UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

d13603f2954

04ENPL0425N

[T] 2004 DEFONTAINE, G.

Ecole Doctorale RP2E
(Ressources, Produits,
Procédés et Environnement)

Laboratoire
Environnement et Minéralurgie
UMR INPL-CNRS 7569

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité : Géosciences

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

par

Guillaume DEFONTAINE

SYNTHESE ET HYDRATATION DES HYDROXYDES LAMELLAIRES DOUBLES : ETUDE DES TAKOVITES

Soutenue publiquement le 23 Juillet 2004 devant la commission d'examen

Bernard HUMBERT	LCPME, Villers-lès-Nancy	Président
Jean-Pierre JOLIVET	CCR, Paris VI	Rapporteur
Didier TICHIT	LMC3O, Montpellier	Rapporteur
Jocelyne MIEHE-BRENDLE	LMM, Mulhouse	Examinatrice
Delphine VANTELON	SLS, Villigen, Suisse	Examinatrice
Laurent MICHOT	LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy	Directeur de Thèse

Merci à...

Jacques Yvon et Fabien Thomas, respectivement Directeur et Directeur adjoint du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et pour faire de celui-ci un endroit privilégié pour apprendre et « faire de la science » ;

Laurent Michot, pour la confiance qu'il m'a accordée lorsque il m'a proposé ce sujet de thèse, sa disponibilité et son enthousiasme au cours de ces quatre ans et demi passés au LEM ;

Bernard Humbert, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance, ainsi que pour avoir collaboré de façon active à la compréhension des résultats de cette thèse ;

Jean-Pierre Jolivet, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, et pour ses critiques constructives de la partie de ce travail consacrée à la synthèse des takovites ;

Didier Tichit, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter des résultats avec lui lors de la soutenance ;

Jocelyne Miehé-Brendle, pour avoir accepté d'examiner cette thèse. Je n'oublierai pas les conversations à Modène lors du colloque Euroclay 2003 ;

Delphine Vantelon, pour avoir accepté de faire partie de ce jury malgré ses réticences, pour m'avoir légué « Bill », son ordinateur particulièrement patient, et surtout pour avoir été une amie qui était là quand il fallait, par exemple quand la motivation pour la rédaction était aux abonnés absents ;

Bruno Lartiges, pour lire les CV en partant de la fin, et pour m'avoir mis le pied à l'étrier en me faisant venir à Nancy pour mon DEA ;

Jaafar Ghanbaja, de l'Université Henri Poincaré, pour son aide précieuse pour les clichés de microscopie électronique ;

Emmanuel Rinnert pour son aide pour la spectrométrie Raman et son accueil au LCPME, ainsi que les bons moments passés à Modène en juin 2003 ;

Valérie Briois, au LURE à Orsay, dont la contribution à la partie de cette thèse consacrée à la synthèse des takovites fut essentielle, ainsi que pour son accueil lors des longues semaines consacrées à l'acquisition des spectres EXAFS et des coubes de diffusion des rayons X ;

Manuel et Emmanuelle Pelletier, Manuel pour sa participation active à ce travail, notamment pour l'infrarouge et les manips de texture, tous les deux ensemble pour tout ce qui va avec la vie en dehors du labo, c'est-à-dire les discussions, les « challenges » et les tranches de rire du midi, leur voiture qui ne démarrait pas, les travaux dans leur appartement, mon déménagement final ;

Isabelle Bihannic, pour son aide décisive pour tout ce qui concerne la diffraction et la diffusion des rayons X et des neutrons, pour ses encouragements dans les périodes de doute, et surtout pour son amitié, et les ballades en vélo et l'accueil à Chaligny ;

Agnès Brenot, Amel Djordem, Dorothée Proffit, Pauline Michel, Sophie Giannesini, Edesio Miranda Barbosa, Christophe Garnier, Jonas Andji, Joseph Sieliechi, Yann Duval, Yves Marrochi, à qui je dois des soirées et des week-end que je ne suis pas près d'oublier, et sans qui le temps à Nancy aurait paru bien long ; une attention spéciale pour Sophie et Christophe, mes deux névrosés préférés, compagnons de soirées gastronomiques et/ou jazz au Barnum...

Mes deux voisines de bureau, Laurence Balavoine et Malak Sayed-Hassan qui ont supporté chacune à leur tour mon caractère parfois difficile ;

Toutes les personnes en charge d'une façon ou d'une autre d'une manip au labo, qui ont toujours fait en sorte que j'obtienne mes résultats dans les meilleurs délais. Je

pense notamment à Odile Barrès, Angelina Razafitianamaharavo, Solange Maddi, Gilles Gérard, Philippe Lambert, François Lhote ;

Bénédicte Prélot, Karine Devineau, Estelle Sorrenti, Jérôme Labille, Nicole Magnabosco, Jean-Claude Woimbée, Tatiana Görner, Aude-Valérie Jung, Gonzalo Montes-Atenas, Raphaël Mermillod-Blondin, Jean-Luc Bersillon, Antoine El-Samrani, Véronique Kazpard, Céline Eypert-Blaison, Martine Gomez, Frédéric Villiéras, Philippe de Donato, Philippe Marion, Rafael Cristancho, Marie-Claude Rouillier, Mukendi Kogolo, Héléna Hamdadou, Edith Bouquet, Yves Waldvogel, Bernard Kpangni, Jean-Pierre Nguetam, Charles , pour faire du LEM un endroit où ce fut un plaisir de venir tous les matins pendant ces quatre années.

Et enfin merci à toute ma famille, en particulier mes parents et mon frère, pour le soutient permanent que j'ai reçu durant ces quatre années et pendant tout le déroulement de mes études. Cette thèse leur doit beaucoup.

SOMMAIRE

SOMMAIRE 4

INTRODUCTION 8

A) Présentation générale 9

B) Structure des hydroxydes lamellaires doubles. 10

B.1) Le feuillet 10

B.2) L'espace interfoliaire 13

C) Synthèse des hydroxydes lamellaires doubles. 14

D) Présentation de l'étude. 16

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA SYNTHESE DES TAKOVITES 22

A) Contexte. 23

A.1) Synthèse HDL 23

A.2) Les mécanismes 23

A.3) Hydrolyse et condensation des métaux de transition 24

A.4) Présentation des articles. 26

B) Matériaux et Méthodes. 27

B.1) Méthodes de synthèses. 27
B.1.1) Synthèse par titration 27
B.1.2) Synthèse par coprécipitation à pH constant. 28

B.2) La spectrométrie d'absorption des rayons X. 29
B.2.1) Principe 30
B.2.2) Les différentes zones d'un spectre d'absorption 30
B.2.2.1) La région du préseuil (Figure 3-1) 31
B.2.2.2) La région du seuil (XANES) (Figure 3-2) 32
B.2.2.3) La région EXAFS (Figure 3-3 et Figure 3-4) 32
B.2.3) Le formalisme EXAFS 33
B.2.4) Traitement des données 34
B.2.4) Conditions expérimentales 36

B.3) La diffusion aux petits angles des rayons X. 37
B.3.1) Intensité diffusée aux petits angles : cas d'un milieu biphasé dilué 37
B.3.2) Traitement et Modélisation des données 39

B.3.3) Acquisition des données de diffusion X aux petits angles 40

B.4) La microscopie électronique à transmission. 41
B.4.1) Appareillage et principe de fonctionnement 41
B.4.1.1) Le canon 41
B.4.1.2) Les condenseurs 43
B.4.1.3) L'objectif: 43
B.4.1.4) Le système projecteur 43
B.4.2) Diffraction électronique 43
B.4.2.1) Relation de Bragg 44
B.4.2.2) Détermination des d_{hkl} 45
B.4.2.3) Analyse des suspensions 46

C) Principaux résultats 47
C.1) Hydrolyse du nickel seul. 47
Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 1. Hydrolysis in the pure Ni^{2+} system 49

C.2) Etude de la synthèse des HDL NiGa : Méthode par titration. 63
Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 2. Hydrolysis of a Ni^{2+}/Ga^{3+} solution. 66

C.3) Etude de la synthèse des HDL NiGa : Méthode par coprécipitation à pH constant. 76
Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 3. Synthesis at constant pH. 79

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE L'HYDRATATION DES TAKOVITES 105

A) Contexte 106
A.1) Généralités à propos de l'interface eau/solide 106

A.2) L'eau dans les hydroxydes lamellaires doubles 107

A.3) Présentation de l'étude 108

B) Matériaux et Méthodes 109
B.1) Mesures quantitatives et énergétiques 109
B.1.1) Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote 110
B.1.2) Gravimétrie d'adsorption d'eau 110
B.1.3) Calcul de la surface spécifique par la méthode B.E.T. 111

B.2) Mesures des modifications structurales liées à l'hydratation des takovites 112
B.2.1) Diffraction des rayons X (DRX) sous pression de vapeur d'eau contrôlée 112
B.2.1) Diffraction des neutrons sous pression de vapeur d'eau contrôlée 113
B.2.1.1) Généralités 113
B.2.1.2) La diffraction des neutrons 114
B.2.1.3) Analyses 115
B.2.2) Spectrométrie Infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée. 117
B.2.2.1) Principe 117
B.2.2.2) Montage expérimental 117

B.2.3) Spectrométrie de diffusion Raman 118

C) Etude de la Takovite 2SO4 120
C.1) Résultats expérimentaux 121
C.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau. 121
C.1.2) Diffraction des Rayons X et des Neutrons 123
C.1.2.1) Diffraction des Rayons X 123
C.1.2.2) Diffraction des Neutrons 128
C.1.3) Analyse par spectroscopies Infrarouge et Raman 131
C.1.3.1) Sectroscopie infrarouge 131
C.1.3.1.1) Spectres expérimentaux 131
C.1.3.1.2) Echantillon dégazé et sous vide 133
C.1.3.1.3) Echantillon sous pression de vapeur d'eau croissante 136
C.1.3.2) Spectrométrie Raman 138

C.2) Discussion 141
C.2.1) Gravimétrie d'adsorption d'eau 141
C.2.2) Evolution du statut des molécules d'eau et des anions sulfates lors des cinq étapes identifiées. 146
C.2.2.1) Première phase d'hydratation : $P/P_0 < 0.01$ 146
C.2.2.2) Deuxième phase d'hydratation : $0.01 < P/P_0 < 0.10$ 147
C.2.2.3) Troisième phase d'hydratation : $0.10 < P/P_0 < 0.30$ 148
C.2.2.4) Quatrième phase d'hydratation : $0.30 < P/P_0 < 0.50$ 149
C.2.2.5) Cinquième phase d'hydratation : $0.50 < P/P_0$ 150

D) Etude de la Takovite 4SO4 151
D.1) Résultats expérimentaux 152
D.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau. 152
D.1.2) Diffraction des rayons X et des neutrons. 155
D.1.2.1) Diffraction des rayons X 155
D.1.2.1) Diffraction des neutrons 158
D.1.3) Analyse par spectroscopie infrarouge et Raman. 161
D.1.3.1) Spectroscopie Raman. 161
D.1.3.2) Spectroscopie Infrarouge. 164
D.1.3.2.1) Spectres expérimentaux. 164
D.1.3.2.2) Echantillon dégazé et sous vide. 166
D.1.3.2.2) Echantillon sous pression de vapeur d'eau croissante. 168
D.1.3.2.3) Première phase d'hydratation : $0.00 < P/P_0 < 0.01$. 170
D.1.3.2.4) Deuxième phase d'hydratation : $0.01 < P/P_0 < 0.20$. 172
D.1.3.2.5) Troisième phase d'hydratation : $0.20 < P/P_0 < 0.60$. 174
D.1.3.2.6) Quatrième phase d'hydratation : $0.60 < P/P_0 < 0.90$ 175

E) Etude de la takovite 8SO4 177
E.1) Résultats expérimentaux 177
E.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau. 177
E.1.2) Diffraction des rayons X et des neutrons. 180
E.1.2.1) Diffraction des rayons X. 180
E.1.2.2) Diffraction des neutrons. 181
E.1.3) Spectroscopie Raman. 182

F) Conclusions partielles sur l'hydratation des takovites sulfatées..... 186

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 188

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 192

LISTE DES FIGURES 201

LISTE DES TABLEAUX 213

INTRODUCTION

INTRODUCTION

A) Présentation générale

Les hydroxydes lamellaires doubles (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structrurale est portée par des feuillets plans, cette charge étant compensée par des "contre-ions" placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (montmorillonites, saponites, etc...), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite), ou aux micas (muscovite, biotite), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, ces minéraux sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques polytypes minéraux : Hydrotalcite (à base Mg-Al), Pyroaurite (à base Mg-Fe), Stichtite (à base Mg-Cr), Takovite (à base Ni-Al), ...

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et fer ferrique, "les rouilles vertes", dans certains sols hydromorphes (Abdelmoula 1998). Contrairement aux argiles cationiques, les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : en catalyse (i.e. : Cavani 1991, Clause 1992, Yun 1995, Kagunya 1996 Tichit 1995, Tichit 1998), elles sont calcinées à haute température pour donner des oxydes mixtes de type $M^{II}M^{III}_2O_4$ et des oxydes simples $M^{II}O$ (Gazzano 1997), qui sont des composés de haute réactivité. Les phases HDL peuvent aussi être utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes (pouvant varier respectivement de 153 à 355 meq/100g pour des charges de 2 à 6) (Miyata 1983) et sont utilisées en traitement des eaux (Ulibarri 2001), en pharmacie (Ambrogi 2001, Ren 2002) ou encore en biochimie (Kwak 2002).

B) Structure des hydroxydes lamellaires doubles.

On distingue dans les phases HDL deux "entités" interdépendantes : le feuillet chargé et l'espace interfoliaire. On retrouve ces deux entités dans la formule structurale générale de ces minéraux :

$$[M^{II}_{x}M^{III}(OH)_{2x+2}],[A^{z-}_{1/z}, yH_2O]$$

Feuillet Espace interfoliaire

où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents du feuillet, et A^{z-} l'anion interfoliaire hydraté par y molécules d'eau (Figure 1).

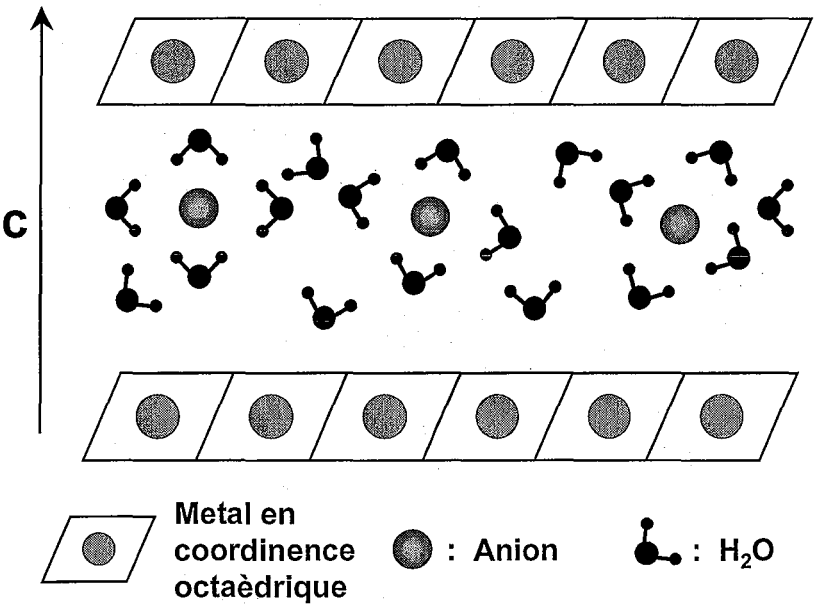


Figure 1 : Schéma de la structure théorique d'une phase HDL.

B.1) Le feuillet

La structure générale de ces minéraux est celle de la brucite $Mg(OH)_2$, c'est à dire un empilement de feuillets formés par l'assemblage plan d'octaèdres de métaux divalents, liés par une arête. La cohésion de l'empilement des feuillets est assurée par des interactions de type Van der Waals. Deux systèmes cristallins distincts sont possible pour l'empilement : hexagonal (noté 2H pour deux fois la distance d) ou rhomboèdrique (noté 3R pour trois fois la

distance d) (Allman, 1970). Dans le feuillet des HDL, le cation divalent est substitué par endroits par des cations trivalents, ce qui induit la charge structurale positive. Des valeurs calculées dans le cas de phases HDL Zn_2-Al, Zn_2-Cr et Mg_3-Al (Meyn et al 1990) font état de densités de l'ordre de 0.33, 0.32 et 0.25 charges par mètre carré respectivement, ce qui est à peu près équivalent aux valeurs trouvées dans des micas, et bien supérieur aux valeurs caractéristiques des smectites. Le paramètre de maille *a* décroit linéairement quand le rapport M^{II}/M^{III} diminue (Brindley 1979, Miyata 1975), tandis que le paramètre *c* dépend lui essentiellement des propriétés de l'espace interfoliaire (nature et taille de l'anion, degré d'hydratation etc.).

D'une manière générale, il n'y avait, jusqu'à une période récente, peu ou pas de preuves expérimentales que l'arrangement des atomes divalent et trivalent présentait un ordre cationique dans les feuillets de phases HDL naturelles. Seuls quelques cas isolés présentent un arrangement particulier des cations dans le feuillet : les composés de la famille des hydrocalumites (HDL à base de calcium et d'aluminium) ou encore le composé de formule $[LiAl_2(OH)_6][Cl, nH_2O]$, qui est assimilé à une phase HDL dans le sens où la charge du feuillet est dûe à la présence de cations Li^+ dans une stucture de type gibbsite $Al(OH)_3$ (Serna 1977,1982). Plusieurs auteurs pensaient pourtant que les cations métalliques présentaient un arrangement régulier dans les feuillets (Brindley 1979, Hofmeister 1992). Plusieurs répartitions possibles des cations dans le feuillet, en fonction du rapport M^{II}/M^{III} (*Figure 2*), ont donc été proposées.

