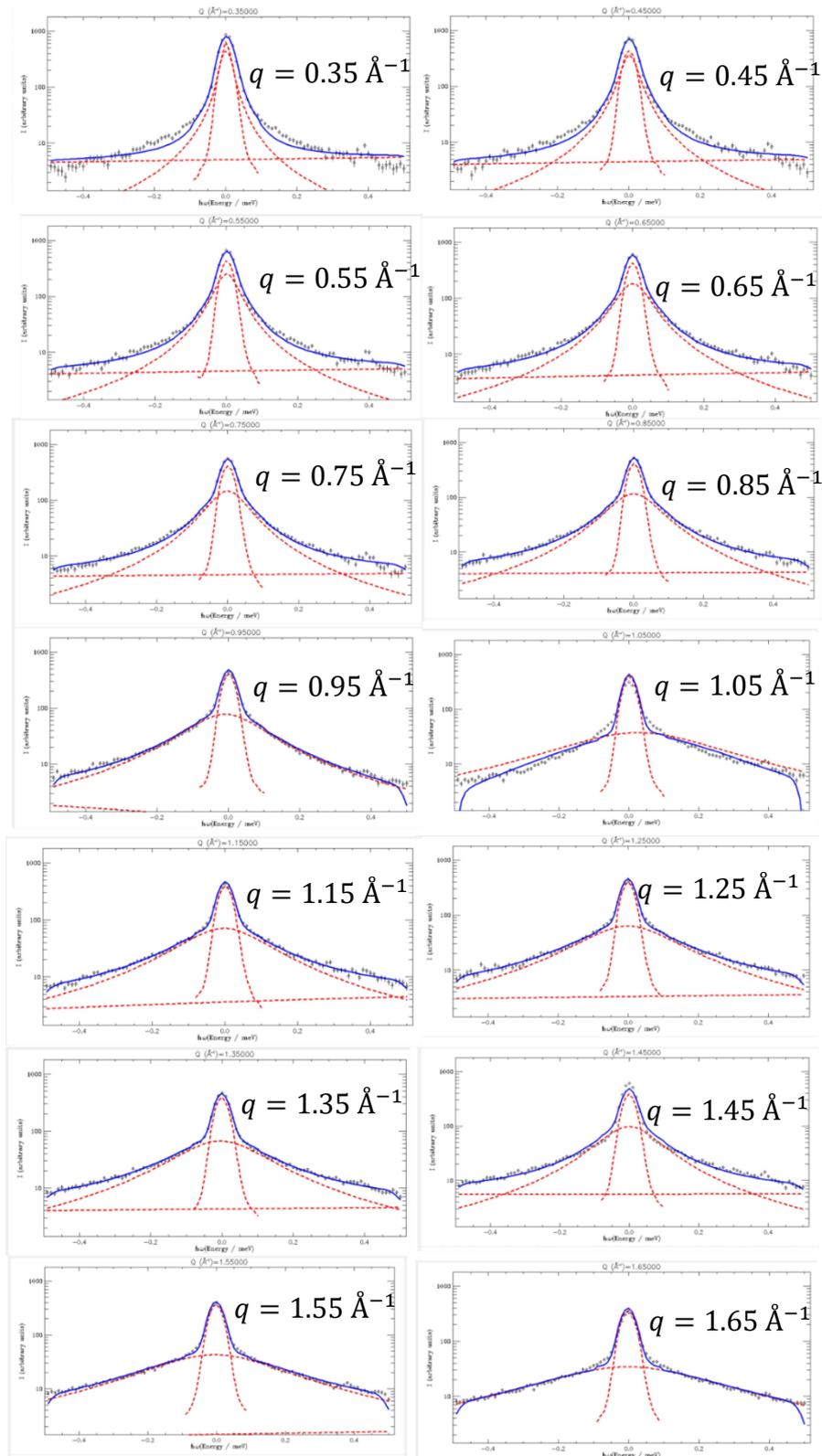


Figure.V-6 : Ajustement des courbes de transfert d'énergie pour q compris entre 0.35 \AA^{-1} et 1.65 \AA^{-1} . Échantillon S2 considéré comme exemple : T1 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 1$. Le trait plein en bleu correspond au résultat de l'ajustement des courbes par les fonctions en traits pointillés rouges. Les traits pointillés en rouges horizontaux sont issus de la fonction background, ceux formant un pic fin résultent de la fonction delta et ceux formant un pic large correspondent à la fonction lorentzienne.