Récemment, une étude a mis en évidence un ordre cationique dans le cas des phases HDL cuivre-chrome et zinc-chrome en combinant des mesures en DRX accompagnées d'affinements de Rietveld, ainsi qu'une étude à l'échelle locale par spectroscopie d'absorption des rayons X (Roussel 2000). L'hydroxyde lamellaire double à base de zinc et de chrome était un bon système pour une étude de l'agencement des cations dans les feuillets HDL, puisqu'il

présente toujours la même stoechiométrie Zn/Cr de 2/1 dans les feuillets, et ce quel que soit le rapport Zn/Cr dans la solution au début de la synthèse. Dans les feuillets de HDL Zn-Cr, les cations métalliques sont arrangés selon le principe décrit dans la Figure 2 pour une espèce 2/1, c'est à dire que les octaèdres de Zn ont trois voisins Zn et trois voisins Cr, tandis que le chrome n'est environné que par 6 octaèdres de Zn. Des mesures à l'échelle locale sur le système MgFe par spectroscopie d'absorption X et diffraction des rayons X, ont montré que les cations trivalents ne sont pas "clusterisés", mais répartis de façon uniforme dans le feuillet, sans aucun contact entre eux (Vucelic 1997), ce qui confirme les modèles cités plus haut, décrivant un ordre à courte distance.

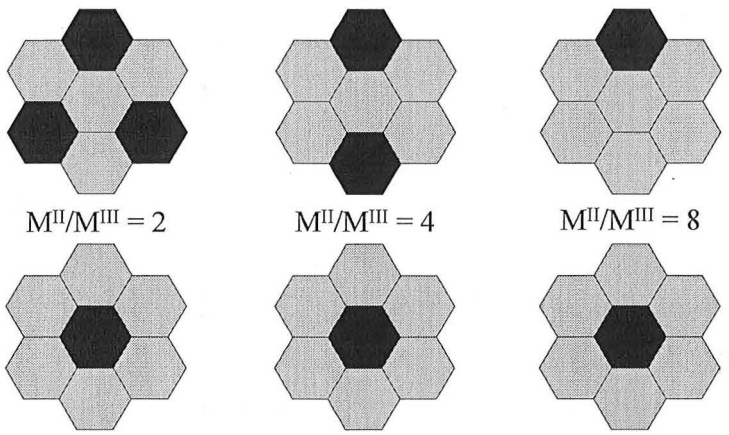


Figure 2 : Environnement des cations métalliques dans un feuillet de phase HDL dans le plan 001 pour différents rapports M^{II}/M^{III}. En haut : du point de vue de M^{II}, en bas du point de vue de M^{III}. En gris : M^{II}, en noir : M^{III} (d'après Brindley & Kikkawa, 1977, et Hofmeister, 1992).

Il semblerait donc que la répartition des cations métalliques dans les feuillets ne soit pas aléatoire, mais régulière, au moins à courte échelle. A plus longue distance, l'ordre cationique est sans doute moins régulier, à cause de défauts dans l'arrangement des cations (lacune ou mauvais positionnement d'un cation divalent).

B.2) L'espace interfoliaire

La charge structurale des feuillets est compensée par des anions situés dans l'espace interfoliaire et entourés de molécules d'eau. Dans les phases HDL de type M^{II}-M^{III}-A^-, les anions « sphériques » (typiquement les halogènes) sont positionnés entre les deux OH de la maille élémentaire (Roussel 2000). Les oxoanions sont plutôt positionnés à l'aplomb des atomes de métaux trivalents, comme par exemple dans le cas de la rouille verte sulfatée $[Fe_2^{II}Fe^{III}(OH)_6]^+[½SO_4,4H_2O]^-$ (Simon 2003). Des études en RMN du proton et du ^{13}C (van der Pol 1994) et du ^{77}Se (Hou 2000) montrent que les oxoanions de type SO_4^{2-}, NO_3^- ou CO_3^{2-} tendent à se placer de telle sorte que leur axe de symétrie principal soit parallèle à l'axe *c* de l'empilement des feuillets, bien que pour l'anion sulfate, il y ait un doute entre la position C_3 parallèle à *c* ou C_2 parallèle à *c* (Hou 2000). L'hypothèse où seulement deux oxygènes du tétraèdre sulfate seraient en contact avec le feuillet est envisageable, mais beaucoup moins probable, car dans ce cas, la symétrie rhomboédrique de l'empilement serait détruite (Bish 1980). De plus, les anions tétraédriques comme les sulfates devraient avoir tendance à s'organiser de telle sorte que les atomes d'oxygène du tétraèdre s'engagent dans un maximum de liaisons hydrogène avec le feuillet.

La répartition des anions semble être basée sur des critères géométriques et sur l'optimisation des liaisons hydrogènes avec le feuillet plutôt que sur le principe d'interactions maximales entre les feuillets (Vucelic 1997). Si la charge du feuillet va influencer la quantité d'anions présents dans l'espace interfoliaire, la nature et le nombre des anions va jouer un rôle prépondérant sur les qualités des phases HDL, que ce soit en jouant sur la nature de l'empilement des feuillets (où le rôle des anions n'est pas encore totalement compris), en terme de capacité d'échange ou lors de la calcination des feuillets (Constantino 1995). La cristallinité de l'empilement des feuillets de HDL semble être optimale en présence de l'anion CO_3^{2-} (Vucelic 1997), probablement à cause de sa grand affinité pour les phases HDL (Miyata

1983). La forme des isothermes d'échanges ioniques varie avec les anions, qui montrent plus ou moins d'affinité pour les HDL, selon leur charge ou leur diamètre (Miyata 1983). Les propriétés chimiques des ions dans l'espace interfoliaire vont gouverner directement les phénomènes d'hydratation et de gonflement (Figure 3) (Hou 2003), comme dans le cas des argiles cationiques ou des silices lamellaires (voir §4 de l'Introduction).

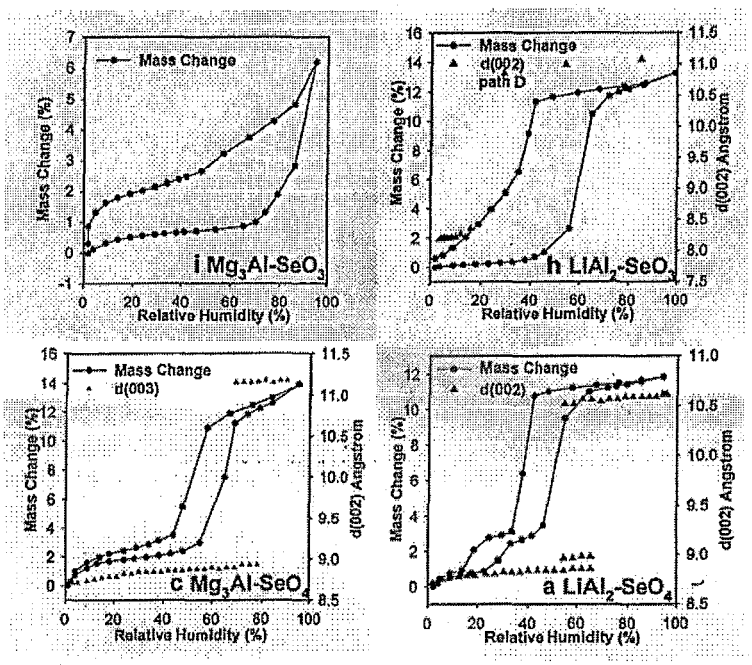


Figure 3 : Influence des paramètres structuraux sur l'adsorption d'eau et le gonflement de deux phases HDL distinctes (d'après Hou 2003)

C) Synthèse des hydroxydes lamellaires doubles.

Les premières synthèses de phases HDL remontent aux années 30 (Feitknecht 1935, 1942). Les méthodes de synthèse sont multiples, et ont été développées essentiellement pour le domaine de la catalyse, où ces minéraux sont très utilisés. Les procédures de synthèse sont en général assez simples, et ne nécessitent pas d'appareillages lourds, d'où un coup de revient moindre. Les conditions de synthèse permettent de fixer les paramètres structuraux des

feuillets : charge et composition dépendent directement de la composition de la solution de sels métalliques utilisée (Miyata 1975).

La composition des HDL de synthèse peut varier énormément d'une étude à une autre, puisqu'une grande variété de cations divalents (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}...) et trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}...) peuvent être utilisés, dans la mesure où les rayons ioniques des uns et des autres ne sont pas trop éloignés de celui du cation Mg^{2+} (voir par exemple : Aramendia 2000, 2002, Itoh 2003, Forano 1995, Prévot 2001, Xu 2001, Zapata 2001). Seul le cuivre Cu^{2+} pose problème parmi les cations divalents "classiques" en raison du fort effet Jahn-Teller lié à la structure électronique de ce cation, qui déforme les octaèdres $Cu(H_2O)_6^{2+}$ de manière trop importante pour que ceux-ci puissent être intégrés seuls de façon correcte dans la structure plane du feuillet : il leur faut un "partenaire", Zn par exemple (Roussel 1999). Les phases HDL à base de cuivre présentent donc des défauts structuraux dans le feuillet, mais sont néanmoins synthétisables.

La synthèse se fait en général à partir d'un sel, un chlorure par exemple, dont l'anion se retrouve en général dans l'espace interfoliaire des minéraux formés. La structure des phases HDL et leurs capacités d'échange autorisent l'introduction une grande variété d'anions (CO_3^{2-}, NO_3^-, F^-, SO_4^{2-} Cl^- (Miyata 1977, 1983) PO_4^{3-} (Ookubo 1994), BrO_3^-(El Malki 1993), $Fe(CN)_6^{3-}$ (Miyata 1978, Holgado 1996) OH^-, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $C_6H_4(COO^-)_2$ etc...) et de composés (ADN (Kwak 2002, Choy 1999), ibuprofène , enzymes (Ren 2002)...), dans l'espace interfoliaire, ce qui multiplie encore les possibilités de composition chimique. Ces échanges se font en général simplement en redispersant une suspension colloïdale de HDL dans une solution d'un sel (NaF, Na_2SO_4 etc.) de concentration suffisante pour que l'échange soit favorable aux anions de la solution dispersante. L'intercalation de composés organiques à longue chaînes ou de gros polyanions de type décavanadates nécessite toutefois des étapes intermédiaires pour ouvrir au maximum l'espace interfoliaire (Dredzon 1988). Par exemple,

l'intercalation d'anions de type polyoxométalates a nécessité l'intercalation préalable de certains acides (Dimotakis 1990) ou sels (Yun 1996) organiques dans l'espace interfolliare des HDL pour faciliter l'échange. Les HDL présentent donc une grande variété de polytypes, qui ont donné lieu à une littérature abondante.

Du point de vue morphologique, les HDL se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure 4A) dont la taille peut être modifiée en faisant subir à une suspension un traitement hydrothermal en autoclave (Figure 4B).

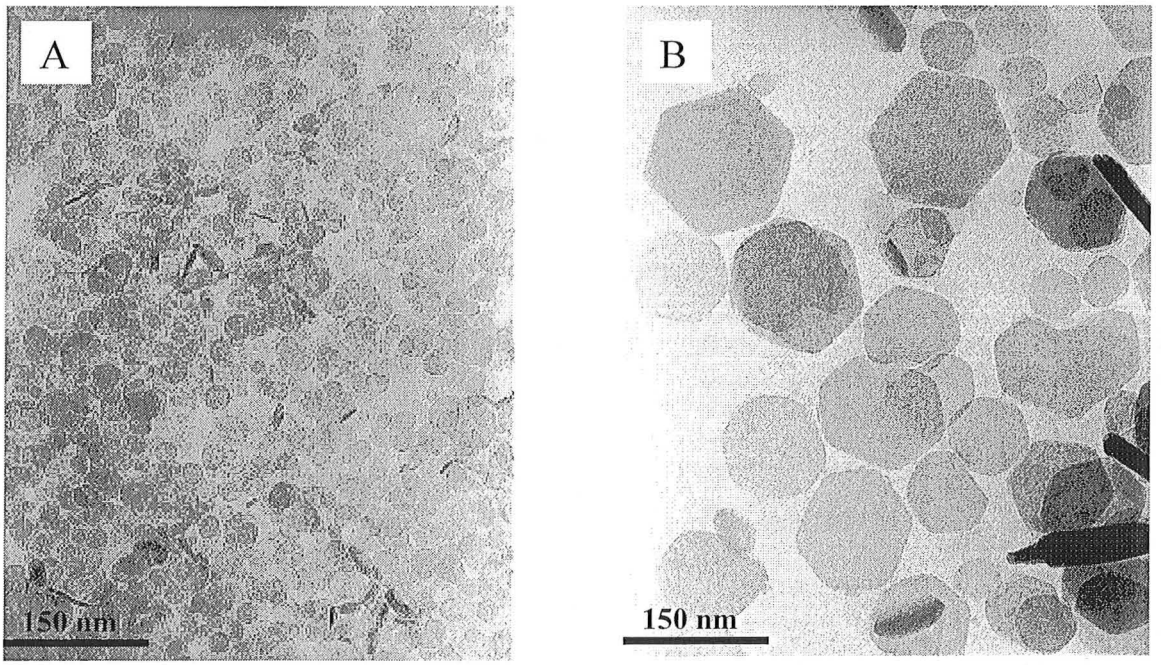


Figure 4 Cliché en microscopie électronique à transmission d'une suspension de takovite. A : après la synthèse. B : après traitement hydrothermal pendant 7 jours à 140°C.

D) Présentation de l'étude.

Le comportement de minéraux lamellaires silicatés (argiles, silices lamellaires) au contact de la vapeur d'eau (Bérend 1991, 1995 ; Cases 1992, 1997 ; Eypert-Blaison 2001a,b, 2002) ou en suspension concentrée (Bihannic 1998) a été largement étudié, et reste d'ailleurs un sujet discuté actuellement (Delville 2002).

Sans entrer dans les détails, les paramètres importants pris en compte dans ces études sur les minéraux argileux sont la nature du cation interfoliaire, la localisation de la charge dans le feuillet (en couche octaèdrique ou tétraèdrique) et la quantité de charge par maille élémentaire. Dans la limite des pressions relatives de vapeur d'eau comprises entre 0.0 et 0.98 (ce qui exclut les suspensions colloïdales, diluées ou non) les études sur des montmorillonites avec divers cations compensateurs (Na^+, Cs^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}...) ont montré le rôle prépondérant de la nature de ce cation sur l'organisation de l'eau dans l'espace interfoliaire (Bérend 1991, 1995, Cases 1992, 1997). L'étude de l'évolution de l'espace interfoliaire des argiles, suivie par diffraction des rayons X (DRX) sous pression de vapeur d'eau controlée, a montré que l'adsorption de vapeur d'eau sur des échantillons avec des cations compensateurs divalents provoque un gonflement de la structure dès les faibles valeurs de pression relative. Dans tous les cas, les états d'hydratation des montmorillonites ne sont pas homogènes à une ou deux couches de molécules d'eau, mais peuvent être modélisés par des combinaisons d'états homogènes.

Il faut de plus prendre en compte la localisation de la charge dans le feuillet, qui est certes un paramètre moins influent que la nature du cation compensateur, mais qui joue un rôle non négligeable sur l'adsorption d'eau, comme le montre la comparaison entre une montmorillonite Na, dont le déficit de charge se situe dans la couche octaédrique, et une saponite de synthèse, sodique elle aussi, dont le déficit de charge se situe quant à lui dans la couche tétraédrique. Dans ce dernier cas, il se produit une homogénéisation des états d'hydratation en raison de charges plus localisées dans l'espace interfolliaire (Michot 2004).

Les systèmes argileux naturels posent toutefois plusieurs problèmes pour étudier de façon systématique les propriétés d'hydratation. La composition chimique de ces structures est elle même assez aléatoire puisque de nombreux éléments peuvent être présent dans les feuillets en fonction de la nature de l'environnement du gisement. Et les protocoles de

purification ne suffisent pas toujours à éliminer toutes les impuretés. Les variations dans la composition existent d'un gisement à un autre, d'un échantillon à un autre, ce qui pose des problèmes de répétabilité des mesures, et la question d'un échantillon de référence reste en suspens. Les feuillets argileux (tactoïdes) présentent de plus des morphologies variables, et leur taille peut varier de façon très importante. L'hydratation des phyllosilicates n'est de plus pas homogène au sein d'une même particule : des zones à plusieurs couches de molécules d'eau coexistent avec des zones à une seule couche d'eau au sein d'un même tatctoïde.

Pour se dégager de ces contraintes, il est possible de synthétiser des minéraux lamellaires silicatés, bien définis, au moins en terme de composition chimique, par exemple des saponites, ou des silices lamellaires de type magadiite ou kenyaite.

Dans ce dernier cas, l'étude de l'hydratation de la Na-magadiite a montré l'existence de deux étapes d'hydratation et de gonflement. Cependant, le gonflement reste limité et les étapes sont très différentes de ce qui a été observé pour les smectites naturelles. Le cation compensateur semble jouer un rôle moins prépondérant que dans les phyllosilicates (Eypert-Blaison 2001a).

Les silices lamellaires chargées peuvent servir de modèle pour l'étude du gonflement des minéraux silicatés, mais cette analogie reste néanmoins limitée par la charge des feuillets, qui est fixée, et par le gonflement limité des empilements.

Une alternative consiste à choisir un système qui serait un bon modèle de minéraux lamellaires chargés, facilement synthétisable, et dont les paramètres structuraux soient ajustable quasiment à volonté. Les hydroxydes lamellaires doubles, qui présentent la plupart de ces caractéristiques, sont donc toutes indiquées pour remplir cette fonction de modèle (Michot 2000).

Les hydrotalcites à base de nickel et d'aluminium (takovites) ont été choisies pour cette étude car elles présentent l'avantage d'être stables aux pH proches de la neutralité et

offrent une bonne variabilité compositionelle, ce qui permet de faire aisément des échantillons de charges variables. Leur stabilité à pH neutre permet en plus de limiter la dissolution du CO_2 atmosphérique dans la suspension, et en conséquence de réduire la pollution des échantillons par les carbonates. Cette pollution est d'autant plus gênante que les échanges anioniques sont très favorables aux CO_3^{2-} par rapport aux autres anions (Miyata 1983). A pH plus élevé, il faut travailler sous atmosphère neutre ou bien faire buller de l'azote dans le réacteur de la synthèse pour se prémunir des carbonates.

Leur formule générale s'écrit $[Ni^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{x}(OH)_2]$, $[A^{z-}_{x/z}, yH_2O]$, avec A correspondant à l'anion interfoliaire de nature variable. Dans tout le mémoire, les phases HDL seront caractérisées par le rapport M^{II}/M^{III} dans la solution de synthèse initiale et par l'anion présent dans l'espace interfoliaire. Ainsi l'échantillon 2SO4 correspond à une takovite Ni/Al = 2, échangée au sulfate.