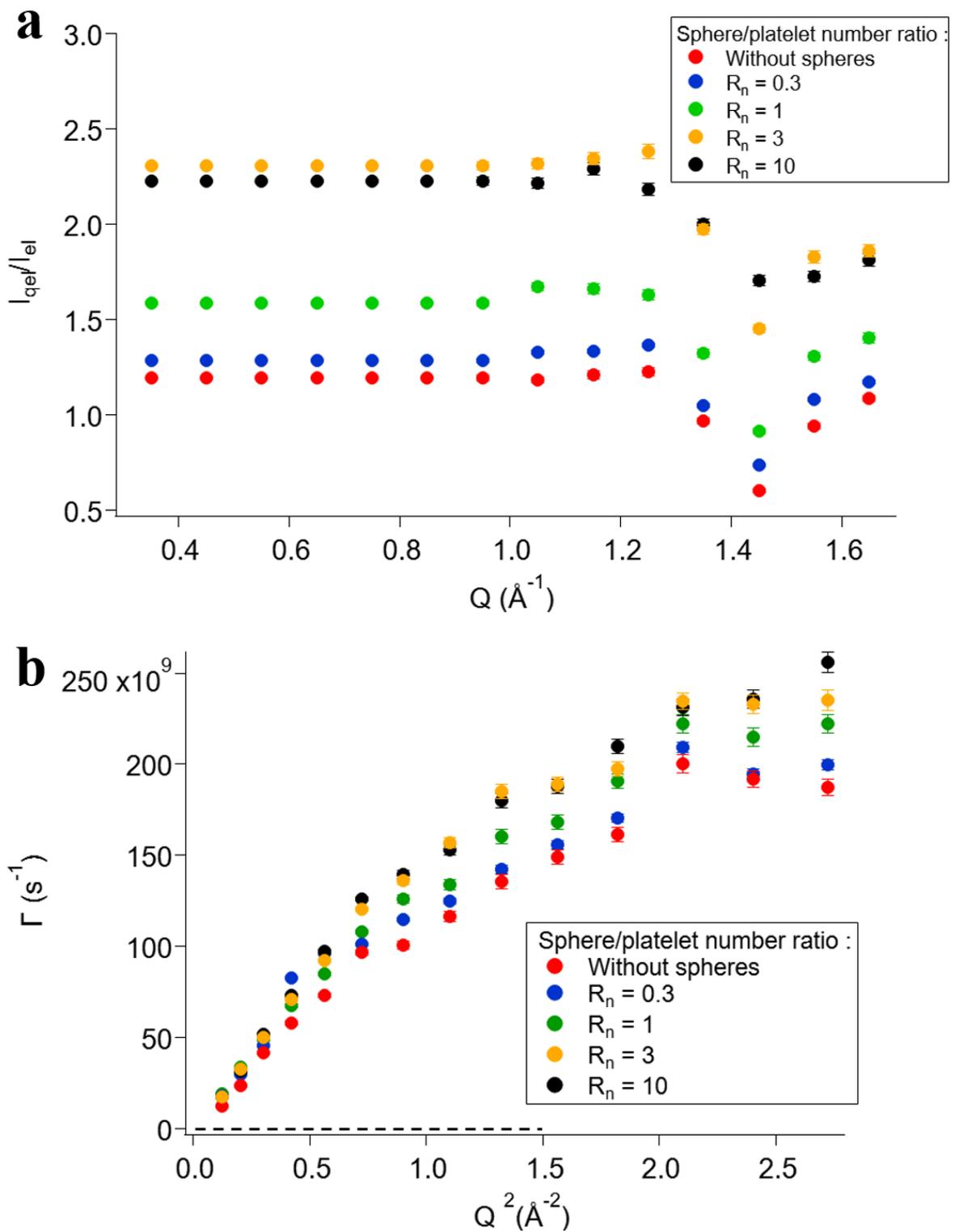


Figure.V-7 : Analyse des résultats obtenues des mesures QENS suite à l'ajustement des courbes de transfert d'énergie. (a) Évolution du rapport $\frac{I_{qe}}{I_{el}}$ en fonction de la valeur de q . (b) Évolution de la demi-largeur à mi-hauteur Γ en fonction de q^2 .

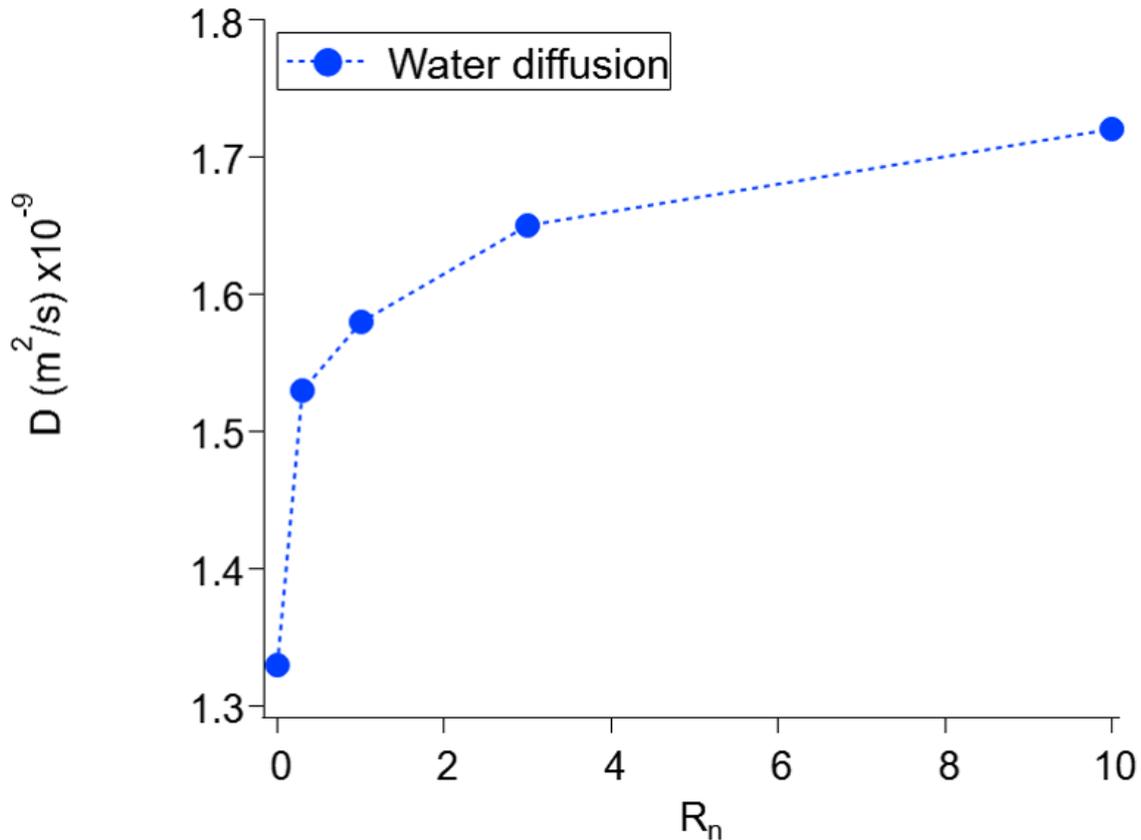


Figure.V-8 : Évolution du coefficient de diffusion D moyennant l'eau interfoliaire et l'eau capillaire estimée à partir de la [Figure.V-7b](#) en fonction du ratio en nombre sphère/feuillelet R_n .

1.3.3 Scan élastique

Les mesures en scan élastique ont été effectuées pour trois échantillons de 180 à 294K ([Tableau.V-1](#)). Les courbes d'intensités en fonction de la température des trois différents échantillons ont été obtenues sur le programme de ligne FOCUS et sont présentées dans la [Figure.V-9](#). Les courbes rouges représentent le signal élastique des différents échantillons. Les courbes vertes représentent l'évolution de l'intensité QENS 1 intégrée sur la gamme de transfert d'énergie : 0.1-0.2 meV. Les courbes bleues présentent l'évolution de l'intensité QENS 2 intégrée sur la gamme de transfert d'énergie : 0.3-0.4 meV. Les mesures en scan élastique montrent l'évolution de la dynamique élastique et quasi-élastique d'un échantillon à différentes températures, sachant qu'à plus faible température la dynamique est ralentie et l'intensité élastique est plus importante. L'intensité élastique (courbe rouge) est comparée aux intensités quasi-élastique QENS 1 et QENS 2 du même échantillon en fonction de la température T . À

basse température, l'intensité élastique est plus élevée pour les trois échantillons, car la dynamique est gelée.

Les trois courbes ne présentent pas une transition abrupte de l'eau bulk, qui est de manière générale aux alentours de 273 K. L'échantillon S1 présente un changement de pente de la courbe QENS 1 à environ 220 K (**Figure.V-9**). L'échantillon S3 ne présente pas de transition abrupte ni de changement significatif de pente (**Figure.V-9**). L'échantillon S4 présente une transition abrupte autour de 238 K, qui peut être la signature d'une quantité importante d'eau dans un environnement homogène à l'intérieur de l'échantillon. De plus à partir de cette transition abrupte au point de fusion $T \sim 238 K$, on peut estimer la taille des pores de cet environnement homogène en utilisant l'équation de Gibbs-Thomson définie par :

$$x = T_m^b \frac{4\sigma_{sl} \cos \Phi}{H_f \rho_s (T_m^b - T_m)} \quad (V - 14)$$

Avec x le diamètre d'un pore cylindrique de longueur infinie, $T_m^b = 273 K$ le point de fusion du bulk, $\sigma_{sl} = 75.6 \times 10^{-3} N.m^{-1}$ la tension de surface eau-air, $\Phi = 0^\circ$ l'angle de contact de l'eau avec l'échantillon (en considérant ici une surface totalement hydrophile), $H_f = 333.5 J.g^{-1}$ l'enthalpie de fusion de l'eau, $\rho_s = 10^6 g.m^{-3}$ la densité volumique de l'eau et la transition de la température de fusion induite par le confinement de l'eau dans le pore est $T_m = 238 K$ tel que $T_m^b - T_m = 35 K$. La taille de pore obtenue est $x \sim 7$ nm pour l'échantillon S4. L'équation de Gibbs-Thomson permet de faire une approximation de la taille des pores d'un milieu homogène où l'eau est confinée. Au vu de la taille de pore trouvée, il peut s'agir d'eau capillaire confinée dans des pores larges résultant de la structure mixte feuillet-sphère.

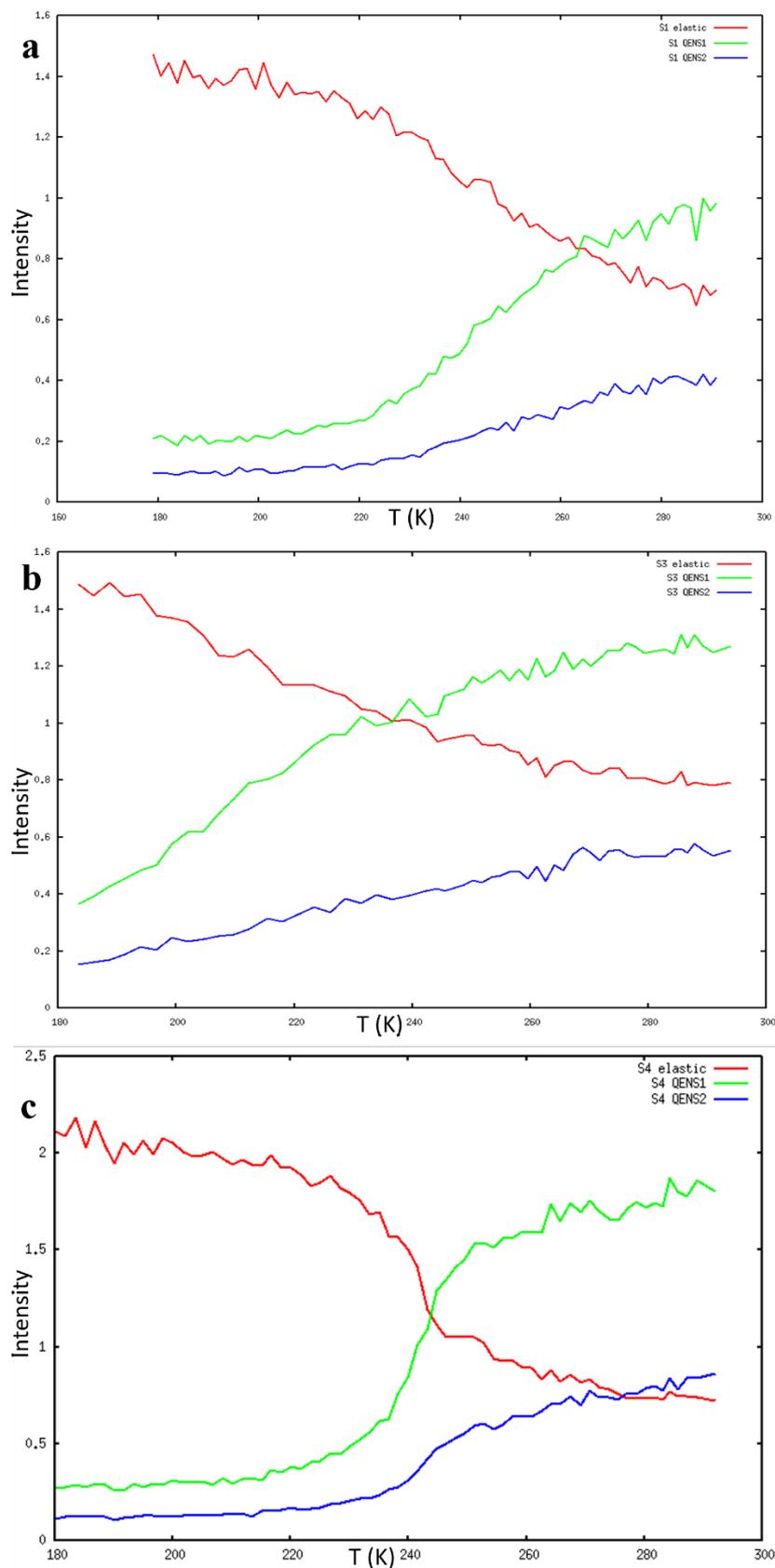


Figure.V-9 : Courbe d'intensité en fonction de la température $T(K)$ des mesures en scan élastique. Échantillon S1 : T1 beidellite. Échantillon S3 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 0.3$. Échantillon S4 : T1 beidellite + petites sphères (+), $R_n = 3$.

Discussion et perspectives

L'étude de la dynamique de l'eau dans les films autoportés a été effectuée par des mesures QENS par la technique de temps de vol. Nous pouvons donc considérer que les expériences de caractérisation de la structure par diffusion de rayons X et de la dynamique par diffusion de neutrons constituent une étude multimodale. Dans le cas des expériences QENS, seuls des films autoportés de T1 beidellite avec des petites sphères (+) ont été caractérisés.

La quantité d'atomes d'hydrogène participant à la dynamique a été évaluée de manière théorique et à partir des pesées expérimentales en calculant le rapport de l'intensité quasi-élastique sur l'intensité élastique. L'ajustement des courbes de fonction de diffusion nous ont aussi permis de déterminer une troisième évolution du rapport de l'intensité quasi-élastique sur l'intensité élastique. La variation du rapport expérimental montre que les échantillons avec des sphères ont une quantité d'eau plus importante qui contribue à l'intensité quasi-élastique. Ce résultat montre aussi qu'il existe une dynamique au sein des échantillons qui est liée à l'eau interfoliaire et l'eau capillaire des échantillons.

L'ajustement des courbes QENS a permis de déterminer le coefficient d'auto-diffusion à longue portée des molécules d'eau en utilisant un modèle de Fick à petits q . Ce coefficient de diffusion permet de moyenniser la dynamique de l'eau interfoliaire et de l'eau capillaire. Il augmente avec le ratio en nombre de sphère/feuillet dans les échantillons.