Le comportement général des phases HDL, notamment lors de la calcination ou en terme de capacité d'échange a déjà été largement étudié. Toutefois, l'influence des paramètres structuraux (charge, composition, taille) sur l'hydratation et la déshydratation de ces minéraux n'a pas donné lieu à des études systématiques. On peut toutefois citer les travaux de Hou *et al* sur l'hydratation de phases Li-Al et Mg-Al (Hou 2003), de Kagunya (Kagunya 1996, 1997) ou de Yun et Pinnavaia (Yun 1995). Toutefois, ces deux dernières études se sont plutôt focalisées sur les phénomènes de déshydratation lors de la calcination des HDL en vue d'obtenir des catalyseurs, et non pas sur les HDL en tant que telles.

Pour étudier les mécanismes d'hydratation des feuillets de phases HDL, on combinera trois types de mesures : i) quantitative et énergétique, ii) structurales et iii) moléculaires. Les phénomènes énergétiques liés à l'hydratation des phases HDL et la quantité d'eau impliquée dans ces phénomènes seront abordés par gravimétrie d'adsorption d'eau. Les modifications

structurales liées à ces phénomènes d'hydratation seront étudiées par diffraction des rayons X sous pression de vapeur d'eau contrôlée et par diffraction de neutrons sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Les rayons X sont sensibles au cortège électronique des atomes et donc assez peu sensible aux éléments légers. Les neutrons étant une sonde sensible aux noyaux des atomes, les éléments légers sont « visibles », notamment l'hydrogène de l'eau et le deutérium de l'eau lourde, ce qui donne accès à des informations sur la structure moléculaire de l'eau dans les espaces interfoliaires des hydrotalcites. Dans le même temps, les spectrométries Raman et infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée donneront des indications sur les différentes populations de molécules d'eau aux différents stades de l'hydratation. Ces résulats seront présentés dans la deuxième partie de ce travail de thèse.

Les paramètres structuraux des feuillets des phases HDL gouvernent largement les propriétés d'hydratation de ces matériaux, et des matériaux lamellaires en général. Si les paramètres structuraux des argiles naturelles varient en fonction du gisement ou du lieu de prélèvement dans un gisement, les caractéristiques des HDL synthétiques (charge du feuillet, nature de l'anion) sont elles directement liées aux conditions de synthèse, et il est donc nécessaire de comprendre la façon dont se forment les feuillets. Pour cela, nous avons étudié l'hydrolyse de sels métalliques qui est la méthode principalement utilisée pour la synthèse des HDL. Cette étude est présentée dans la première partie de ce travail de thèse. Il s'agit d'une étude à deux échelles différentes :

* Une étude à l'échelle locale des espèces formées lors de l'hydrolyse d'une solution mixte de sels métalliques par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) ;
* Une étude à une échelle semi-locale des caractéristiques morphologiques des espèces formées au cours de la synthèse par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles.

Pour comprendre le système dans son intégralité, l'hydrolyse du nickel seul sera étudiée en premier lieu, puis combinée à celle de l'aluminium, qui, pour des raisons qui seront développées plus loin (cf Première Partie, §A) sera remplacé par le gallium. Deux méthodes d'hydrolyse du système Ni-Ga suivant des chemins réactionnels différents, mais conduisant toutes les deux à la formation d'hydrotalcite Ni-Ga, seront étudiées : la coprécipitation à pH constant et l'hydrolyse par ajout de solution basique de concentrations croissantes à une solution mixte de sels métalliques. Dans les deux cas, il s'agit d'une solution mixte de chlorure de nickel et de chlorure de gallium qui sert de solution saline initiale.

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA SYNTHESE DES TAKOVITES

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA SYNTHESE DES TAKOVITES.

A) Contexte.

A.1) Synthèse HDL

Si l'identification de la structure générale des phases HDL remonte au début des années 70 (Allman 1970), les premières synthèses de ces minéraux datent elles du milieu des années trente (Feitknecht 1935,1942). Elles ont été effectuées à base de solutions de sels dilués dont la réaction avec une base donnait lieu à un précipité. Depuis, un certains nombre de méthodes ont été mises au point. On peut citer la synthèse par coprécipitation à pH constant, par titration, par hydrolyse induite, par la méthode « sel + oxyde », par ajout brutal etc. (Cavani 1991). Les méthodes les plus courantes sont la méthode coprécipitation à pH constant, et celle par titration. Ces deux méthodes sont celles utilisées ici pour suivre la synthèse des phases HDL car elles conduisent à des suspensions facilement analysables en SAXS, EXAFS et MET (cf § B). Dans la majorité des cas, le phénomène principal de ces méthodes de synthèse est la condensation de cations métalliques, conduisant à la formation de feuillets plans. Les mécanismes de la synthèse des phases HDL relèvent donc des phénomènes d'hydrolyse et de condensation.

A.2) Les mécanismes

La précipitation des colloïdes dans les suspensions d'HDL se produit lors de l'ajout d'une base (dans notre cas, de l'hydroxyde de sodium) dans la solution de départ. L'apport d'ions OH^- à une solution de sels métalliques, dont les cations sont entourés de leur sphère d'hydratation (en l'occurrence en coordinence octaédrique dans le cas du nickel et du gallium) provoque la liaison des monomères. Ce phénomène se déroule en deux principales étapes, dont la première, appelée réaction d'initiation, correspond à la formation de ligands hydroxo sur les monomères et la libération d'une molécule d'eau :

$$[M\text{-}(OH_2)_n]^{z+} + OH^- \rightarrow [M\text{-}(OH_2)_{n-1}\text{-}OH]^{(z-1)+} + H_2O$$

L'espèce hydroxylée $[M\text{-}(OH_2)_{n-1}\text{-}OH]^{(z-1)+}$ est le point de départ de la condensation des monomères. La charge partielle de ces ligands hydroxo est négative, ce qui leur confère un pouvoir nucléophile. Les ligands « aquo » des autres cations en solution vont réagir suivant la réaction :

$$[M\text{-}(OH_2)_{n-1}\text{-}OH]^{(z-1)+} + [M\text{-}(OH_2)_n]^{z+} \rightarrow [(OH_2)_{n-1}\text{-}M\text{-}OH\text{-}M\text{-}(OH_2)_{n-1}]^{(2z-1)+} + H_2O$$

La liaison entre les deux cations est appelée pont « hydroxo », et la réaction est appelée réaction d'olation. La réaction de condensation peut se limiter à la formation d'oligomères ou se poursuivre jusqu'à la précipitation du solide (Jolivet 1994). Cette précipitation se produit quand le taux d'hydrolyse $[OH^-]/[M^{z+}]$ est égal à 2 pour un atome divalent ou égal à 3 pour un atome trivalent. Dans le cas des phases HDL, la précipitation se produit quand $[OH^-]/[M^{2+} + M^{3+}] = 2$ (Boclair

A.3) Hydrolyse et condensation des métaux de transition

La spéciation des métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études, puisque la forme et la nature des espèces colloïdales formées à partir de ces métaux jouent un rôle prépondérant dans de nombreux domaines (traitement des eaux, contrôle des espèces dissoutes dans les eaux de rivères, synthèse de matériaux etc). Les chemins d'hydrolyse qui conduisent à la formation de ces colloïdes dépendent évidemment des propriétés chimiques du métal, mais aussi des caractéristiques du milieu aqueux dans lequel se produit l'hydrolyse (pH, Eh, force ionique, anions en solution). La plupart du temps, il faut combiner plusieurs

techniques pour arriver à identifier les espèces intermédiaires formées lors de l'hydrolyse : la combinaison de techniques de diffusion et d'absorption X, de spectroscopie UV-visible, ainsi que de RMN a permis de décrypter les mécanismes d'hydrolyse d'un certains nombre d'espèces métalliques. On peut citer pêle-mêle le fer (Bottero 1991,1994 ; Tchoubar 1991), l'aluminium (Akitt 1978, 1981, 1988, 1989), le chrome (Roussel 2001), le gallium (Pokrovski 1998, Michot 2000).

La plupart des études sur les métaux de transitions a porté sur les métaux trivalents (e.g. Fe^{3+}, Al^{3+}...), qui jouent un rôle prépondérant dans l'environnement : leurs oxyhydroxydes et leurs oxydes sont des composés de haute réactivité qui influent sur l'adsorption et le transport des espèces moléculaires et colloïdales dans les milieux aqueux, et ils sont souvent présents dans les minéraux argileux, dont ils contrôlent une part de la capacité d'échange et du comportement macroscopique (Vantelon 2001). Les métaux trivalents sont aussi impliqués dans les phénomènes de corrosion, et leurs sels ($FeCl_3$, $AlCl_3$...) sont utilisés comme coagulants en traitement de l'eau. Les métaux tetravalents (e.g. Ti^{4+}, Zr^{4+}) et pentavalents (e.g. V^{5+}, P^{5+}) ont été étudiés pour leurs nombreuses applications dans les industries : peinture pour le titane, abrasifs pour le zirconium, semi-conducteurs pour le vanadium etc.

Cependant, l'hydrolyse des métaux divalents a été moins étudiée, en dépit de son influence sur la synthèse des phases HDL, entre autres. On peut citer toutefois les travaux de Kolski *et al* (Kolski 1969) qui ont proposé, grâce à des méthodes de cinétique, un modèle de tétramère compact de nickel. Cette structure a aussi été évoquée dans le cas du plomb (Johansson 1968), et son existence est pressentie dans l'hydrolyse du cobalt, du cadmium et du magnésium, bien qu'il n'y en ait pas de preuves expérimentales (Henry 1992).

La plupart de ces travaux ont porté sur l'hydrolyse d'une seule espèce métallique en solution. Seule l'étude de l'influence de l'anion présent dans le sel sur les espèces formées par

les processus d'hydrolyse a été étudiée, notamment dans le cas du fer (Bottero 1991, 1994 ; Tchoubar 1991, Rose 1997b). On peut aussi noter différentes études sur l'importance de la présence de phosphates (Rose 1996, 1997a) ou de silicates dans la solution (Doelsch 2000 2001 ; Masion 1997a,b, 2001 ; Lartiges 2004) sur l'hydrolyse des métaux trivalents. Mais dans le cas de la synthèse des hydrotalcites, le problème qui se pose est différent : *il y a deux espèces de cations en compétition vis à vis des ions OH*, et, *a priori*, l'anion ne bloque pas l'hydrolyse, puisque on le retrouve dans l'espace interfoliaire du produit final. Des courbes de titration d'une solution mixte de chlorure de zinc et de chlorure de chrome ont montré l'existence de deux étapes dans l'hydrolyse, la première correspondant probablement à la précipitation de l'hydroxyde du métal trivalent, suivi de la précipitation de la phase HDL (Boclair 1998).

A.4) Présentation des articles.

Le but de cette partie est déterminer ce qui se passe lors de l'hydrolyse d'une solution de nickel et d'aluminium, pour deux méthodes de synthèse : quelle est l'espèce qui s'hydrolyse en premier, quelles sont les espèces formées, quels sont les chemins réactionnels, quel est le degré de polymérisation maximum atteint par les métaux, quelles sont les différences entre les deux voies de synthèse choisies en ce qui concerne les produits obtenus et les mécanismes etc... Le premier article traite de l'hydrolyse du nickel seul (Defontaine 2003), le deuxième de la synthèse par titration d'une phase HDL NiGa(Defontaine 2004a), et le troisième est consacré à la synthèse par coprécipitation à pH constant de cette même phase HDL NiGa (Defontaine 2004b).

B) Matériaux et Méthodes.

Dans ce paragraphe, seules les méthodes correspondant à l'étude de la synthèse des phases HDL seront présentées. Les méthodes appliquées pour l'étude de l'hydratation seront présentées dans la deuxième partie de ce mémoire.

B.1) Méthodes de synthèses.

B.1.1) Synthèse par titration

Le montage utilisé est schématisé sur la Figure 1. Cette méthode consiste à ajouter 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 ml d'une solution mixte de chlorure de nickel et de chlorure de gallium. Le débit de base est fixé par un pousse-seringue (Harvard apparatus type 22) à 50 ml/h de façon à ralentir la synthèse et laisser le temps aux différentes espèces de se former. La solution de sels métalliques est placée dans un réacteur en polymétacrylate, agitée par une pale reliée à un moteur à une vitesse de 400 tours par minutes ; le réacteur est muni de baffles afin d'éviter la formation d'un vortex en son centre. Les dimensions du montage (taille du réacteur, largeur et position en hauteur de la pale) sont standardisées (Holland, 1966). La suspension finale est agitée pendant 45 minutes supplémenaires après la fin de l'ajout de base, et le pH est mesuré pour tracer une courbe de titration.

Cette méthode est utilisée ici pour étudier l'hydrolyse du nickel seul et la synthèse des phases HDL NiGa par titration. Chaque échantillon est caractérisé par un taux d'hydrolyse R, qui est le rapport $[OH^-]/[Ni^{2+}]$ ou $[OH^-]/[Ni^{2+}+Ga^{3+}]$ selon le cas.

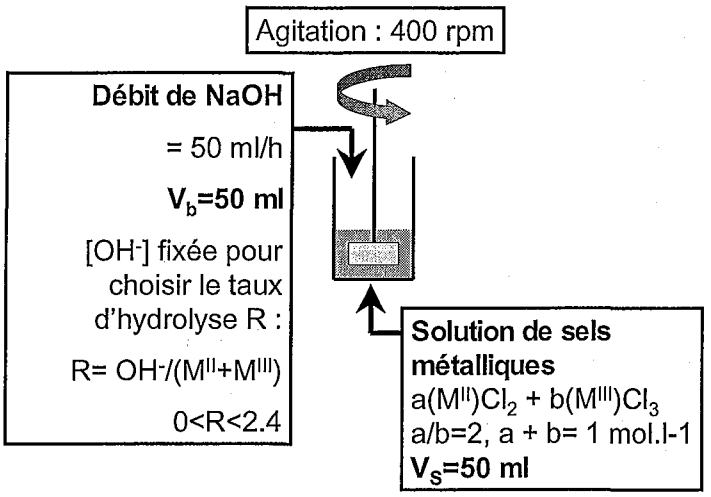


Figure 1 : Principe de la méthode de synthèse par titration.

B.1.2) Synthèse par coprécipitation à pH constant.

Cette méthode est sans doute la plus utilisée. Elle est connue pour donner une meilleure cristallinité des phases HDL (Yun 1995). Le principe général (Figure 2) consiste à verser goutte à goutte la solution de sels métalliques et la solution d'hydroxyde de sodium dans un réacteur, dans lequel on a mis une solution de chlorure de sodium pas trop concentrée ($2.5.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$) sous agitation. Le chlorure de sodium est là pour tamponner légèrement le pH de la suspension, afin d'éviter les trop grandes variations de pH en début de synthèse.

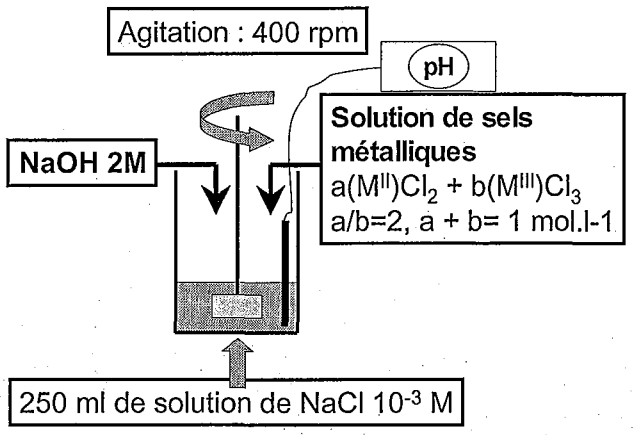


Figure 2 : principe de la synthèse par coprécipitation à pH constant.

Cette méthode est utilisée ici dans le cadre de l'étude de la synthèse pour des rapports Ni/Ga égaux à 2, 4 et enfin 6. Pour l'étude de la synthèse seulement, après chaque ajout de sels, le pH est équilibré par un ajout de base, et un court temps d'équilibre (5 minutes) est respecté. Après quoi, 10 ml de la suspension sont prélevés et placés dans un pilulier pour être analysés en SAXS, EXAFS et MET.Chaque échantillon est caractérisé par son rapport Ni/Ga ainsi que par le volume de solution de sels métalliques ajouté au moment du prélèvement.

La méthode par coprécipitation est aussi utilisée pour préparer les échantillons de takovite qui serviront pour l'étude de l'hydratation (présentée en deuxiéme partie), à ceci près que la synthèse n'est pas interrompue pour prélever, mais menée à son terme de façon continue. De plus, la suspension verte obtenue est lavée par centrifugation à 15000 rpm dans l'eau ultrapure (MilipQ) pour éliminer toute trace de NaCl, et un échange d'anion est effectué en redispersant la suspension lavée dans une solution de sel correspondant à l'anion désiré, puis lavée à nouveau. Cette procédure est effectuée deux fois, et le produit final est alors soit séché, soit traité en autoclave pour faire croître les particules de takovites.

B.2) La spectrométrie d'absorption des rayons X.

La spectroscopie d'absorption des rayons X utilise le rayonnement synchrotron qui produit un flux de photons intense dans une large gamme spectrale s'étendant de l'infrarouge aux rayons X durs. A temps d'acquisition identique, le rapport signal/bruit du rayon incident est meilleur que sur une anode tournante. La résolution en énergie est fonction du cristal utilisé. Ici, pour l'EXAFS, il s'agit d'un cristal Si(311) qui permet une résolution de 1 à 2 eV au seuil K du nickel ou du gallium. A la base, il s'agissait d'étudier la formation des takovites, qui sont la variété Ni-Al des hydroxydes lamellaires doubles. Cependant, l'analyse EXAFS au seuil K de l'aluminium en solution pose un certain nombre de problèmes : cet élément possède un cortège électronique relativement réduit par rapport à celui du nickel par exemple. Un des

moyens de s'affranchir des ces problèmes est de remplacer l'aluminium par le gallium, dont la chimie est bien connue et proche de celle de l'aluminium, puisque ces deux éléments appartienent à la même colonne du tableau périodique (Michot 2000), le cortège électronique du gallium autorisant une étude en EXAFS au seuil de cet élément.

B.2.1) Principe

Le principe consiste à mesurer le coefficient d'absorption, μ, par la matière en fonction de l'énergie incidente du rayonnement, aux seuils K, L ou M d'un élément absorbant. En transmission, le coefficient d'absorption μ, s'écrit (loi de Beer-Lambert) :

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}$$

où I_0 et I sont respectivement les intensités des faisceaux incident et transmis et x, l'épaisseur de l'échantillon.