Les mesures en scan élastique ne montrent pas de transition de l'eau bulk à 273 K. De plus, un des échantillons contenant des sphères présente une transition abrupte d'intensité autour de 238 K, l'eau peut alors être considérée comme confinée dans un milieu homogène. Une estimation de la taille des pores dans ce milieu homogène a été obtenue par l'équation de Gibbs-Thomson.

Cette étude préliminaire de la dynamique de l'eau aux temps très courts de l'ordre de la picoseconde est une première approche de la dynamique de l'eau au sein des films autoportés. Elle peut être complétée en considérant le mouvement de rotation des molécules d'eau à plus grands q . D'autres mesures sont à effectuer sur des films autoportés avec T3 beidellite, mais aussi avec des grosses sphères. Enfin, une autre étude avec une résolution en énergie différente peut être utilisée pour accéder à une dynamique plus lente au sein des échantillons. La résolution accessible par technique de temps de vol reste cependant limitée. Il est donc intéressant de compléter ces mesures avec d'autres techniques de diffusion de neutrons comme la technique

NSE (neutron spin echo) qui couvre des temps de relaxation de la nanoseconde à la centaine de nanosecondes. Les techniques de résonance magnétique nucléaire peuvent aussi être utilisées pour caractériser la dynamique à temps moyen et long par RMN 2D et RMN à gradient de champ pulsé pour étudier la dynamique du solvant et la dynamique de colloïdes.

Références

- (1) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Funari, S. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions. *Langmuir* **2011**, 27 (9), 5562-5573
- (2) Michot, L.; Villiéras, F.; François, M. ; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Cases, J.-M. Water organisation at the solid-aqueous solution interface. *Comptes Rendus Geoscience – CR GEOSCI* **2002**, 334, 611-631.
- (3) Ferrage, E.; Lanson, B., Michot, L. J. ; Robert, J.-L. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modelling. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (10), 4515-4526.
- (4) Malikova, N. Dynamics of water and ions in montmorillonite clays by microscopic simulation and quasi-elastic neutron scattering, **2005**.
- (5) Bée, M. Quasielastic neutron scattering. *Adam Hilger, Bristol* **1988**.
- (6) Malikova, N.; Cadène, A.; Marry, V.; Dubois E.; Turq, P. Diffusion of water in clays on the microscopic scale: modelling and experiment. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (7), 3206-3214.
- (7) Bihannic, I.; Delville, A.; Demé, B.; Plazanet, M.; Villiéras, F.; Michot, L. J. Clay swelling: new insights from neutron-based techniques. In *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences*; Liang, L.; Rinaldi, R.; Schober, H.; Eds.; Anderson, I. S.; Hurd, A. J.; McGreevy, R. L.; Series Eds.; Springer US: Boston, MA, **2009**, 521-546.

Chapitre VI

Étude multimodale et perspectives

Chapitre VI : Étude multimodale et perspectives

Liste des figures	319
Introduction du chapitre	320
1 Comparaison des résultats de structure	320
1.1 Espace direct et espace réciproque	320
1.2 Comparaison dans l'espace réciproque	321
1.2.1 TEM vs diffusion de rayons X	321
2 Perspectives de l'étude multimodale	324
Références	326

Liste des figures

Figure.VI-1 : Images TEM des dépôts de T3 beidellite + petites sphères (+). Images de projection à 0° utilisées pour la comparaison dans l'espace réciproque. Taille des images : 4008x2642. (a) Image 1. (b) Image 2..... 322

Figure.VI-2 : Comparaison dans l'espace réciproque des intensités $I(q)$ obtenues à partir des images obtenues par TEM et par diffusion de rayons X (SAXS et WAXS). Échantillon : T3 beidellite + petites sphères (+). La courbe rouge correspond à l'expérience SAXS et WAXS. La courbe verte correspond à l'image 1 de TEM (**Figure.VI-1a**) et la courbe orange correspond à l'image 2 de TEM (**Figure.VI-1b**)..... 323

Introduction du chapitre

Ce chapitre est dédié à la présentation de l'étude multimodale et de ses perspectives et a pour objectif de montrer les liens pouvant être établis entre la caractérisation de la structure dans l'espace direct et dans l'espace réciproque. Nous nous intéresserons aussi au lien entre les résultats de caractérisation de la structure et l'étude du transport de l'eau dans les échantillons dont la structure a été caractérisée.

1 Comparaison des résultats de structure

1.1 Espace direct et espace réciproque

L'observation des échantillons dans l'espace direct en utilisant différentes techniques d'imageries permet de faire une étude de la structure multi-échelle des dépôts de beidellite-silice. Les techniques dans l'espace direct permettent d'observer directement une zone du dépôt, mais celle-ci n'est pas forcément représentative de l'ensemble du dépôt. Il est nécessaire dans le cas de la caractérisation dans l'espace direct de faire une statistique représentative de l'ensemble du dépôt pour atteindre un volume élémentaire représentatif.

La caractérisation de la structure dans l'espace réciproque avec la diffusion aux petits angles et aux grands angles de rayons X permet de réaliser une étude à différentes échelles du dépôt beidellite-silice. Les résultats dans l'espace réciproque donnent différentes informations concernant les nano-objets présents dans le dépôt. Il est possible de quantifier dans l'espace réciproque, la taille des sphères, l'orientation des feuillets de beidellite, la distance basale entre les feuillets, mais aussi les différentes corrélations : feuillet-feuillet, sphère-sphère et sphère-feuillet. La caractérisation dans l'espace réciproque décrit l'ensemble de la structure du dépôt. La taille macroscopique du faisceau de rayons X de $400 \times 100 \mu\text{m}^2$ utilisée dans nos études permet d'obtenir des moyennes d'ensembles sur les différentes zones locales du dépôt, éventuellement hétérogènes. En ce sens dans le cadre de ces travaux, le SAXS représente une référence permettant d'invalider le caractère représentatif des observations locales effectuées de façon ponctuelle dans l'espace direct¹.

Les résultats de l'espace direct et de l'espace réciproque ont jusqu'à présent été présentés et analysés séparément, mais il est essentiel de discuter les différentes façons qui permettent de comparer les résultats de l'espace direct aux résultats de l'espace réciproque.

1.2 Comparaison dans l'espace réciproque

Les images issues des techniques de caractérisations dans l'espace direct peuvent être converties par transformée de Fourier dans l'espace réciproque 2D (q_x, q_y). À partir du signal dans l'espace réciproque, il est possible de calculer l'intensité $I(q)$ en effectuant une intégration azimutale sur l'ensemble des valeurs de q du signal dans l'espace réciproque². L'évolution de la courbe $I(q)$ obtenue peut donc être comparée à l'évolution des courbes d'intensités obtenues par les mesures en SAXS et WAXS. Les premiers résultats présentés dans la suite ont été obtenus à partir de deux images issues de la caractérisation par imagerie TEM.

1.2.1 TEM vs diffusion de rayons X

Les courbes d'intensités $I(q)$ dans l'espace réciproque ont été obtenues à partir de deux images TEM d'un dépôt de T3 beidellite + petites sphères (+) au ratio $R_n = 0.3$. La **Figure.VI-1** présente les deux images dont le signal dans l'espace réciproque a été utilisé pour calculer l'intensité $I(q)$. Il s'agit d'images de projection à 0° , dans cette configuration, il n'est pas possible d'observer la distance basale d_{001} entre les feuillettes empilés. Les courbes d'intensité $I(q)$ doivent donc être comparées à la courbe d'intensité SAXS et WAXS qui correspond à l'orientation « face » du film autoporté (**Figure.IV-2**). Les mesures SAXS et WAXS ont été effectuées sur les films autoportés alors que dans le cas du TEM une goutte de la suspension au même ratio que le film autoporté caractérisé en SAXS et WAXS a été déposée sur la grille de TEM. La **Figure.VI-2** montre la comparaison dans l'espace réciproque des courbes $I(q)$ obtenues à partir des deux images TEM de la **Figure.VI-1** et de la courbe obtenue à partir des résultats de SAXS et WAXS. La courbe rouge correspond au signal d'intensité de l'expérience SAXS et WAXS. La courbe verte correspond au signal d'intensité de l'image 1 de la **Figure.VI-1a** et la courbe orange correspond à l'intensité de l'image 2 de la **Figure.VI-1b**. Le facteur de forme monodisperses de sphères de 14 nm de rayon est aussi représenté dans la **Figure.VI-2**

pour suivre les oscillations du facteur de forme des sphères dans les courbes d'intensité obtenues à partir des images TEM et de l'expérience SAXS/WAXS.

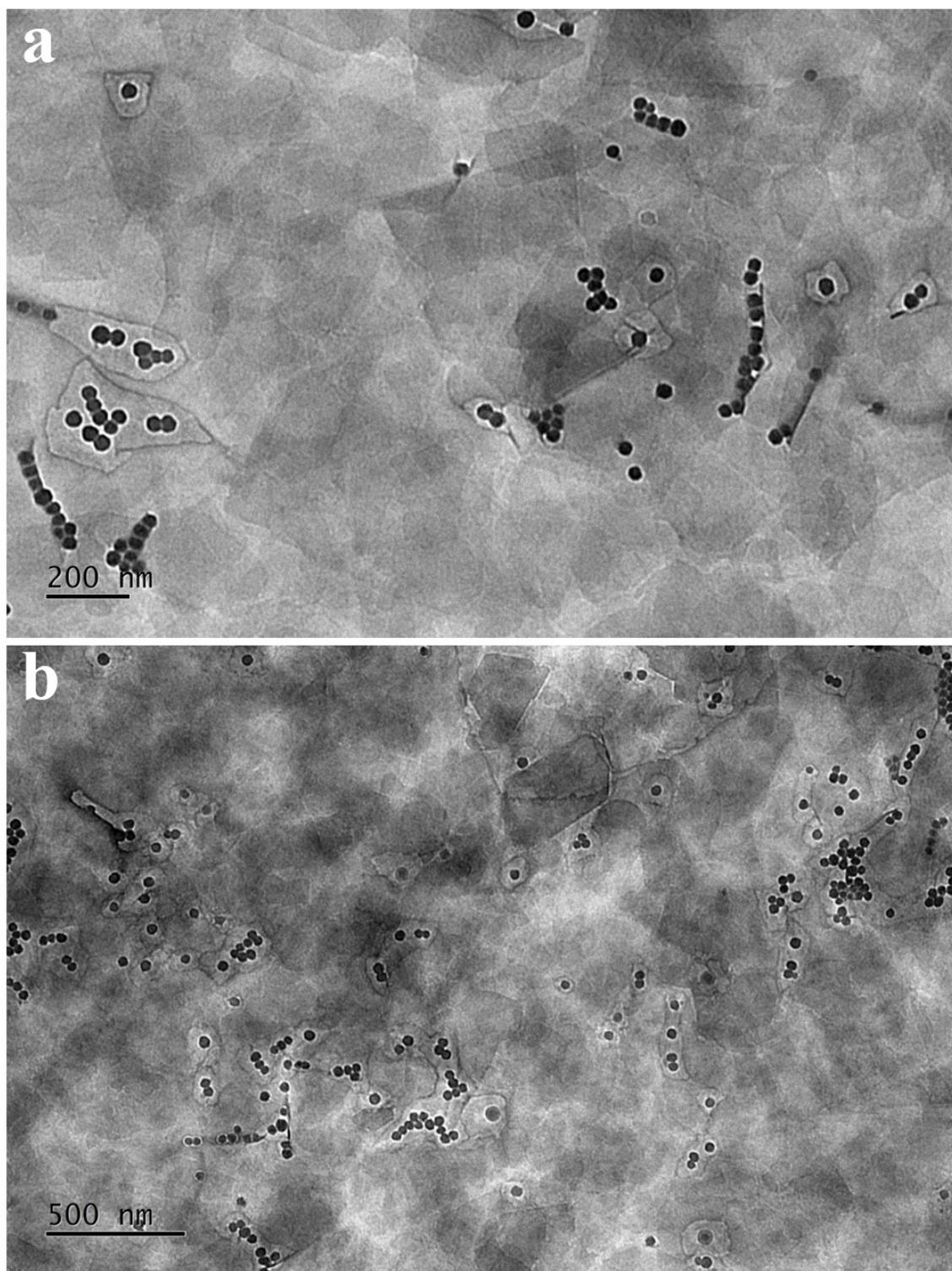


Figure.VI-1 : Images TEM des dépôts de T3 beidellite + petites sphères (+). Images de projection à 0° utilisées pour la comparaison dans l'espace réciproque. Taille des images : 4008x2642. (a) Image 1. (b) Image 2.