B.2.2) Les différentes zones d'un spectre d'absorption

La Figure 3 présente le principe de base de l'absorption des rayons X par un atome et définit les différent domaines du spectre (avec E=hν : énergie du photon incident).

Les processus électroniques près du seuil et quelques centaines d'eV au-delà sont différents :

* Les structures près du seuil correspondent à des transitions vers les premiers états vides (région des préseuils, $E<E_0$ et seuil (XANES), $E \geq E_0$) et renseignent donc sur la structure électronique et la symétrie du site de l'atome absorbant.

* Environ 50 eV au-delà de la discontinuité d'absorption, $E>E_0$, la transition éjecte un électron « libre » qui se propage à partir de l'atome émetteur. Ce photoélectron est alors diffusé inélastiquement ou élastiquement dans toutes les directions. La probabilité qu'il soit diffusé élastiquement par les atomes voisins en direction de l'atome central est de quelques pourcents. Ce processus électronique est à l'origine des modulations du coefficient d'absorption qui s'étend sur plusieurs centaines d'eV au-delà du seuil. Les

oscillations EXAFS comportent donc des informations structurales sur les 2-3 premières couches atomiques autour de l'atome central qui a émis le photoélectron.

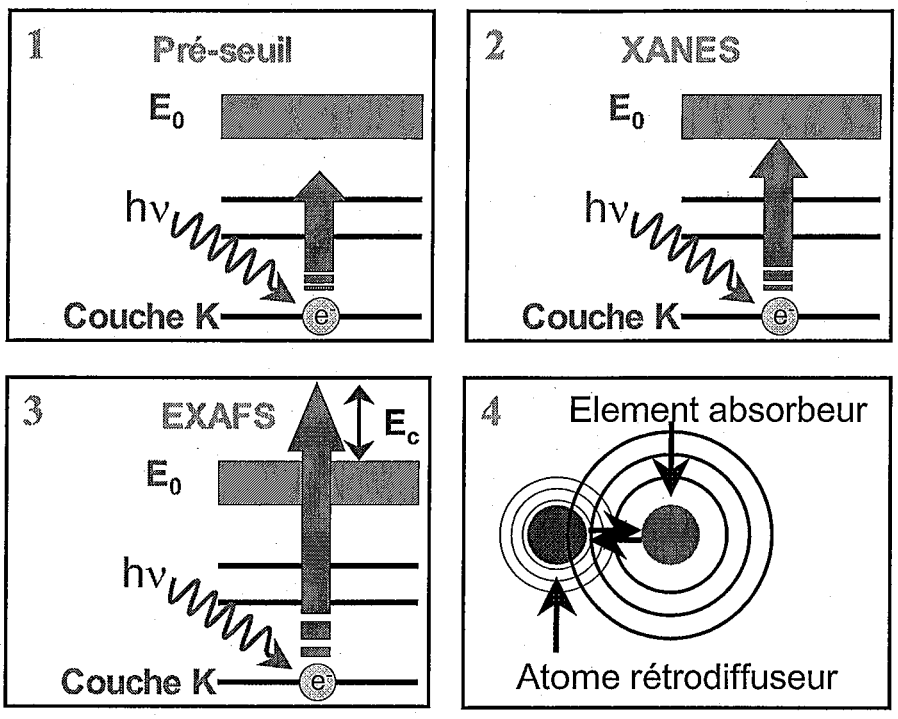


Figure 3 : Schématisation du phénomène EXAFS.

B.2.2.1) La région du préseuil (Figure 3-1)

L'énergie du photon est inférieure à l'énergie du seuil d'absorption (ou niveau de Fermi), E_0 (énergie d'ionisation de l'élément absorbant). Les transitions électroniques correspondant à l'absorption sont principalement des transitions dipolaires électriques, ce qui impose la règle de sélection dipolaire suivante : $\Delta s=0$, $\Delta l=\pm 1$, $\Delta j=0,\pm 1$ où s, l et j sont les nombres quantiques fixant, respectivement, le spin, le moment dipolaire orbital et le moment dipolaire total. D'après cette règle de sélection, la première transition autorisée depuis le niveau 1s (électron de cœur), pour le seuil K, est 1s → np et correspond à la rampe d'absorption du seuil. Pour les éléments de la première série de transition (3d) les états p des trois premières couches électroniques étant occupés, la première transition autorisée est 1s →

4p. En revanche, il existe des niveaux 3d inoccupés. A chaque fois que ces niveaux 3d sont hybridés avec des niveaux de symétrie p, ils donnent des maxima locaux de coefficient d'absorption appelés préseuils ou prépics situés au pieds du seuil. Pour un élément donné, le taux d'hybridation dépend de la symétrie du site cristallographique et l'intensité du préseuil reflète ce taux d'hybridation.

Cette région contient également des informations sur la configuration électronique : le préseuil se déplace vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation augmente.

B.2.2.2) La région du seuil (XANES) (Figure 3-2)

La région du seuil suit la zone des prépics. Elle se caractérise par une brutale augmentation du coefficient d'absorption et s'étend jusqu'à 20 à 50 eV après le seuil. Elle rend compte des transitions électroniques depuis les niveaux profonds (1s pour les seuils K) vers les différents états vides de symétrie p (selon la règle de sélection dipolaire).

Comme dans le cas des préseuils, l'analyse des structures fines peut renseigner sur la coordinence de l'atome central. La position du seuil contient également des informations sur le degré d'oxydation de l'absorbant, qui sont toutefois plus délicates à extraire que dans le cas des prépics. Les modulations présentes dans la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ($E \geq E0$) sont dues principalement à des processus de diffusion multiple. Cette zone est donc sensible à l'arrangement des atomes autour de l'atome absorbant.

B.2.2.3) La région EXAFS (Figure 3-3 et Figure 3-4)

Dans cette gamme d'énergie (50 à 1000 eV après le seuil), le spectre d'absorption présente des oscillations. Le photoélectron de cœur, subissant la transition, possède une énergie cinétique suffisante ($E > E0$) pour être éjecté vers le continuum. L'onde émise par ce photoélectron est rétrodiffusée par les proches voisins, ce qui génère, dans l'état final, des

interférences entre onde incidente et onde rétrodiffusée. Ces interférences, constructives ou destructives, sont à l'origine des variations sinusoïdales de μ en fonction de l'énergie E (Figure 4). Ces oscillations sont liées à l'existence d'un environnement atomique, elles dépendent de la nature et du nombre des atomes voisins, du type de liaison et de la distance entre l'absorbeur et les rétrodiffuseurs.

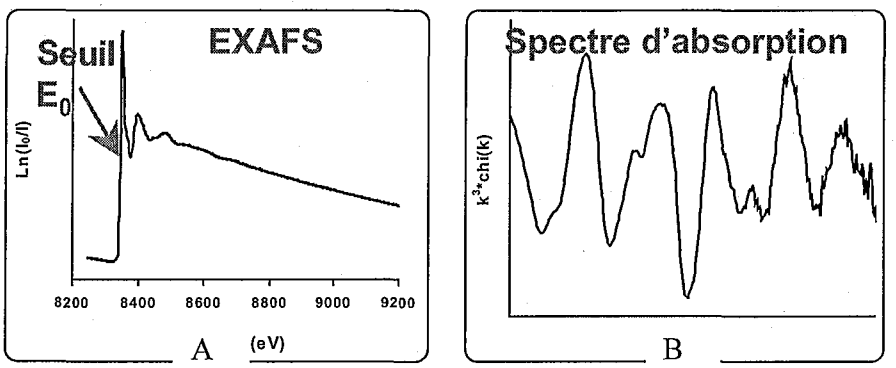


Figure 4 : Spectre expérimental EXAFS : seuil d'absorption (A) et oscillations (B)

B.2.3) Le formalisme EXAFS

L'équation EXAFS généralisée des oscillations au seuil K, établie à partir de la règle d'or de Fermi, s'écrit, dans le formalisme onde courbe et diffusion multiple :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(\beta, k, R_j) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin\left(2kR_j + \Phi_j(k) + 2\partial_1(k)\right)$$

où :

- χ est l'absorption normalisée et k le module de vecteur d'onde du photoélectron défini par $k = \sqrt{\frac{2m_e(E-E_0)}{\eta}}$ où me est la masse d'un électron et h, la constante de Planck, qui donne $\eta = \frac{h}{2\pi}$;
- S_0^2 est le facteur de réduction d'amplitude due aux effets multiélectroniques tels que les processus shake-up/off au sein de l'atome central;

- $F_j(\beta, k, R_j)$ est l'amplitude de rétrodiffusion dans la direction donnée par l'angle β par rapport à la direction de l'onde incidente de chacun des N_j atomes voisins de type j;
- σ_j est le facteur de Debye-Waller prenant en compte les vibrations thermiques (on admet que ce sont des vibrations harmoniques) et le désordre statique (on admet une distribution gaussienne de paire), à une distance R_j;
- le terme $e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$ est dû aux pertes élastiques lors de la diffusion (dues aux atomes voisins et au milieu), λ_j étant le libre parcours moyen élastique du photoélectron éjecté;
- $\phi_j(k)$ est le déphasage dû à la rétrodiffusion, spécifique à l'atome rétrodiffuseur j, $\partial 1$ est le déphasage dû à l'atome central (l=1 pour le seuil K).

Toute la problématique consiste donc à exprimer les fonctions d'onde d'un électron d'une énergie donnée (de quelques eV à quelques centaines d'eV) dans l'ensemble des potentiels correspondant à l'environnement atomique autour de l'atome absorbant ou atome central. Ces fonctions peuvent être représentées par tous les trajets de diffusion possibles de l'électron émis par l'atome central, subissant toutes les interactions élastiques avec les atomes du milieu avant de revenir sur son site initial. Un ensemble de simplifications sur les expressions de $F_j(\beta, k, R_j)$ et de $\phi_j(k)$ permet de calculer ces fonctions (Michalowicz 1991).

B.2.4) Traitement des données

L'EXAFS s'interprète comme un phénomène d'interférences entre l'onde électronique sortant de l'atome qui a absorbé le photon X (atome central) et l'onde qui est rétrodiffusée de façon cohérente par les atomes voisins. Ce formalisme est proche de celui de la diffraction et se prête assez bien à l'analyse des données en terme de fonctions de distribution radiale, la

fonction d'interférence χ étant une somme de sinusoïdes amorties. L'extraction des oscillations EXAFS et l'information structurale qui en découle, se fait selon les étapes suivantes (Michalowicz 1990) :

- soustraction de l'absorption atomique et normalisation de $\mu(E)$ pour obtenir $\chi(E)$,
- passage dans l'espace k, vecteur onde du photoélectron,
- double déconvolution à transformée de Fourier,
- simulation des ondes sinusoïdales (contributions individuelles aux oscillations EXAFS) pour finalement obtenir le nombre de voisins de type j et leurs distances par rapport à l'atome absorbant.

Les signaux EXAFS sont extraits à l'aide du programme développé par Michalowicz (1990). L'extraction de la contribution EXAFS est réalisée en soustrayant l'absorption atomique pure simulée par un polynôme de degré 5 et en la normalisant par approximation linéaire du préseuil en prenant E_0=8333 eV pour le nickel et E_0=10367 eV pour le gallium. La transformée de Fourier conduisant à la pseudo-distribution radiale est obtenue en prenant une fenêtre de Kaiser avec τ=3, sur l'intervalle (3-14 $Å^{-1}$).

Pour le nickel, une simulation ab initio des spectres EXAFS de l'hydroxide α-$Ni(OH)_2$ a été réalisée en utilisant les programmes ATOMS 2.46 et FEFF 7.02. ATOMS écrit une liste de coordonnées atomiques à partir de données cristallographiques. La liste est triée en fonction des distances radiales depuis un atome choisi comme atome central. ATOMS estime également l'absorption et la densité du matériau ainsi que diverses corrections à appliquer sur les données EXAFS dues à des facteurs expérimentaux. FEFF calcule les déphasages atomiques, les amplitudes de diffusion effectives et les spectres EXAFS (et XANES) calculés selon un modèle d'ondes sphériques et de diffusion multiple qui inclut la dépendance de polarisation, pour des clusters d'atomes de numéro atomique inférieur à 95. Ces déphasages et

amplitudes calculés ont été réinjectés dans les programmes de Michalowicz pour les calculs des paramètres structuraux.

B.2.4) Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées sur la ligne D44 de l'anneau de stockage DCI du Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique (LURE) à Orsay. Le faisceau incident polychromatique est collimaté par deux jeux de fentes. Le faisceau blanc est monochromatisé par double diffraction de Bragg sur des cristaux de silicium taillés suivant le plan cristallin Si (311). Les acquisitions au seuil du nickel sont effectuées sur une gamme d'énergie de 8250 eV à 9150 eV, et de 10250 eV à 11400 eV pour le gallium. Le temps d'acquisition est de 2s par point, un point tous les 2 eV. La méthodes de détection est différente selon la méthode de synthèse des colloïdes utilisée :

- en mode transmission sur les surnageants et les espèces colloïdales imprégnées de surnageants de la première méthode de synthèse (voir § B.1.1). Les surnageants et les colloïdes ont été pipettés directement dans les pilluliers et injectés dans une cellule spéciale, à fenêtres de kapton, et dont le trajet optique est ajustable par un pas de vis (Villain 1993). Les intensités des faisceaux incident et transmis sont mesurées à l'aide de chambres à ionisation remplies d'un mélange He/Ne - Air.
- en mode fluorescence sur les colloïdes obtenus par la coprécipitation à pH constant (voir § B.1.2). Pour cette méthode de synthèse, l'acquisition des spectres en fluorescence a été rendu indispensable par les très faibles concentrations des échantillons préparés. La détection du signal en sortie du porte-échantillon s'est faite par un détecteur Eurysis Si(Li) 7 éléments. Pour limiter les manipulations d'échantillon et les changements de régions explorées dans la carte d'analyse multi-canaux du détecteur, 4 éléments ont été assignés aux acquisitions au seuil du gallium,

les trois autres étant dédiés aux mesures au seuil du nickel. Afin d'éviter l'aveuglement du détecteur par le faisceau incident, l'échantillon et le détecteur ont été positionnés respectivement à 45° et à 90° par rapport au faisceau direct. Pour améliorer le rapport signal/bruit, les colloïdes ont été centrifugés et au moins trois acquisitions ont été effectuées par échantillon, ce qui, compte tenu du nombre de canaux du détecteur, revient à un minimum de 9 spectres à sommer pour une analyse au seuil du nickel, et 12 spectres au seuil du gallium. La distance détecteur – échantillon peut elle aussi être ajustée pour optimiser le signal.

B.3) La diffusion aux petits angles des rayons X.

Lorsque un échantillon est placé dans un faisceau de la matière ou de lumière, il se forme un halo dont les caractéristiques varient avec les propriétés de l'échantillon, et ce quel que soit la nature du rayonnement : lumière visible, rayons X, ou neutrons. Dans le cas des rayons X, l'objet diffusant est caractérisé par son nuage électronique $\rho(\vec{r})$, par son indice de réfraction pour la lumière visible, et par son noyau dans le cas des neutrons. Selon la nature et la longueur d'onde de ce faisceau, on aura donc accès à différents domaines de taille des objets diffusants. La diffusion des rayons X aux petits angles est une méthode qui permet d'étudier les milieux hétérogènes (milieux poreux par exemple) dont la taille est inférieure au micron.

B.3.1) Intensité diffusée aux petits angles : cas d'un milieu biphasé dilué

L'expression de l'intensité diffusé par un volume V s'écrit :

$$I(\vec{q}) = A_e^2 \int_V \gamma(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dV$$

avec A_e^2, l'intensité diffusée par un électron, $\gamma(\vec{r})$ la fonction de corrélation, $\vec{r}$ le vecteur de l'espace réel et $\vec{q}$ le vecteur de l'espace réciproque.

L'intensité du vecteur $\vec{q}$ s'écrit :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

où λ désigne la longueur d'onde du rayonnement et 2θ l'angle de diffusion.

Si le milieu est statistiquement isotrope, l'expression de l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(\vec{q}) = A_e^2 \int_V 4\pi r^2 \gamma(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

Dans le cas d'un milieu composé de deux éléments 1 et 2, de fractions volumiques ϕ_1 et ϕ_2 ($\phi_1+\phi_2 = 1$), les densités électroniques des deux éléments peuvent être assimilées à leurs densités électroniques moyennes ρ_1 et ρ_2 (suspension colloïdale, système poreux, émulsion...). L'intensité diffusée par ce milieu s'écrit alors :

$$I(\vec{q}) = A_e^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \int_V 4\pi r^2 \gamma_0(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

où $\gamma_0(\vec{r})$ est la fonction de corrélation normée à 1 telle que : $\gamma_0(\vec{r}) = \frac{\gamma(r)}{\gamma(r=0)}$ Avec :

$$\gamma(r) = \int_0^\infty \frac{q^2}{2\pi^2} \cdot I_N(q) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dq$$

C'est le contraste de densité électronique $(\rho_1-\rho_2)^2$qui est le paramètre principal de l'intensité diffusée par le système étudié. Si les deux densités électroniques sont trop proches, le contraste tendra vers 0, et l'intensité diffusée en sera d'autant plus faible. Il est impossible de différencier les deux éléments du sytème étudié à partir du contraste de densité électronique, puisque ce terme est symétrique (pricipe de Babinet).

Dans le cas des suspensions colloïdales d'hydroxyde de nickel ou de phases HDL Ni-Ga étudiées ici, les densités électroniques des atomes métalliques (nickel, gallium) sont

beaucoup plus importantes que celle du solvant, l'eau. Les figures de diffusion obtenues seront donc caractéristiques du nombre et de la morphologie des colloïdes, même si le fond de diffusion par l'eau ne peut être totalement négligé. Ce fond de diffusion sera donc soustrait aux courbes expérimentales avant toute modélisation.

Pour plus de détails à propos de la théorie de la diffusion X, deux ouvrages de références sont communément cités, le livre de Guinier et Fournet (1955) et l'ouvrage de Glatter et Kratky (1982).