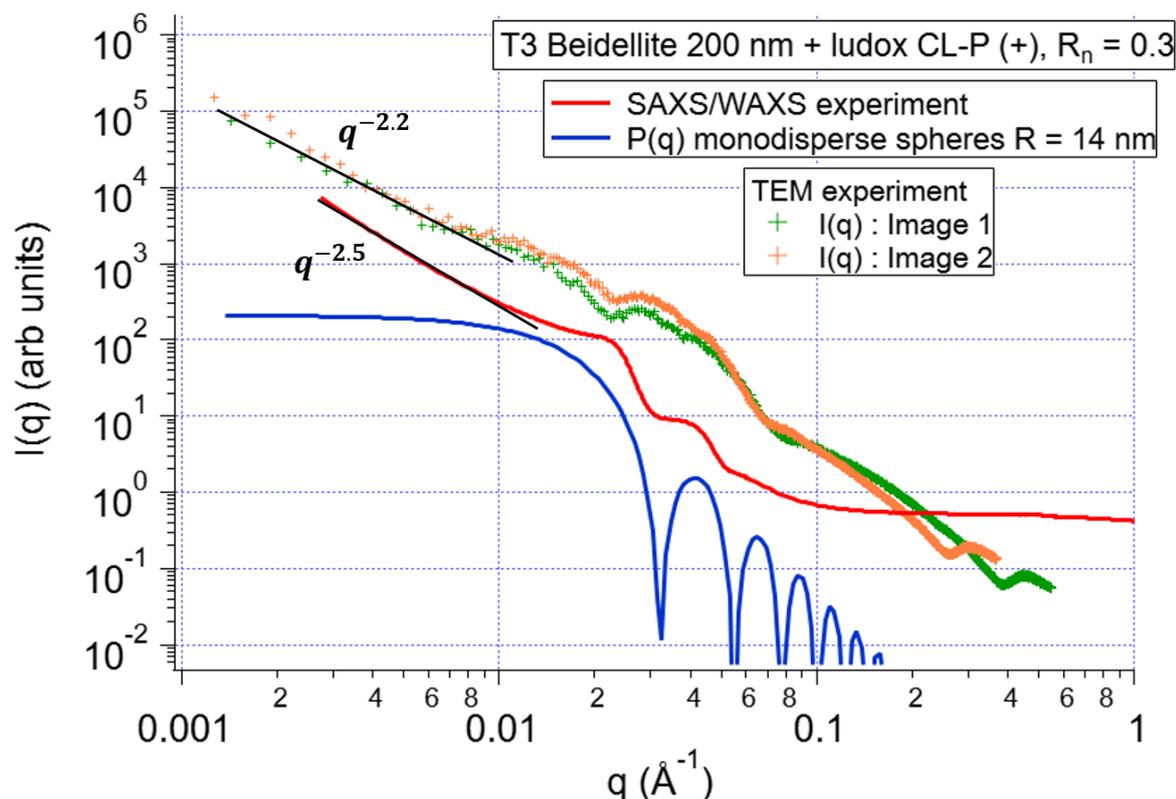


Figure.VI-2 : Comparaison dans l'espace réciproque des intensités $I(q)$ obtenues à partir des images obtenues par TEM et par diffusion de rayons X (SAXS et WAXS). Échantillon : T3 beidellite + petites sphères (+). La courbe rouge correspond à l'expérience SAXS et WAXS. La courbe verte correspond à l'image 1 de TEM (Figure.VI-1a) et la courbe orange correspond à l'image 2 de TEM (Figure.VI-1b).

La comparaison des courbes d'évolution d'intensité $I(q)$ dans l'espace réciproque montre que le coefficient des pentes à petits q est similaire dans le cas des images TEM et dans l'expérience SAXS/WAXS. À $q \geq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, l'évolution des courbes n'est pas similaire, car dans le cas des courbes obtenues à partir des images TEM, le signal correspond à l'intensité engendrée par les feuillets, les sphères et la membrane carbone de la grille de TEM. Pour $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, l'évolution des oscillations du facteur de forme des sphères ne décrit pas l'ensemble des oscillations dans le cas des intensités obtenues à partir des images TEM contrairement à l'intensité de l'expérience SAXS/WAXS. Cette observation, pose la question de l'observation dans l'espace réciproque du signal d'objet sphérique à partir de techniques utilisant des électrons comme l'imagerie TEM. Dans le cas des électrons, l'atténuation du signal ne suit pas automatiquement la loi de Beer-Lambert contrairement aux rayons X, ce qui peut être une hypothèse pour expliquer cette différence observée. Il serait donc intéressant d'effectuer cette comparaison dans l'espace réciproque à partir des images obtenues par TXM

X-mous pour observer l'évolution de l'intensité ainsi que l'évolution du facteur de forme des sphères.

2 Perspectives de l'étude multimodale

L'étude de la comparaison dans l'espace réciproque des résultats d'imageries et de diffusion de rayons X est à approfondir pour faire le lien entre l'espace direct et l'espace réciproque. Les résultats comparés dans l'espace réciproque permettent de discuter du volume élémentaire représentatif de l'échantillon étudié. La comparaison dans l'espace réciproque du signal d'intensité obtenue à partir des expériences de microscopie à rayons X et des expériences en SAXS/WAXS permet de discuter de résultats provenant du même type de rayonnement électromagnétique. Il est cependant nécessaire de prendre en compte la méthode de préparation des échantillons et l'épaisseur du dépôt qui peuvent avoir un impact sur l'intensité calculée par intégration azimutale dans l'espace réciproque.

Les résultats de tomographie électronique et de tomographie de rayons X permettant la reconstruction 3D du dépôt pourraient être utilisés pour étudier l'évolution de différentes grandeurs sur des zones locales de l'échantillon et les comparer à celle mesurée en expériences SAXS et WAXS. Par exemple, dans le cas de la tomographie électronique obtenue par la technique de TEM 3D, la visualisation d'un empilement de feuillets avec des sphères décorant l'empilement permettrait de déterminer l'espacement entre les feuillets ainsi que l'orientation des feuillets et la distance sphère-feuillet. Ces résultats sont comparables à la mesure de la d_{001} en WAXS et la quantification de l'orientation des feuillets par le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. De plus, ces reconstructions sont utiles pour analyser la porosité du dépôt à l'échelle d'observation. L'utilisation d'un microtome pour faire des coupes du film autoporté d'épaisseur nanométrique pouvant être observé en TEM et en TXM X-mous serait nécessaire pour faire une étude multimodale de ce type de système, permettant une comparaison des mesures SAXS et WAXS dans des conditions expérimentales plus proches concernant l'observation des films autoportés.

Les structures 3D obtenues par tomographie électronique peuvent aussi être utilisées pour étudier la diffusion de l'eau au sein de la structure des films autoportés. Les premiers résultats de dynamique de l'eau par QENS à temps de vol sont à approfondir et à compléter avec d'autres techniques d'étude du transport de l'eau au sein de ces systèmes. La prochaine étape, après avoir obtenu les différents résultats du transport moléculaire de l'eau à différentes échelles

serait de relier les résultats de caractérisation de la structure et de la dynamique de l'eau au sein de la structure. Les perspectives de l'étude multimodale sont donc nombreuses et variées pour ce type de système à structure multi-échelle.

Références

- (1) Brisard, S.; Davy, C. A. ; Michot, L.; Troadec, D.; Levitz, P. Mesoscale pore structure of a high-performance concrete by coupling focused ion beam/scanning electron microscopy and small angle X-ray scattering. *Journal of the American Ceramic Society* **2019**, 102 (5), 2905-2923.
- (2) Brisard, S.; Chae, R. S. ; Bihannic, I.; Michot, L.; Guttman, P.; Thieme, J.; Schneider, G.; Monteiro, P. J. M.; Levitz, P. Morphological quantification of hierarchical geomaterials by X-ray nano-CT bridges the gap from nano to micro length scales. *American Mineralogist* **2012**, 97 (2-3), 480-483.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis d'appréhender la structure multi-échelle d'un système modèle composé de feuillets de beidellite et de sphères de silice dans le cadre de l'étude des sols. La taille des feuillets, la taille des sphères, la charge de surface des sphères et le ratio en nombre de sphère/feuillelet dans un dépôt ont été variés pour comprendre l'impact de ces paramètres sur la structure de film autoportés ainsi que sur la dynamique de l'eau au sein de ces films. Cette étude a permis le développement d'une stratégie de caractérisation multi-échelle dans l'espace direct et dans l'espace réciproque de ces films ainsi qu'identifier les avantages et les inconvénients de chacune des techniques utilisées.

Dans le cadre des expériences dans l'espace direct, les différentes techniques d'imagerie utilisés ont permis d'effectuer une caractérisation de la structure du système modèle à des échelles allant du nanomètre à la centaine de micromètres. Les techniques d'imagerie utilisées ont essentiellement été la microscopie électronique et la microscopie à rayons X. Les expériences de microscopie électronique nécessitant l'observation du dépôt sur une grille de TEM ont permis d'obtenir des premières informations sur le positionnement des sphères par rapport aux feuillets en fonction de leur charge de surface. Cependant la tomographie électronique (TEM 3D) effectuée sur des images de TEM n'a pas permis d'obtenir une reconstruction 3D correcte d'un dépôt à cause de la faible différence de contraste entre les feuillets empilés et le fond de l'image. Le temps accordé à cette technique dans le cadre de cette thèse n'a pas été suffisant pour obtenir de meilleure reconstruction 3D à partir d'autres dépôts. La technique de TXM X-mous nous a fourni une reconstruction 3D de meilleure qualité pour des dépôts sur des grilles de TEM mais à une échelle d'observation plus grande que le TEM. Dans les techniques d'observation à plus grande échelles, les films autoportés ont été caractérisés directement. La technique de MEB a permis de visualiser la structure interne des films par la tranche. Ces images ont mis en évidence une différence de structure interne significative entre les films autoportés sans sphères et ceux avec des sphères. De plus, les films de T3 beidellite sans sphères ont une meilleure orientation de structure interne que les films de T1 beidellite sans sphères. Cependant, le MEB nécessite de métalliser les films contrairement aux autres techniques d'imageries utilisées. Ce traitement peut potentiellement avoir un impact sur la structure des films qu'il est nécessaire d'étudier. La technique de TXM X-durs en contraste de phase s'est révélée être la technique la moins adaptée pour ce type d'étude. En effet, dans des matériaux argileux les termes d'absorption et de déphasage apparaissent de

manière simultanée, ce qui rend difficile la visualisation de la structure et génère de nombreux artefacts de reconstruction.

Les perspectives de l'étude par imageries sont variées en relation avec les différentes techniques utilisées et potentiellement envisageables par la suite et l'aspect multimodale de ce projet. Afin d'effectuer une étude multimodale, l'utilisation d'un ultra-microtome ou de la technique de FIB-SEM permettrait d'observer directement une partie du film autoporté, tandis que les techniques de TEM et TXM X-mous nécessitent l'utilisation d'une grille de TEM. L'étude directe des films autoportés formés permettrait de se dispenser des aléas liés aux protocoles de préparation des dépôts et de s'assurer une certaine reproductibilité, jusqu'à un certain degré. De plus, aucun dépôt contenant des sphères chargées positivement en surface n'a été caractérisé par tomographie électronique ou par TXM X-mous. La liste des échantillons pouvant être caractérisés en imagerie reste donc conséquente par rapport aux expériences de diffusion de rayons X qui ont permis une caractérisation d'un nombre d'échantillons plus important. Enfin, pour obtenir une statistique représentative de l'ensemble d'un échantillon dans l'espace direct, que ce soit pour la microscopie ou pour la tomographie, il est nécessaire de considérer plusieurs zones d'un même échantillon.

Une étude bien plus extensive et complète de la structure a été effectuée dans l'espace réciproque. Tout d'abord, une méthodologie expérimentale a été développée pour effectuer des mesures de diffusion de rayons X à deux orientations précises du film autoporté. L'orientation « face » apporte une contribution en intensité isotrope des sphères et des feuillets. Alors que l'orientation « tranche » montre la contribution en intensité anisotrope des feuillets et le pic d_{001} . Pour l'orientation sur la « tranche », les secteurs d'intégration définis ont permis de prendre en compte la composition des films autoportés. Le secteur vertical permet d'observer les oscillations du facteur de forme des sphères et le secteur horizontal le pic d'intensité d_{001} caractéristique des empilements de feuillets dans ce type de système. L'analyse du pic d_{001} et des pentes $q^{-\alpha}$ en SAXS et WAXS n'ont pas montré d'évolution significative par l'ajout de sphères dans les films. Une analyse plus approfondie des résultats a été effectuée par soustraction du secteur vertical au secteur horizontal dans les courbes d'intensités dans l'orientation sur la « tranche ». Cette analyse a mis en avant un « pic de corrélation soustrait » qui apparaît seulement pour les films avec des sphères positives. Cependant, la courbe d'intensité soustraite contient encore les corrélations feuillet-feuillet. Il n'est donc pas possible d'affirmer seulement à partir des données obtenues par les expériences de diffusion de rayons X qu'il s'agit d'un pic de corrélation sphère-feuillet.

Afin de comprendre l'origine des corrélations croisées sphère-feuillet et de ce « pic de corrélation soustrait », un modèle numérique basé sur l'observation de la localisation des sphères par rapport aux feuillets dans les images TEM a été développé. Ce modèle est basé sur des interactions de cœurs durs pour les disques et les sphères du système. Il permet d'obtenir séparément les contributions en intensités dans l'espace réciproque des disques, sphères et la contribution croisée sphère-feuillet à partir des amplitudes complexes de diffusion analytique. L'intensité totale correspond à la sommation des différentes amplitudes de l'ensemble des disques, sphères et croisées. Les résultats de la simulation montrent que le « pic de corrélation croisées » n'est pas à la même position que le « pic de corrélation soustrait ». De plus, le « pic de corrélation croisées » est bien défini pour les films avec des sphères positives et il a une intensité presque nulle pour les films avec des sphères négatives. En appliquant la méthodologie de soustraction de secteurs au modèle de simulation, le « pic de corrélation soustrait » est présent à la même position dans les simulations et dans les expériences de diffusion de rayons X. En utilisant les différentes contributions en intensités dans les simulations, il a été possible de montrer, par simulation, que ce « pic de corrélation soustrait » est le résultat de la soustraction de l'intensité des sphères à l'intensité des disques. Il ne correspond donc pas à une corrélation physique sphère-feuillet.