B.3.2) Traitement et Modélisation des données

Dans le cas de l'hydrolyse du nickel, l'intensité diffusée par la suspension a été normalisée par rapport au pouvoir diffusant du système :

$$I_N(q) = \frac{I(q)}{PO}$$

avec le pouvoir diffusant donné par l'expression :

$$PO = \int_0^\infty \frac{q^2}{2\pi^2} \cdot I(q) \cdot dq$$

Pour permettre les calculs des pouvoirs diffusants des suspensions, il faut en principe extrapoler les courbes expérimentales :

- vers les grandes valeurs de q par la loi de Porod : $\lim_{q\to\infty} q^4 I(q) = K$
- vers les petites valeurs de q par la loi de Guinier : $Ln(q) = Kq^2$

avec dans les deux cas K représentant une constante. Ces extrapolations ont nécéssaires pour éviter des problèmes lors des calculs de transformées de Fourier. Mais dans le cas de nos suspensions, aucun plateau n'est observé dans la zone de Guinier, ce qui interdit d'extrapoler les courbes vers les petites valeurs de q, sous peine de limiter artificiellement la taille des objet diffusants. A partir des intensités normalisées, il est possible de calculer les fonctions de

corrélation $\gamma(r)$, à partir desquelles sont calculées les fonctions de distribution de distances $f(r)$ et $P(r)$:

$$f(r) = r \cdot \gamma(r)$$
$$P(r) = r^2 \cdot \gamma(r)$$

avec $f(r)$ sensible aux courtes disatnces, et $P(r)$ étant caractéristique de la taille et de la forme des objets diffusants.

La morphologie des particules élémentaires d'hydroxyde de nickel, d'hydroxyde de gallium et celle des HDL sont semblables : dans tous les cas, il s'agit de plaquettes de forme hexagonales. En première approximation, on peut assimiler la diffusion d'objets hexagonaux à celle de disques de rayons comparables (Meyer 2003). L'intensité diffusée par une suspension de ces objets est directement proportionnelle au facteur de forme du disque élémentaire. Ce facteur de forme se calcule à partir de l'expression du facteur de forme d'un cylindre dont le diamètre D est grand devant l'épaisseur 2H :

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH\cos\alpha)}{(qH\cos\alpha)^2} \cdot \frac{4J_1^2\left(q(D/2)\sin\alpha\right)}{(q(D/2)\sin\alpha)^2} \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, et α est l'angle entre le vecteur de diffusion et le vecteur directeur du cylindre (Glatter 1982).

B.3.3) Acquisition des données de diffusion X aux petits angles

Les analyses des échantillons en SAXS ont été effectuées au LURE, sur la ligne D24 de l'anneau DCI. Quelques gouttes de suspension sont placées dans une cellule de quelques ml de capacité, à fenêtres de kapton. La gamme de vecteur d'onde explorée est de $q = 6.10^{-3}$ $Å^{-1}$ à $q = 0.14$ $Å^{-1}$, avec une longueur d'onde du faisceau incident de 1.49 Å, et un temps d'acquisition de 3 minutes par échantillon. L'eau légèrement salée qui sert de tampon pour le

début de la synthèse à pH constant a été analysée afin d'obtenir le fond de diffusion du solvant.

B.4) La microscopie électronique à transmission.

Cette partie est librement inspirée du cours donné par J. Ghanbaja sur la microscopie électronique dans le cadre de l'Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux (EMMA) à Nancy.

Les limites de résolution de la microscopie sont données approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Donc si on veut utiliser des photons pour voir des atomes, il faut utiliser des rayons X. La microscopie X existe, mais il faut un rayonnement synchrotron, ce qui n'est pas adapté à des expériences de routine . Avec les travaux de de Broglie, qui révélatent la dualité onde – corpuscule, et les débuts de l'optique électronique (avec une analogie entre lentilles qui dévient les rayons lumineux et bobines magnétiques qui dévient les faisceaux d'électrons) on a pu atteindre des résolutions proches des tailles atomiques en utilisant des électrons.

B.4.1) Appareillage et principe de fonctionnement

Un microscope électronique à transmission (Figure 5) comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

B.4.1.1) Le canon

Le canon comprend une source d'électrons : il existe différents types de sources:

Sources thermiques: les électrons sont émis par effet Joule: par exemple W à 2500°C, LaB_6 à 1500°C. Le Wehnelt (cylindre situé autour de la pointe et porté à un potentiel, légèrement négatif (quelques dizaines de volts) exerce une action focalisante sur le faisceau.

Sources à effet de champ: une pointe W très fine est soumise à une tension d'environ 1000 V: le champ électrique est suffisant pour arracher les électrons par effet tunnel. Ces sources sont très intenses et ponctuelles, mais un ultra - vide soigné est nécessaire. Le Wehnelt est remplacé par une anode extractrice.

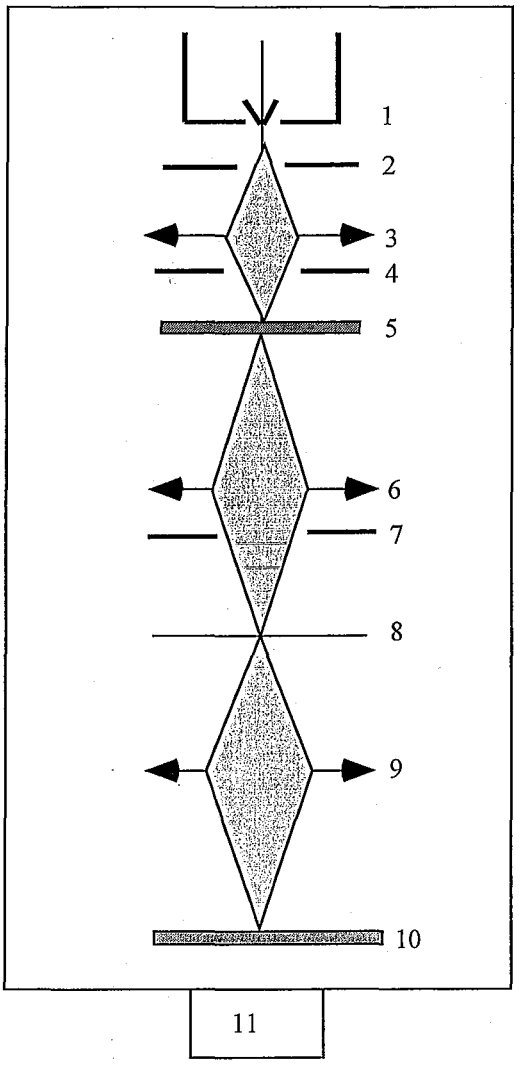


Figure 5 : Schéma d'un microscope électronique à transmission. 1: Canon à électron. 2: Anode. 3: Système de condenseurs. 4: Diaphragme condenseur. 5: Objet mince. 6: Objectif. 7: Diaphragme objectif. 8: Plan image de l'objectif. 9: Lentilles de projection. 10: Ecran fluorescent d'observation. 11: Pompe à vide.

A la sortie du canon, le faisceau est focalisé, quasi monochromatique (dispersion maximale de l'ordre de l'eV). Les électrons extraits de la pointe sont accélérés par le potentiel de l'anode positif par rapport à celui du filament.

B.4.1.2) Les condenseurs

Le système comprenant 2 à 4 lentilles conditionne le mode d'éclairement de l'objet: éclairement parallèle ou convergent.

B.4.1.3) L'objectif:

L'objectif est la pièce maîtresse du microscope. Il assure la mise au point sur l'objet et ses qualités conditionnent celles du microscope dans son ensemble en particulier la résolution. La distance focale usuelle est f ~ 2 à 3 mm.

L'objectif se trouvant après l'objet, forme une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire. Le grandissement de l'objectif dépend du microscope (G = 25 pour CM20 PHILIPS).

B.4.1.4) Le système projecteur

Il comporte 2 à 4 lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale). Selon son mode d'excitation, il projette sur l'écran (ou le film photographique) soit le cliché de diffraction de l'objet, soit l'image de l'objet

B.4.2) Diffraction électronique

La première experience de diffraction des électrons date de 1927, quand Davisson et Germer firent diffracter un cristal de nickel. Cette expérience eut un très grand retentissement, car elle a permis de vérifier l'hypothèse de la dualité onde-particules, émise deux années plus tôt par Louis de Broglie. Les électrons sont des particules chargées négativement et lorsqu'ils

sont accélérés, une onde leur est associée dont la longueur d'onde dépend de leur vitesse. Ainsi, des électrons accélérés sous 200 kV ont une onde associée de longueur □ = 0.0025 nm. Ils sont donc susceptibles d'être diffractés par les réseaux cristallins. Cependant, comme les interactions électrons - matière sont très fortes, la diffraction des électrons ne peut s'appliquer qu'à des échantillons de très faible épaisseur.

La diffraction électronique présente un avantage majeur par rapport aux techniques de diffraction des rayons X et des neutrons. Elle permet d'obtenir dès clichés de diffraction, à une échelle microscopique, en corrélation avec l'image. Malheureusement, la précision dans la mesure du pas des réseaux cristallins est relativement médiocre et les intensités des faisceaux transmis et diffractés sont tellement sensibles à de nombreuses perturbations quelles ne sont pas utilisables. On n'obtient donc que des informations très partielles sur la structure cristalline.

B.4.2.1) Relation de Bragg

Considérons des rayons se réfléchissant sur des plans atomiques successifs d'un cristal séparés par la distance d (Figure 6).

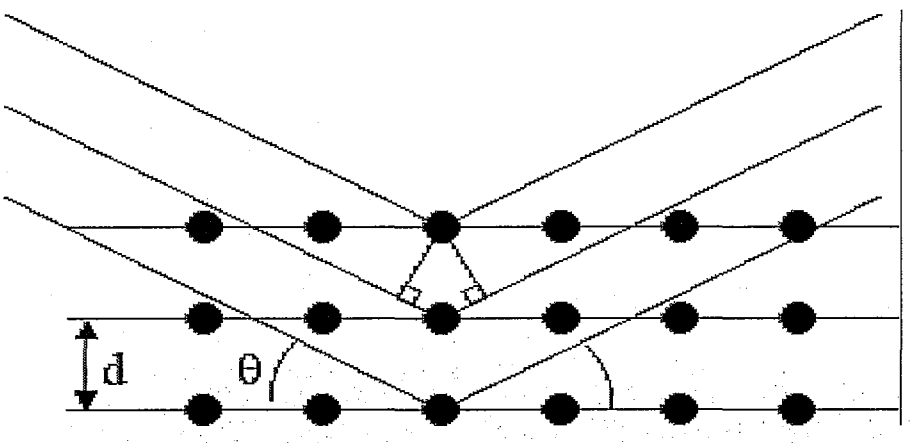


Figure 6 : Condition de Bragg

Pour observer une intensité diffractée dans la direction θ il faut que les interférences entre les rayons successifs soient constructives, c'est-à-dire que le déphasage entre les rayons

successifs doit être multiple de 2π. Ceci revient à dire que la différence de marche entre deux rayons successifs (la différence de longueur de trajet) doit être un multiple de leur longueur d'onde. On a alors la relation de Bragg (avec n entier naturel non nul, représentant l'ordre de la réflexion) :

$$2\, d \sin\theta = n\, \lambda$$

Une interférence constructive se produit alors, donnant sous cet angle, une intensité diffractée maximale.

B.4.2.2) Détermination des d_{hkl}

Considérons le microscope électronique comme un simple caméra de diffraction : un faisceau d'électrons incidents irradie le spécimen ; il est diffracté sous l'angle 2θ par les plans réflecteurs (hkl) pour former un spot à la distance R du centre du diagramme (point d'impact du faisceau transmis) (Figure 7).

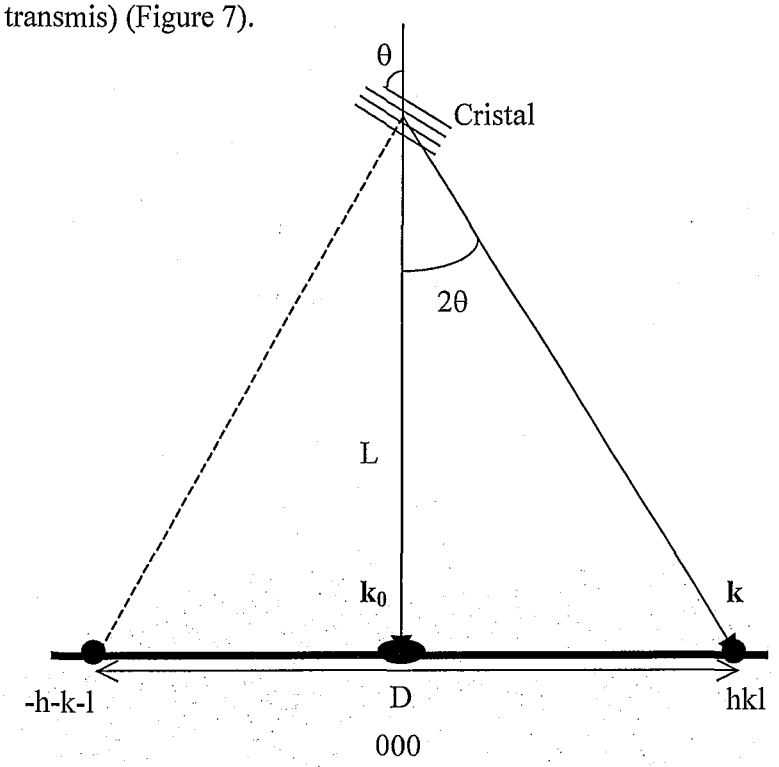


Figure 7 : Formation d'un faisceau diffracté.

La distance entre le spécimen et le plan film, appelée "longueur de caméra" est notée L. D'après la loi de Bragg on a : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$. Géométriquement (voir Figure 7) on obtient $tg2\theta = \frac{R}{L}$, et comme les angles sont petits, $tg2\theta \sim 2\sin\theta \sim 2.\theta$. . Il vient que: $\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$ donc

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{L\lambda}}{\mathbf{R}}$$

Il est plus facile de mesurer la distance entre deux spots symétriques ou le diamètre d'un anneau. La relation ci-dessus est donc souvent exprimée sous la forme :

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{2L\lambda}}{\mathbf{D}}$$

Remarque: Le produit $L.\lambda$ appelé constante du microscope est déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon étalon donnant un diagramme d'anneau fins (exemple: Au, Al...)

B.4.2.3) Analyse des suspensions

Les clichés sont enregistrés sur un microscope Philipps CM 20, dont le canon est muni d'un filament de LaB_6. Son pouvoir séparateur est environ 0.3 nm, et le vide dans l'enceinte du microscope varie entre 10^{-5} et 10^{-6} Torr. Ce microscope est muni d'un specromètre en dispersion d'énergie (EDS), permettant d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative pour les éléments dont le poids moléculaire est au dessus de 12 $g.mol^{-1}$.

On prélève dans chaque suspension à analyser une goutte que l'on dépose sur une face d'une grille de cuivre dont l'autre face est recouverte d'un film très fin de carbone qui sert à évacuer les électrons excédentaires. Si la suspension est trop concentrée, il faut en prélever une partie que l'on redisperse de préférence dans son propre surnageant, ou à défaut dans de l'eau déminéralisée. Le dépôt sèche en quelques minutes à l'atmosphère. La grille ainsi préparée est placée sur le porte échantillon qui est introduit dans le microscope.

C) Principaux résultats

C.1) Hydrolyse du nickel seul.

L'hydrolyse par la soude du chlorure de nickel a été étudiée à deux échelles : i) l'environnement atomique d'un atome de nickel sur quelques angströms a été étudié par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) ; ii) les structures formées (taille de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) ont été étudiées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie électronique à transmission (MET). Chaque suspension colloïdale correspond à un point d'hydrolyse, caractérisé par son taux d'hydrolyse $R = [OH^-] / [Ni^{2+}]$.

Les spectres EXAFS enregistrés sur les surnageants des suspensions (Figure 1A) montrent que le nickel restant est sous forme monomérique pour toutes les valeurs de R. Les résultats obtenus sur les colloïdes (expérimentaux (Figure 1B) et simulations(Figure 4)) montrent que la structure locale des espèces formées pour toutes les valeurs de R est celle de l'hydroxyde de nickel, ce qui tendrait à prouver que l'hydrolyse par la soude du chlorure de nickel conduit directement à la formation de particules nanométriques de $Ni(OH)_2$.

Toutefois, les résultats obtenus en SAXS pour les premières étapes de l'hydrolyse sont incompatibles avec la présence de structures bidimensionnelles comme celle de l'hydroxyde de nickel : les valeurs des pentes calculées dans le domaine des grandes valeurs de q (Figure 7 et 8), ainsi que les formes des fonctions P(r) calculées pour les différents points d'hydrolyse (Figure 9), indiquent la présence d'objets monodimensionnels. Les modélisations de ces courbes de diffusion au moyen du facteur de forme théorique d'un cylindre (Figure 10) confirment que les structures monodimensionnelles sont largement majoritaires pour les faibles valeurs de taux d'hydrolyse (Tableau 2). Ces longues structures disparaissent progressivement au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de soude ajouté à la solution

de $NiCl_2$. Elles disparaissent totalement pour R = 2.0, où la seule espèce en présence est modélisée par des disques.

Ces résultats sont confirmés par les clichés obtenus en MET sur les suspensions colloïdales (Figures 11 et 12). Immédiatement après la synthèse, les clichés révèlent la présence de grandes espèces fibreuses qui laissent la place progressivement à des plaquettes hexagonales de $Ni(OH)_2$ fortement agrégées (Figures 11). La maturation des suspensions pendant plusieurs semaines provoque "l'amélioration" de la forme des espèces de la suspension, que ce soient les fibres ou les plaquettes (Figures 12).

Au vu de ces résultats, il a été possible de proposer un mécanisme qui pourrait expliquer les différentes étapes de la formation des plaquettes d'hydroxyde de nickel (Figure 13). Les fibres seraient des espèces chargées, formées par l'association selon une direction principale de tetramères plans chargés, et ce sur quelques Å d'épaisseur seulement. La croissance monodimensionnelle serait dûe à une redistribution des charges aux extrémités de ces objets. Lorsque l'on augmente encore la quantité d'ions OH^- dans la suspension (pour $R \geq 1.0$), certains précurseurs finiraient par atteindre une valeur effective de R de 2.0, et avec l'apport d'ions OH^- supplémentaires, de plus en plus de précurseurs atteindraient cette valeur effective, conduisant à la disparition des fibres et à la formation des plaquettes de $Ni(OH)_2$.

Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 1. Hydrolysis in the pure Ni^{2+} system.