Une partie importante de l'étude en SAXS et WAXS a porté sur l'orientation des feuillets à différentes échelles. L'étude principale concerne l'orientation des feuillets à l'échelle du maximum du pic d_{001} . Dans ce cadre, deux méthodologies ont été utilisées pour s'affranchir de la contribution azimutale du « background ». Une fois le « background » soustrait, l'orientation des feuillets a été quantifiée par le paramètre d'ordre nématique $\langle P_2 \rangle$. Les résultats à l'échelle du pic d_{001} montrent que la structure très orientée des films contenant de la T3 beidellite est détruite par l'ajout de sphères. Pour les films contenant de la T1 beidellite l'orientation est affectée seulement par ajout de grosses sphères négatives à des ratios plus élevés en sphère/feuillet que ceux utilisés pour les autres films. De plus, les feuillets de T3 beidellite sont beaucoup plus orientés que les feuillets de T1 beidellite, ce résultat est cohérent avec les observations en imagerie MEB. Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ suit la même évolution pour les différents films autoportés à plus grandes échelles. Les résultats d'orientation des feuillets à l'échelle du pic d_{001} ont été comparés aux premiers essais de résistance en traction mécanique des films autoportés. Les essais en traction ont été effectués sur des films autoportés découpés en forme d'éprouvette et dans la même gamme d'humidité relative. La déformation des films autoportés n'a pas été mesurée, seule la contrainte de rupture des films l'a été. Les résultats

montrent que les films autoportés contenant des sphères positives sont plus résistants que les films avec des sphères négatives. De plus, le film autoporté de T3 beidellite sans sphères est le film le plus résistant mécaniquement et a la meilleure orientation. On observe que les sphères ajoutées au film de T3 beidellite diminuent fortement le paramètre d'ordre et la contrainte de rupture. Les résultats montrent que l'orientation et la résistance mécanique sont particulièrement élevées dans le régime des grandes valeurs de paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. De plus, pour des valeurs de paramètres d'ordre similaires les films contenant des sphères positives ont une meilleure tenue mécanique par rapport à ceux contenant des sphères négatives.

Considérons maintenant les perspectives des résultats de caractérisation dans l'espace réciproque. Le volet dédié à la caractérisation dans l'espace réciproque a été la partie la plus développée de cette thèse, il a en plus été couplé aux résultats de simulation et aux premiers essais de résistance en traction. Lors des expériences de SAXS et WAXS l'humidité relative n'a pas été contrôlée. Cependant, elle n'a pas eu d'impact significatif sur les différents échantillons étudiés, car la distance basale d_{001} est équivalente. En contrôlant l'humidité relative, on peut quantifier l'impact sur les films autoportés avec et sans sphères à partir de : l'étude du pic d_{001} , l'évolution des pentes en $q^{-\alpha}$, l'étude des corrélations sphère-feuillet, l'orientation des feuillets à différentes échelles. Le même contrôle d'humidité pourrait être utilisé dans les mesures de résistance mécanique en traction pour comprendre l'évolution de la contrainte de rupture des films autoportés selon l'humidité relative. Une deuxième perspective concernant les mesures en SAXS et WAXS est l'obtention d'intensités normalisées pour les différents échantillons. Cela permettra entre autres d'étudier le « pic de corrélation croisées » dans les expériences de SAXS et WAXS. De plus, une mise en perspective concernant l'utilisation du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ pour ces films autoportés contenant des objets anisotropes flexibles est nécessaire. L'aspect flexible des films a été observé par MEB sur la tranche des films. Enfin, le modèle de simulation et les premiers essais mécaniques ont montré leur intérêt dans l'étude de la structure multi-échelle des films autoportés dans l'espace réciproque. Ils offrent donc différentes perspectives quant à leur utilisation couplée aux mesures de diffusion de rayons X dans l'espace réciproque.

Une étude préliminaire de la dynamique de l'eau près des interfaces a été effectuée par QENS à temps de vol. Dans ces expériences, seuls des films contenant des feuillets de T1 beidellite et des petites sphères positives ont été caractérisés. Le QENS à temps de vol profite de la section importante des noyaux d'hydrogène en diffusion incohérente pour accéder à leur dynamique et donc à celle des molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène mobiles contribuant à

l'intensité quasi-élastique et les atomes d'hydrogène structuraux contribuant à l'intensité élastique ont été déterminés de manière théorique et expérimentale à partir des pesées expérimentales. De plus, l'ajustement des courbes de QENS par une lorentzienne qui considère seulement le mouvement de translation aux petits q nous a permis de moyenniser la dynamique de l'eau au sein des films. Cette dynamique contient l'eau interfoliaire et l'eau capillaire présente au sein des échantillons. Le coefficient de diffusion déterminé par le modèle de Fick augmente avec le ratio en nombre sphère/feuille. De plus en plus d'eau capillaire est présente dans les échantillons lorsque l'on ajoute des sphères. Ce résultat est cohérent avec le rapport d'intensité quasi-élastique sur élastique expérimental et les pesées expérimentales. Des mesures en scan élastique ont été effectuées en QENS. Les résultats de ces mesures ne montrent pas la transition de l'eau bulk à 273 K. Un des échantillons contenant des sphères présente une transition abrupte autour de 243 K, l'eau pourrait dans ce cas être confinée dans un milieu homogène. Alors que dans les autres échantillons caractérisés en scan élastique, les transitions observées semblent montrer que l'eau se trouve dans un milieu hétérogène.

Ces premiers résultats obtenus de QENS sont à approfondir, ils présentent aussi différentes perspectives dans le cadre de l'étude de la dynamique de l'eau. Il est intéressant de caractériser dans ce type de technique d'autres échantillons dont les films contenant des feuillets de T3 beidellite, mais aussi des films autoportés avec des grosses sphères. Cela permettra de déterminer l'évolution de cette dynamique au sein des films autoportés. Pour une analyse plus approfondie, le mouvement de rotation des molécules d'eau à plus grands q doit aussi être considéré. De plus, pour accéder à une dynamique plus lente, il serait intéressant de compléter ces mesures avec les techniques de NSE (neutron spin echo). Pour étudier la dynamique aux temps moyens et longs des mesures pourraient être effectuées par différentes techniques de RMN.

La comparaison des résultats de l'étude dans l'espace direct et de l'étude dans l'espace réciproque peut être effectuée en comparant les courbes d'intensité dans l'espace réciproque. De plus, les résultats de tomographie électronique et tomographie à rayons X permettraient d'obtenir et de comparer différentes grandeurs étudiées dans l'espace réciproque, mais aussi de déterminer la porosité à différentes échelles dans les échantillons. Ces résultats de reconstruction 3D pourraient être mis en lien avec l'étude de la dynamique de l'eau au sein des films. De manière plus générale, les résultats de caractérisation de structure dans l'espace direct et dans l'espace réciproque pourraient être utilisés et couplés à l'étude de la dynamique de l'eau à différentes échelles de temps au sein des films.