Guillaume Defontaine, Laurent J. Michot, Isabelle Bihannic, Jaafar Ghanbaja and Valérie Briois

Langmuir, **2003**, *19*, 10588-10600

Synthesis of NiGa Layered Double Hydroxides. A Combined Extended X-ray Absorption Fine Structure, Small-Angle X-ray Scattering, and Transmission Electron Microscopy Study. 1. Hydrolysis in the Pure Ni^{2+} System

Guillaume Defontaine,*,† Laurent J. Michot,† Isabelle Bihannic,† Jaafar Ghanbaja,‡ and Valérie Briois§

Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM), CNRS INPL ENSG UMR 7569, BP 40, 54501 Vandoeuvre lès Nancy France, Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, BP 239, 54500 Vandoeuvre lès Nancy France, and Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), CNRS UMR 130, BP 34, 91898 Orsay Cedex France

Received July 15, 2003. In Final Form: September 26, 2003

Takovites are nickel-based layered double hydroxides (LDHs) with a general formula that can be written as $Ni_{1-x}Al_x(OH)_2, A^{z-}_{x/z}, yH_2O$, where A is a compensating interlayer anion. As in some other LDH samples, the positive charge of the layer can be adjusted upon synthesis and various anions can be exchanged in the interlayer region. It is then important to understand the synthesis pathway of these materials. We then undertook a study on the hydrolytic behavior of pure Ni salts and mixtures of Ni and Ga salts. This paper focuses only on the hydrolysis of Ni^{2+} ions carried out by base addition. The samples will be defined by their hydrolysis ratio $R = [OH^-]/[Ni^{2+}]$. For all R values, colloids are observed in the final suspensions. Each hydrolyzed sample was studied by Ni K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) to obtain information on the local structure of the colloids. Small-angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) are also used to obtain concomitant information at larger scale. EXAFS results reveal that upon Ni^{2+} hydrolysis by NaOH, the number of nickel neighbors increases with R, atomic distances corresponding only to edge-sharing nickel octahedra. These results could then be interpreted as revealing the precipitation of increasing amounts of $Ni(OH)_2$, with increasing R values. However, SAXS curves display a significant evolution with R. Modeling shows the presence of rod-shaped colloids for low R values. These rodlike particles progressively disappear in favor of disklike platelets, that are the only species present in suspension for $R = 2.0$. Such an evolution is confirmed by TEM analysis.

Introduction

The speciation of most transition metals in aqueous solutions is largely controlled by hydrolysis and condensation reactions.[1] In some cases, the pathway leading from a solution of a metal salt to a colloidal suspension of metallic oxide or hydroxide involves numerous steps where monomers condense to form various oligomers and/or polymers constituted by metallic cations under different conformations. These steps depend on both the chemical properties of metallic cations and characteristics of the aqueous media (pH, Eh, ionic strength, etc.). The identification of these various steps is of crucial importance in many fields (water treatment, materials science, environmental science, etc.) but is often a complicated task requiring the combined use of various analytical techniques. In that context the combination of small-angle X-ray scattering (SAXS), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and nuclear magnetic resonance (NMR) has been applied in recent years to unravel the hydrolytic behavior of various trivalent and tetravalent metal salts, e.g., lanthanum,[2] titanium,[3] chromium,[4−6] ferric iron,[7−9] aluminum,[10−16] and gallium.[17,18] Less attention has been dedicated to divalent metallic cations such as Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, etc., despite their ability to give

* To whom correspondence may be addressed. E-mail: guillaume.defontaine@ensg.inpl-nancy.fr.

† Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM), CNRS INPL ENSG UMR 7569.

‡ Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré.

§ Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), CNRS UMR 130.

(1) Baes, C. F., Jr.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*; Wiley: New York, 1976.

(2) Ali, F.; Chadwick, A. V.; Smith, M. E. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 285−291.

(3) Chemseddine, A.; Moritz, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *2*, 235−245.

(4) Stünzi, H.; Rotzinger, F. P.; Marty, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2160−2164.

(5) Jones, D. J.; Rozière, J.; Mairelles-Torres, P.; Jimenez-Lopez, A.; Olivera-Pastor, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Tomlinson, A. A. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4611−4617.

(6) Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J.-P. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 5915−5923.

(7) Tchoubar, D.; Bottero, J. Y.; Quienne, P.; Arnaud, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 398−402.

(8) Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Arnaud, M.; Quienne, P. *Langmuir* **1991**, *7*, 1365−1369.

(9) Bottero, J. Y.; Manceau, A.; Villieras, F.; Tchoubar, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 316−319.

(10) Akitt, J. W.; Farthing, A. *J. Magn. Reson.* **1978**, *32*, 345−352.

(11) Akitt, J. W.; Farthing, A. *Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1981**, 1617−1623.

(12) Akitt, J. W.; Elders J. M. *Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1988**, 1347−1355.

(13) Akitt, J. W.; Kettle, D. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 377−379.

(14) Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2933−2939.

(15) Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fiessinger, F. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3667−3673.

(16) Bottero, J. Y.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fripiat, J. J.; Fiessinger, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 47−57.

(17) Michot, L. J.; Montargès-Pelletier, E.; Lartiges, B. S.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Briois, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6048−6056.

(18) Pokrovski, G. S.; Schott, J.; Hazemann, J. L.; Farges, F.; Pokrovski, O. S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 4203−4222.

10.1021/la035279m CCC: $25.00 © 2003 American Chemical Society
Published on Web 11/08/2003

rise to materials of high interest. For instance, the hydrolysis of mixed solutions of divalent and trivalent ions yields layered double hydroxides (LDHs), of general formula M^{II}_{1-x}, $M^{III}_x(OH)_2$, $X^{z-}_{x/z}$, yH_2O, where M^{II} is a divalent metal, M^{III} is a trivalent metal, and X is an interlayer hydrated anion balancing the structural charge of the metallic sheet. The properties of these materials make them attractive for various application fields such as catalysis,[19-22] wastewater treatment,[23-25] electrochemistry,[26] or rheology modifiers.[27,28] In addition, such materials appear to play an important role in natural environments where they could form by metallic impregnation of mineral phases.[29-35] The understanding of such phenomena could then clearly be improved through detailed studies of the formation mechanisms of LDH phases. Various studies have been devoted to this problem using a combination of potentiometric titrations, IR, and gas adsorption.[36-41] Recently, the formation of zinc–chromium LDH, which is characterized by the precipitation of a solid with a constant Zn/Cr ratio whatever the stoichiometry of the initial solutions, was investigated by EXAFS and UV–visible spectroscopy.[42] The hydrolytic behavior of pure zinc and pure chromium salts was first determined before studying the hydrolysis of mixed solutions. In most other systems of divalent and trivalent metals, the situation is different as the stoichiometry of the final solid varies with the initial conditions. This is for instance the case of NiAl LDHs that we are currently studying as model-charged colloidal platelets.[43] The aim of the present papers is to unravel the formation mechanisms of those LDH phases by combining SAXS experiments, TEM observations, and EXAFS analyses at the K-edges of both metals. In that context, in view of the experimental difficulties associated with EXAFS measurements of light atoms, we decided to replace aluminum by gallium, whose hydrolytic behavior is parallel to aluminum and well illustrated.[17,18] In a first step, we will focus on the hydrolytic behavior of pure nickel chloride. Nickel belongs to a large group of divalent cations whose complete hydrolysis leads to a brucite-like colloidal phase, $M^{II}(OH)_2$. In the case of nickel, at least two models of tetramers have been proposed as constituting the initial phases upon nickel hydrolysis: (i) one formed by two edge-sharing dimers which fit into each other, characterized by potentiometric methods;[44] (ii) a planar one constituted by four edge-sharing octaedras.[45] According to Jolivet, the growth of a solid-phase $Ni(OH)_2$ should begin from planar tetramers and develop in a bidimensional way to give brucite-like sheets.[45] SAXS, TEM, and EXAFS experiments, carried out on pure nickel chloride solutions as a function of the hydrolysis ratio $R = [OH^-]/[Ni^{2+}]$, should help in identifying the mechanisms involved in the formation of β-$Ni(OH)_2$ colloids

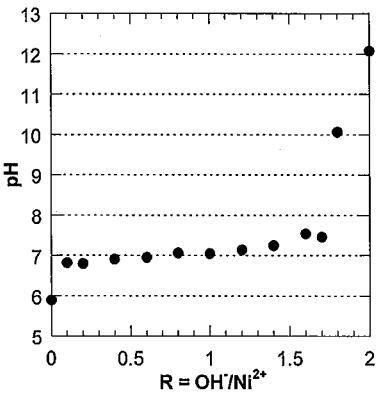


Figure 1. Titration curve of $NiCl_2$.

Materials and Methods

Synthesis. Metallic salts solutions (1 M) were prepared with nickel(II) chloride (99.3%, Alfa Aesar). Two molar sodium hydroxide solutions were prepared from NaOH pellets (for analysis, Fischer Chemicals).

As hydrolysis reactions can be sensitive to various synthesis parameters, the samples were prepared in carefully controlled conditions similar to those described by Michot et al.[17] Fifty milliliters of the nickel chloride solution was placed in a polymethacrylate reactor of standard geometry.[46] Fifty milliliters of sodium hydroxide solutions at various concentrations was added to the nickel solution stirred at 400 rpm at a rate of 50 mL/h using a syringe pump (Harvard apparatus type 22). After base addition the solution was stirred for an additional 45 min before collection for further analysis. The pH was recorded after each run for drawing a rough titration curve.

Electron Microscopy. TEM investigations were performed with a Phillips CM20 electron microscope running at 120 or 200 kV. A droplet of suspension was deposited on a copper grid with thin film of carbon deposited on one side. After solvent evaporation, particles remain on the carbon grid as a thin film.

EXAFS Measurements. These experiments were conducted at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay France) on the D44 station of the DCI storage ring (1.85 GeV and 300 mA). The X-rays were monochromatized using a Si(111) double crystal and detected by using a ionization chamber filled with air. X-ray absorption spectra were recorded in transmission at room temperature and ambient pressure around the Ni K edge (8333 eV) with 2 eV

(19) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.
(20) Clause, O.; Rebours, B.; Merlen, E.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *J. Catal.* **1992**, *133*, 231–246.
(21) Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 348–354.
(22) Kagunya, W.; Jones, W. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 95–102.
(23) Amin, S.; Jayson, G. G. *Water Res.* **1996**, *30*, 299–306.
(24) Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *J. Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 131–145.
(25) Hou, X.; Kirkpatrick, R. J. *Chem Mater.* **2000**, *12*, 1890–1897.
(26) Therias, S.; Mousty, C. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 147–162.
(27) Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 871–877.
(28) Neuhausler, U.; Abend, S.; Jacobsen, C.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 719–726.
(29) d'Espinose de la Caillerie, J.–B.; Kermarec, M.; Clause, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11471–11481.
(30) d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Bobin, C.; Rebours, B.; Clause, O. In *Preparation of Catalysts VI;* Poncelet, G., et al., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1995; pp 169–184.
(31) Merlen E.; Gueroult, J.-B.; d'Espinose de la Caillerie J.-B.; Rebours, B.; Bobin, C.; Clause, O. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 45–56.
(32) Scheidegger, A. M.; Sparks, D. L. *Soil Sci.* **1996**, *161*, 813–831.
(33) Scheidegger, A. M.; Sparks, D. L. *Chem. Geol.* **1996**, *132*, 157–164.
(34) Scheidegger, A. M.; Lamble, G. M.; Sparks, D. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 118–128.
(35) Scheinost, A. C.; Sparks, D. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 167–178.
(36) Boclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2050–2052.
(37) Boclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 298–302.
(38) Boclair, J. W.; Braterman, P. S.; Brister, B. D.; Yarberry, F. *Chem. Mater.* **1999**, *10*, 2199–2204.
(39) Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369–375.
(40) Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25*, 14–18.
(41) Miyata, S.; Hirose, T. *Clays Clay Miner.* **1978**, *26*, 441–447.
(42) Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J.-P.; Jolivet, J.-P. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 329–337.
(43) Michot, L. J.; Ghanbaja, J.; Tirtaatmadja, V.; Scales, P. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 2100–2105.
(44) Kolski, G. B.; Kjeldahl, N. K.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1211–1215.
(45) Jolivet J. P. *Metal Oxide Chemistry And Synthesis: From Solution To Solid State*; Wiley: New York, 2000.
(46) Holland, F. A.; Chapman, F. S. *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*; Rheinhold Publishing: New York, 1966.

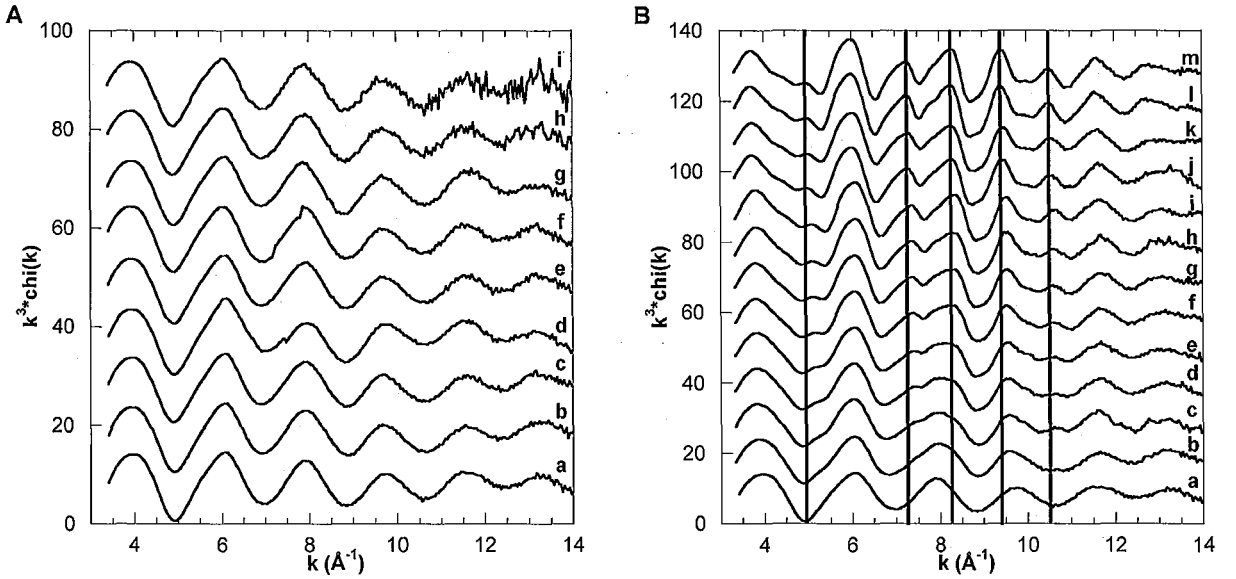


Figure 2. Ni EXAFS spectra for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios, $R = OH^-/Ni^{2+}$: A, supernatant; B, colloids; a, $R = 0.0$; b, $R = 0.1$; c, $R = 0.2$; d, $R = 0.4$; e, $R = 0.6$; f, $R = 0.8$; g, $R = 1.0$; h, $R = 1.2$; i, $R = 1.4$; j, $R = 1.6$; k, $R = 1.7$; l, $R = 1.8$; m, $R = 2.0$.

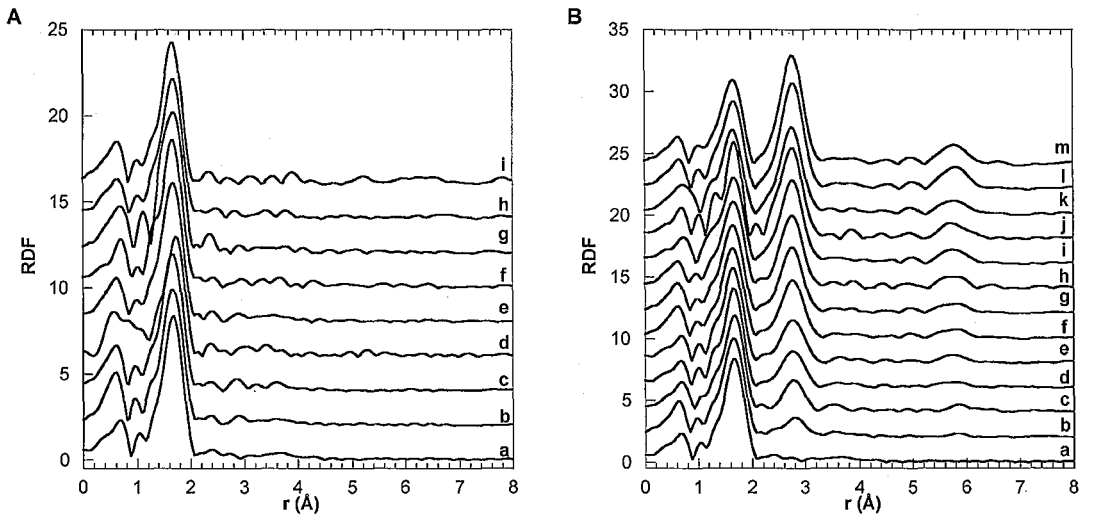


Figure 3. Nickel RDFs (uncorrected for phase shifts) for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios $R = OH^-/Ni^{2+}$: A, supernatant; B, colloids; a, $R = 0.0$; b, $R = 0.1$; c, $R = 0.2$; d, $R = 0.4$; e, $R = 0.6$; f, $R = 0.8$; g, $R = 1.0$; h, $R = 1.2$; i, $R = 1.4$; j, $R = 1.6$; k, $R = 1.7$; l, $R = 1.8$; m, $R = 2.0$.

steps and 2 s collecting time between 8250 and 9150 eV. The measurements were conducted approximately 10 h after completion of the synthesis. In all cases colloidal particles were observed at the bottom of the vial. EXAFS measurements were then carried out on both colloids and supernatant using a special cell with adjustable path length.[47] The colloids were simply pipetted from the bottom of the vial, which means that the examined colloidal samples are impregnated with the supernatant solution.

EXAFS data were reduced using software written by Michalowicz.[48,49] A Kaiser window (3.5–15.9 $Å^{-1}$) was used for deriving Fourier transform from $k^{3*}\chi(k)$ EXAFS spectra. The radial distribution functions (RDFs) thus obtained are not corrected for phase shift, which leads to peaks shifted down by ~0.3 Å compared with crystallographic distances. Theoretical phase shifts and amplitude backscattering functions were calculated from the structural model of α-$Ni(OH)_2$ using FEFF6 code[50] that takes into account the spherical-wave nature of the ejected photoelectron as well as multiple-scattering contributions. The elastic electron mean free path ($\lambda = k/\Gamma$) was kept constant for all samples with $\Gamma = 0.6$. The global scale factor S_0 was fixed at 0.7 as recommended by Teo.[51] Numbers and distances of nearest neighbors were derived from least-squares fitting, first on individual contributions (oxygen neighbors shell and nickel neighbors shell) and finally refined on complete spectra. The accuracy of distances and Debye–Waller factors can be estimated at ±0.01% and ±10%, respectively.[51]

(47) Villain, F.; Briois, V.; Castro, I.; Helary, C.; Verdaguer, M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2545–2548.
(48) Michalowicz, A. Methods and Software for X-ray Absorption Spectra Analysis. Applications for Studying Local Order and Crystalline Disorder in Inorganic Materials. [Méthodes et programmes d'anlyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS); Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.] Ph.D. Thesis, Université Paris Val de Marne, 1990; pp 211–241.
(49) Michalowicz, A. *Soc. Fr. Chim.* **1991**, *102*.
(50) Mustre, J.; Rehr, J. J.; Zabinsky S. I.; Alberts, R. C. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 4146–4156.
(51) Teo, B. K. *EXAFS: Basic principles and data analysis*; Inorganic Chemistry Concepts Series; Springer-Verlag: New York, 1986; Vol. 9.

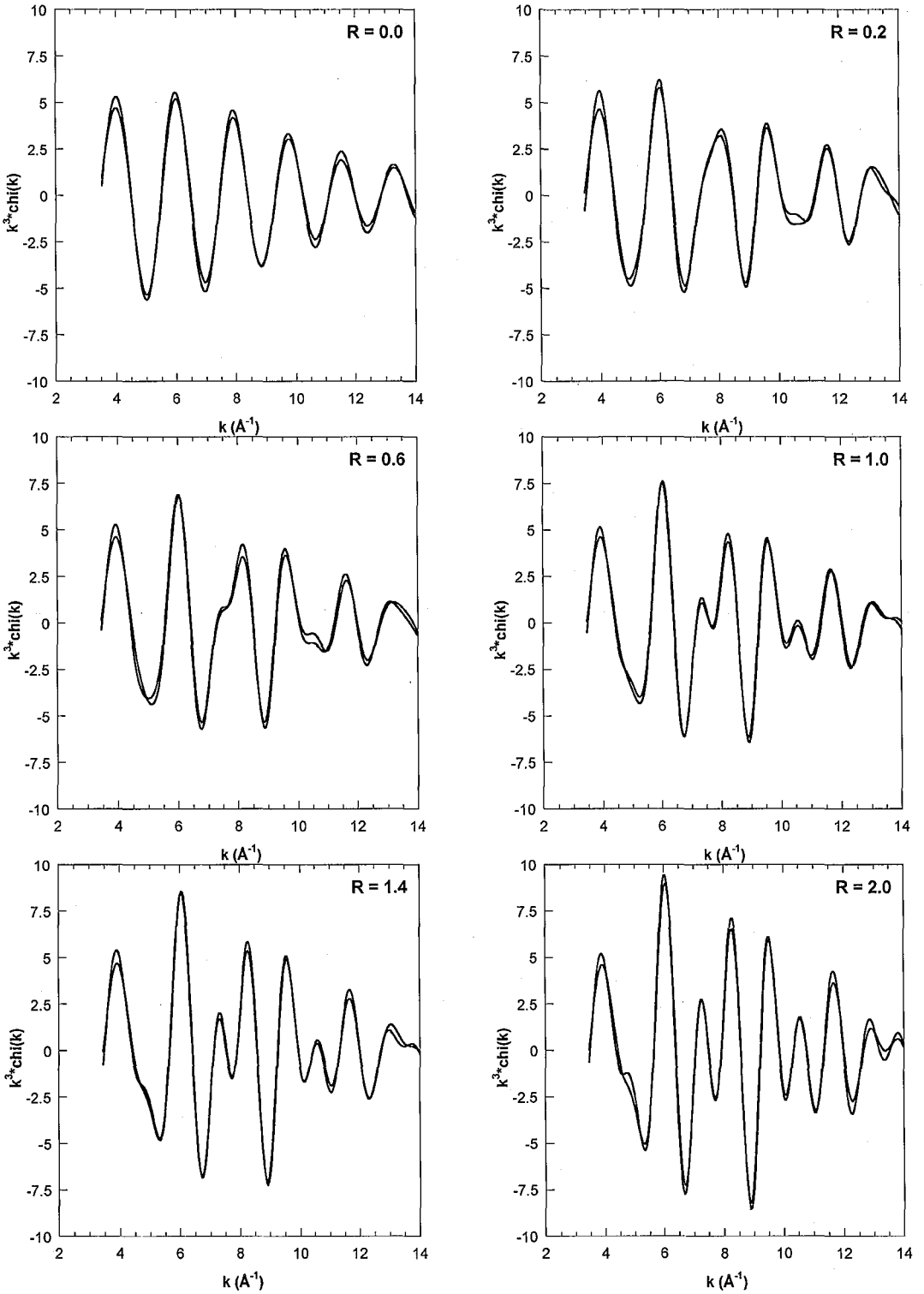


Figure 4. Filtered EXAFS spectra of nickel chloride solutions at various R values: solid line, experimental spectrum; dotted line, calculated spectrum.

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) Measurements. SAXS measurements were performed on beamline D24 of the DCI storage ring at LURE. The wavelength was 1.49 Å with an investigated q-range of 6×10^{-3} to 0.14 Å^{-1}, where q is the wave vector modulus $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, where 2θ is the scattering angle. The recording time was 10 min. In all cases, both the supernatant and colloids were analyzed.

SAXS Data Treatment. The scattering by the particles was obtained by subtracting the scattered intensities of the supernatant from the intensity scattered by colloids. For further analysis the experimental curves were interpolated at a constant q step of 1×10^{-3} Å^{-1}. The normalized intensity I_N depends only on the geometrical properties of the system and has the dimension of a volume. It was derived by use of the invariant PO, which is

related to the mean square fluctuation of the electron density irrespective of special features of the structure

$$I_N(q) = I(q)/\mathrm{PO} \quad (1)$$

and the invariant PO is given by

$$\mathrm{PO} = \int_0^\infty \frac{q^2}{2\pi^2} I(q)\, dq \quad (2)$$

In principle to determine the values of PO and to avoid problems related with the stability of the Fourier transform, the curves should be extrapolated to low q values using Guinier's law

$$\mathrm{Ln}(q) = Kq^2 \quad (3)$$

and in the high q range using Porod's law

$$\lim_{q\to\infty} q^4 I(q) = K \quad (4)$$

where K is a constant. However, when no Guinier type behavior is observed at low q, such an extrapolation cannot be carried out as it would artificially limit the size of the scattering objects. The values were then determined starting from the first interpolated point of the experimental curve ($q = 0.007$ Å^{-1}). The correlation function in direct space $\gamma(r)$ can then be written as

$$\gamma(r) = \int_0^\infty \frac{q^2}{2\pi^2} I_N(q) \frac{\sin(qr)}{qr}\, dq \quad (5)$$

with the associated distance distribution $f(r)$ and $P(r)$

$$f(r) = r\,\gamma(r) \quad (6)$$

$$P(r) = r^2 g(r)$$

$f(r)$ is mainly sensitive to short distances whereas the shape of $P(r)$ characterizes the shape of the scattering objects.

The form factor for a cylinder with length $2H$ and diameter D can be written as

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH\cos\alpha)}{(qH\cos\alpha)^2} \frac{4J_1^2(q(D/2)\sin\alpha)}{(q(D/2)\sin\alpha)^2} \sin\alpha\, d\alpha \quad (7)$$

where J_1 is the first-order Bessel function and α is the angle between the scattering vector q and the director of the cylinder.[52]

Results

Titration Curves. The titration curve of Ni^{2+} (Figure 1) plotted as a function of the hydrolysis ratio R = [OH]/[Ni] displays a first pH increase for $R = 0.1$ followed by a long plateau between $R = 0.1$ (pH = 6.6) and $R = 1.7$ (pH = 7.5). In this whole region, the small increase of pH as R strongly increases by adding OH^- ions indicates that the OH^- ions are consumed to form solid species. Due to the high ionic strength in the system, the colloids flocculate, which makes their separation easy to carry out. For $R = 1.8$ and 2.0, the pH strongly increases up to 12.2 corresponding to increasing amounts of free OH^- ions in the solution. The fact that the titration curve exhibits a strong increase for $R = 1.8$ suggests that the true hydrolysis ratios may be slightly higher than the theoretical ones. Still, the samples will be referred to according to their theoretical R values.

EXAFS Measurements. Figure 2 presents the raw EXAFS data obtained on both supernatant (Figure 2A) and colloids (Figure 2B).

(52) Glatter, O. In *Small-Angle X-ray Scattering*; Glatter, O., Kratky, O., Eds.; Academic Press: London, 1982; pp 119–196.

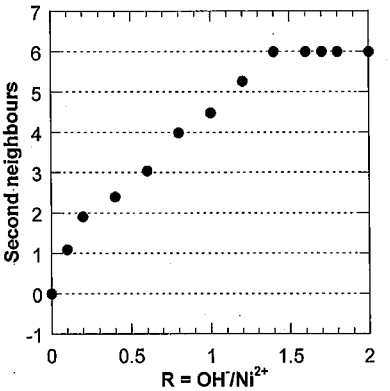


Figure 5. Evolution of the number of nickel neighbors in the second subshell of hydrolyzed nickel chloride as a function of the hydrolysis ratios R = OH^-/Ni^{2+}.

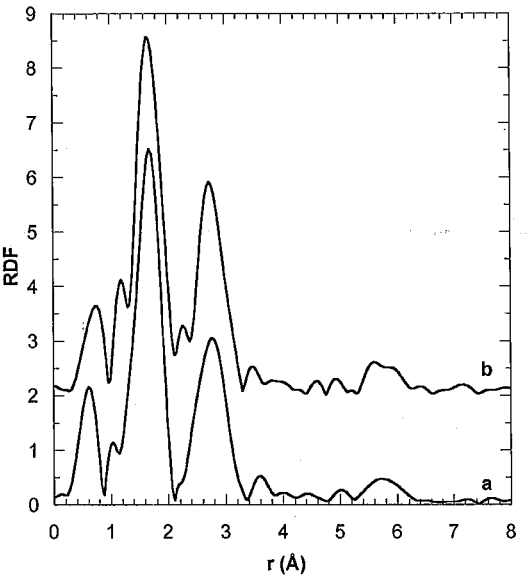


Figure 6. Nickel RDFs (uncorrected for phase shifts) for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios R = OH^-/Ni^{2+} after centrifugation of the colloidal suspension: a, $R = 0.1$; b, $R = 0.2$.

In all cases, the signal/noise ratio is fairly good, which allows carrying out Fourier transform up to high k values (15.9 Å^{-1}). The spectra corresponding to the supernatant do not display any evolution with R. For $R \geq 1.6$, the amount of nickel in the supernatant is too low to be detected in transmission experiments. Even for $R = 1.4$, the noise level at high k increases, reflecting the decrease in Ni^{2+} concentration. In contrast, the curves corresponding to the colloids display a continuous evolution with R. For increasing hydrolysis ratios, new features appear in the spectra. A new signal grows around $k = 5$ Å^{-1}. A shoulder appears at $k = 7.5$ Å^{-1} for $R = 0.1$; it then grows with increasing R while shifting to slightly lower k values ($k = 7.2$ Å^{-1} for $R = 2.0$). The peak located around $k = 8$ Å^{-1} narrows and shifts toward higher k values. The peak located around $k = 9.7$ Å^{-1} narrows and shifts toward lower k values. A new signal around $k = 10.6$ Å^{-1} appears and grows with increasing R values.

The corresponding RDFs (Figure 3) display the following features. The curves corresponding to the supernatants (Figure 3A) are all the same and display one single peak around $r = 1.7$ Å that corresponds to oxygen atoms surrounding the central nickel cation.

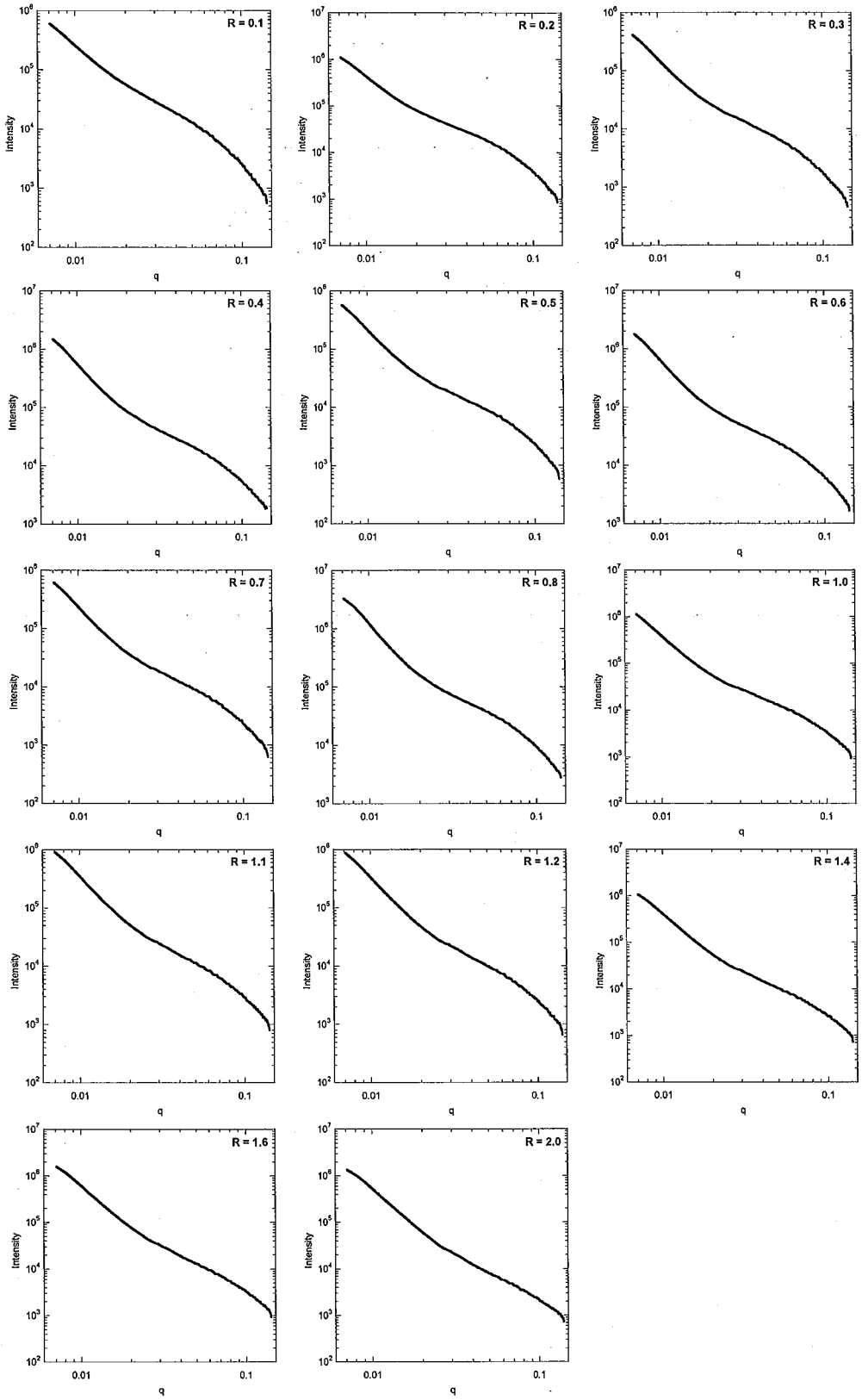


Figure 7. Experimental small-angle X-ray scattering curves of colloids obtained at various hydrolysis ratios.

EXAFS spectra of the supernatants then do not show the presence of any oligomeric nickel species. In particular, we do not find any evidence for the existence in solution of a compact Ni tetramer as that proposed by Kolski and co-workers from potentiometric titrations of hydrolyzed solutions of nickel perchlorate.[44] In contrast, on the RDFs corresponding to the colloids (Figure 3B), new peaks appear with increasing R: a first signal around $r = 2.8$

Table 1. Structural Parameters for the First and Second Coordination Sphere of Nickel Atoms Derived from the EXAFS Analysis of Nickel Chloride at Increasing Hydrolysis Ratios $R = OH^-/Ni^{2+}$

R = OH/Ni	spectra	$N1^a$	$\sigma1^b$	$r1^c$	$N2^a$	$\sigma2^b$	$r2^c$	Q^d
0.0	a	6.0	0.06	2.05				0.0191
0.1	b	6.0	0.07	2.05	1.1	0.06	3.10	0.0281
0.2	c	6.0	0.07	2.05	1.9	0.09	3.10	0.0252
0.4	d	6.0	0.07	2.05	2.4	0.09	3.10	0.0371
0.6	e	6.0	0.07	2.05	3.0	0.09	3.10	0.0352
0.8	f	6.0	0.07	2.05	4.0	0.09	3.10	0.0179
1.0	g	6.0	0.07	2.05	4.5	0.09	3.10	0.0183
1.2	h	6.0	0.07	2.05	5.3	0.09	3.10	0.0124
1.4	i	6.0	0.07	2.04	6.0	0.09	3.10	0.0134
1.6	j	6.0	0.07	2.04	6.0	0.09	3.10	0.0865
1.7	k	6.0	0.08	2.04	6.0	0.09	3.10	0.0222
1.8	l	6.0	0.07	2.05	6.0	0.08	3.10	0.0146
2.0	m	6.0	0.07	2.05	6.0	0.08	3.10	0.0165

[a] N_i is the number of atoms at distance R_i. [b] σ_i is the Debye–Waller factor (Å) for subshell i. [c] R_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \sum[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\sum(k^3\chi_{exp})^2$.

Å that can be assigned to Ni–Ni distances and a broad peak located at $r = 5.8$ Å. This latter signal starts being clearly visible only for $R \geq 0.6$ (spectrum e) and is assigned to multiple scattering phenomena.[53]

Figure 4 presents a comparison between theoretical and experimental filtered EXAFS spectra (back Fourier transform of the RDF in the range 1.1–3.3 Å) for some selected R values, whereas Table 1 shows the structural parameters derived from the fitting procedure.

Whatever the R value, the first coordination shell is formed by six oxygen atoms at a distance of 2.05 Å from the central nickel atom. This value is in agreement with previous measurements.[51] For all R values, one single distance at 3.10 Å is observed for the second coordination shell. Such distance corresponds to edge-sharing nickel octahedra,[54] which reveals that Ni hydrolysis only proceeds through the formation of edge-sharing species. The number of nickel neighbors in the second coordination shell increases with R (Figure 5) and reaches the value of 6 for $R = 1.4$.

In view of the titration curve, such an evolution could be interpreted as corresponding to the direct formation of $Ni(OH)_2$, the increase in number of neighbors resulting from changes in the dilution factor of the colloidal species by the supernatant that contains only monomeric nickel cations. To check this assumption, the colloidal phase recovered at the bottom of the vials for $R = 0.1$ and $R = 0.2$ was centrifuged at 5000 rpm during 15 min. The dense paste thus recovered was then analyzed by EXAFS under the same conditions as those previously described. Figure 6 shows the RDFs corresponding to these two experiments.

Compared with the initial spectra (Figure 3B, spectra b and c), the intensity of the second peak clearly increases, which shows that dilution does have an effect. However, their intensities are close to the intensity observed for the peaks on the RDFs cooresponding to spectra e and f. The quantitative analysis of these two spectra reveal the presence of 3 and 3.5 Ni neighbors in the second coordination shell for $R = 0.1$ and $R = 0.2$, respectively. This suggests that dilution alone cannot explain the evolution of the number of neighbors observed during the first stages of hydrolysis. Such an evolution could be related to the formation of edge-sharing tetramers with

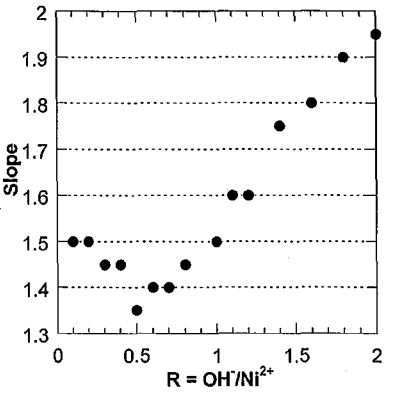


Figure 8. Evolution of the slopes of the experimental curves at high q values as a function of hydrolysis ratio.

Table 2. Parameters Used for Modeling Experimental SAXS Curves, Using Cylinder Form Factor (Eq 7)

R = OH/Ni	particle type	radius (Å)	length/ thickness (Å)	percent
0.1	rod	19	2000	100
0.2	rod	19	2000	100
0.3	rod	19	2000	100
0.4	rod	19	2000	100
0.6	rod	19	2000	100
0.7	rod	19	2000	80
	disk	75	20	20
0.8	rod	19	2000	80
	disk	75	20	20
1.0	rod	19	2000	80
	disk	75	20	20
1.1	rod	19	2000	70
	disk	75	20	30
1.2	rod	19	2000	70
	disk	75	20	30
1.4	rod	19	2000	60
	disk	75	20	40
1.6	rod	19	2000	20
	disk	75	20	80
2.0	disk	200	20	60
	disk	75	20	40

3 Ni neighbors as proposed by Henry et al.[55,56] If this is the case, then those tetramers must only be present in the colloidal phase together with phases with more than 3 Ni neighbors such as $Ni(OH)_2$. Tetramers if they exist can then not be the major phase for low hydrolysis ratios. An alternative explanation to describe the evolution of the number of Ni neighbors for low R values could be the precipitation of nanometric phases of nickel hydroxide, whose surface atoms do not have six metal neighbors. In any case, SAXS experiments should help in a better understanding of the hydrolytic processes.

Small-Angle X-ray Scattering Experiments. Figure 7 presents the experimental SAXS curves obtained on the colloids after correction by the solvent.

All the curves present similar features: at high q values ($q \geq 0.1$), the intensity grows strongly with decreasing q. At medium q values ($2 \times 10^{-2} \leq q \leq 8 \times 10^{-2}$), a linear increase of the intensity is observed whereas the curves linearly increase again with a higher slope in the low q region. In a first approximation, for decreasing q, these three regions can be assigned to the Porod region, the scattering objects more or less interacting, and the

(53) Balasubramanian, M.; Melendres, A.; Mini, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4300–4306.
(54) Farley, N. R. S.; Gurman, S. J.; Hillman, A. R. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3119–3127.
(55) Henry, M. Ph.D. Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1988.
(56) Henry, M.; Jolivet, J.-P.; Livage, J. *Struct. Bonding* **1992**, *77*, 153–206.

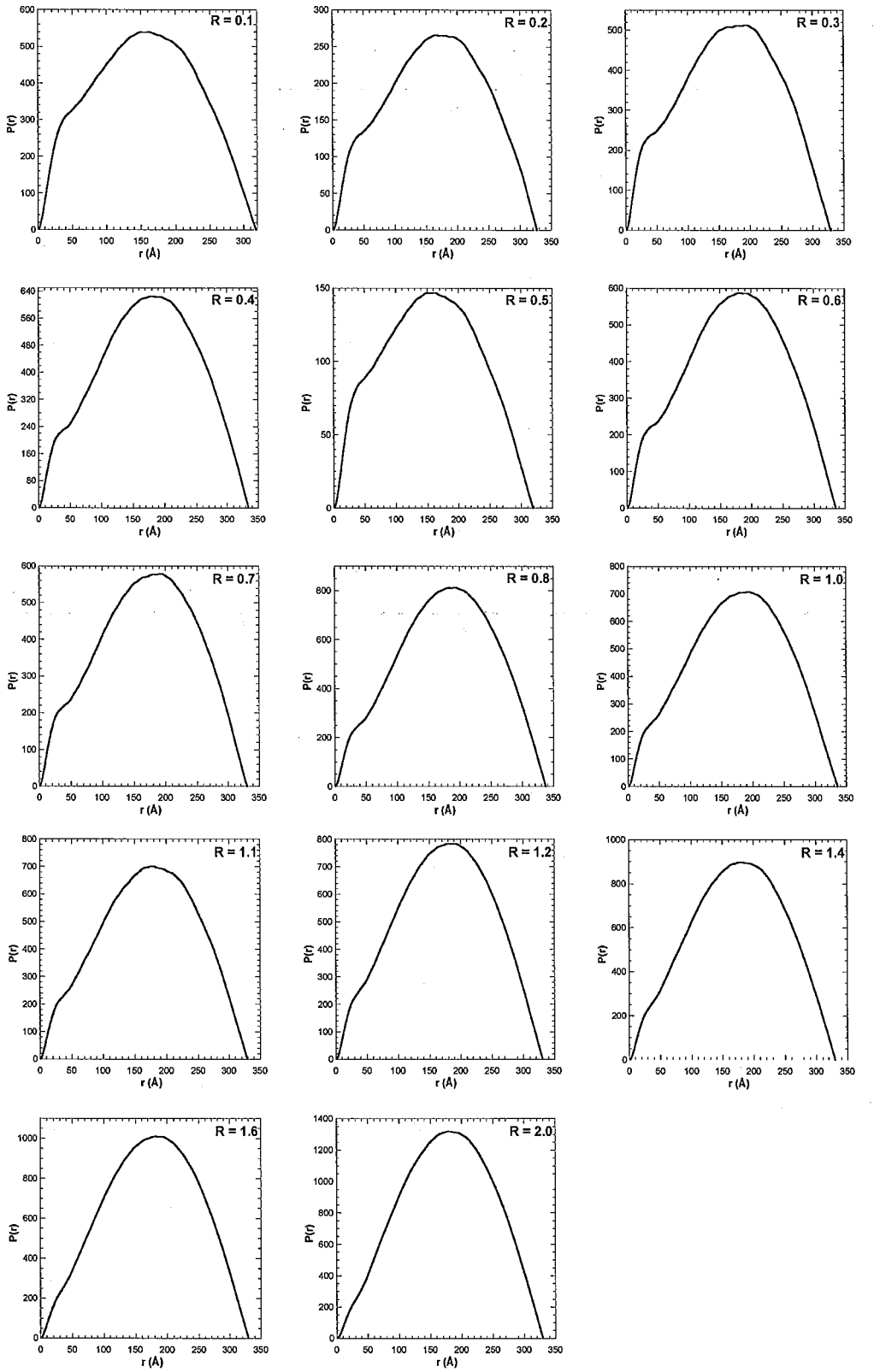


Figure 9. Distance distribution functions of colloidal suspensions for various R values.

aggregation of the individual objects, respectively. According to such an interpretation, it is useful to observe the evolution of the slopes in the medium q domain (Figure 8).

It appears that for low R values ($R \leq 0.8$), the slope is roughly constant around 1.4 whereas it then increases regularly with R to reach 1.95 for $R = 2.0$. Such an evolution does not correspond to the previous assumption

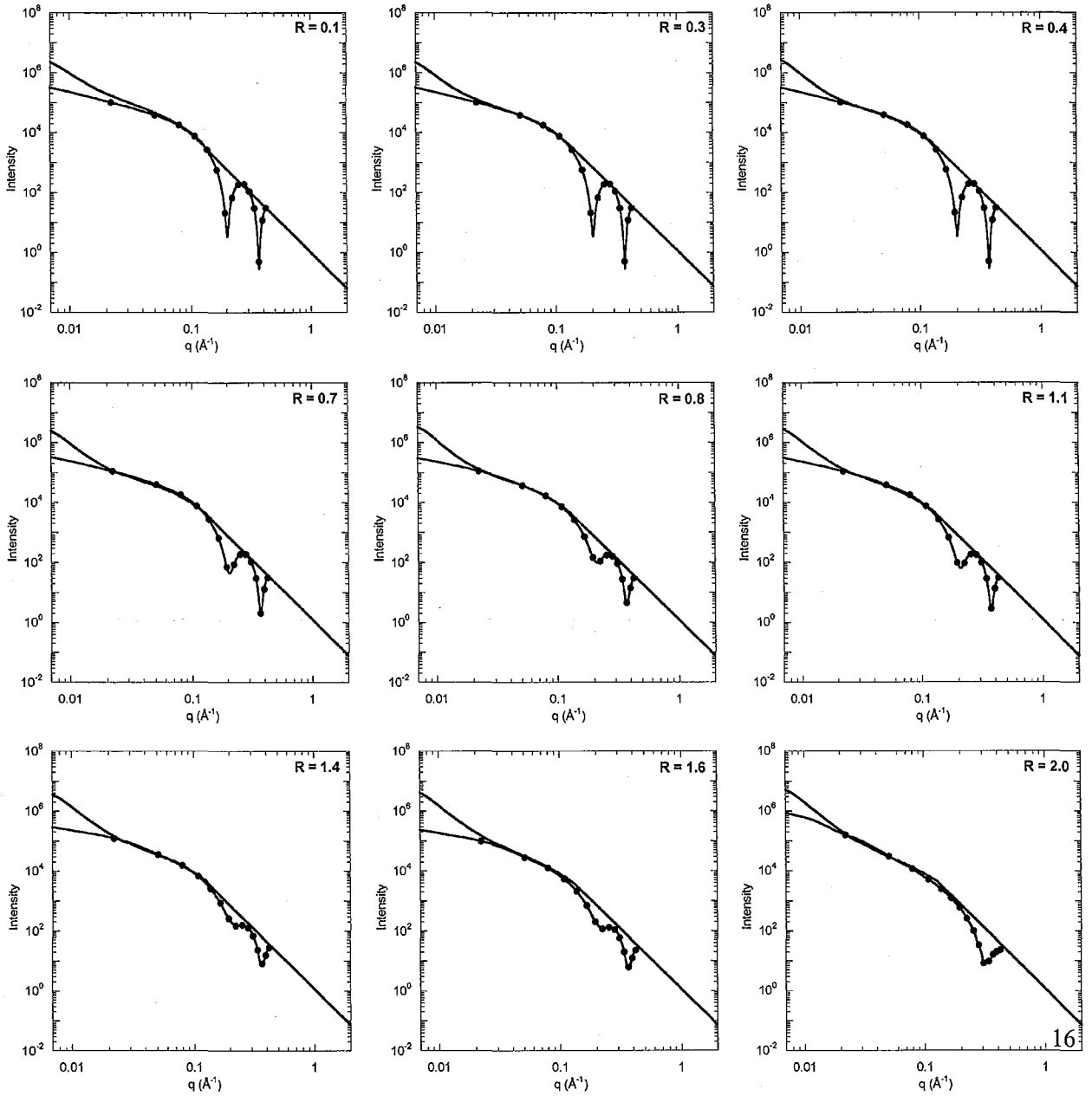


Figure 10. Modeling of experimental SAXS curves for various R values: solid line, experimental curves; solid line with circles, calculated curves.

about platelets growing in size upon hydrolysis for two reasons: (i) the q-range in which a linear scattering curve is observed is barely modified; (ii) platelets should yield a q^{-2} behavior that is only observed for the highest R values. A deeper analysis of the SAXS results can be obtained by plotting the distance distribution functions $P(r)$ (Figure 9).

The curves are dominated by the presence of large aggregates. However, a clear evolution can be observed in the low distance region. Indeed, a shoulder is present around 30−40 Å. This peak is less and less visible with increasing R values, meaning that the species around 30−40 Å are not a remarkable population for high R values. According to litterature results,[52] the shape for low R values together with the slopes observed on the I/q curves could indicate the presence of rodlike particles. In contrast, for higher R values, the shape of $P(r)$ and slope of the I/q curves suggest the presence of platelike particles. To confirm such an evolution, the high q region of the scattering curves was fitted using the theoretical expressions for cylinders (eq 7) and by varying the values of R and D to evolve from rods to disks. Figure 10 presents some of the obtained fits whereas Table 2 displays the shape and proportions of the individual objects used for this fitting procedure.

In all cases, we decided to use a maximum number of two objects in order to visualize simple evolutions. As shown in Figure 10, satisfactory fits (line with circles) can be obtained for $R \leq 0.8$ and for $R = 2.0$ in the high q region, before the upward divergence due to aggregation of the elementary units. The fits are less convincing for intermediate values, which may be due to our limitation to two objects only, whereas polydisperse species should be present. In any case, such modeling exercise supports

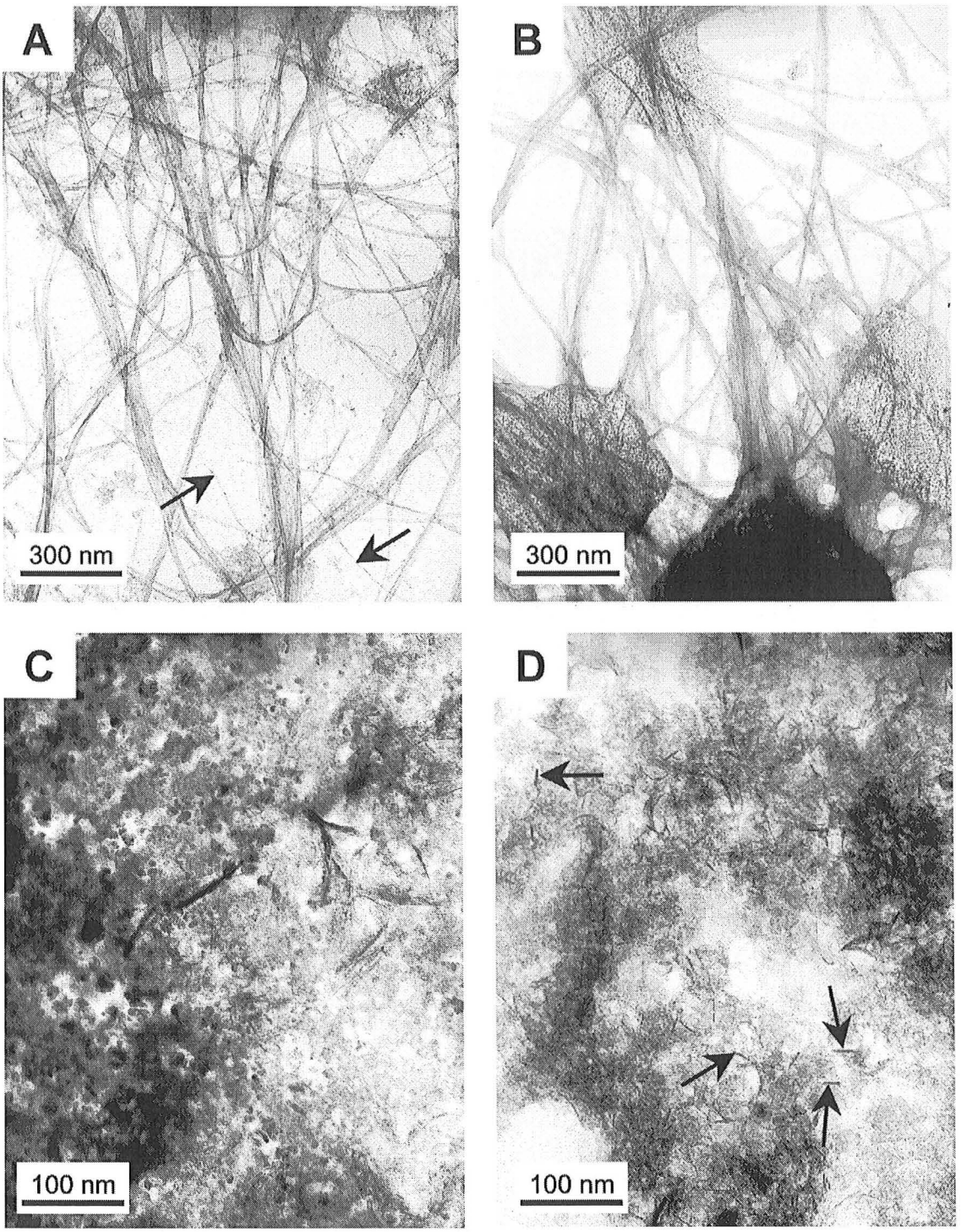


Figure 11. Transmission electron microscopy micrographs of fresh colloidal suspensions for various R values: A, $R = 0.2$; B, $R = 1.0$; C, $R = 1.6$; D, $R = 2.0$.

a transition from rodlike particles, which appear to be the only species present for $R \leq 0.6$, to disklike particles that start forming for $R = 0.7$ and are the only species present for $R = 2.0$.

SAXS data then suggest that the bidimensional growth of planar tetramers proposed by Jolivet to explain the formation of brucite-like sheets[45] is not the only operating mechanism. For low hydrolysis ratios, long fibers are formed, whereas at higher R values platelike particles are the dominant species. Such a proposed evolution should be checked by direct observation of the colloids formed for various hydrolysis ratios.

Transmission Electron Microscopy. On the basis of SAXS and EXAFS results, five samples were chosen for MET analysis: samples at $R = 0.2$, $R = 0.6$, $R = 1.0$, $R = 1.6$, and $R = 2.0$. Figure 11 presents the micrographs obtained on colloids less than 3 days after synthesis.

For $R = 0.2$ (Figure 11A), entangled bundles of fibers longer than 1 μm are observed. Energy dispersive spectrometry analyses of the fibers reveal only nickel hy-

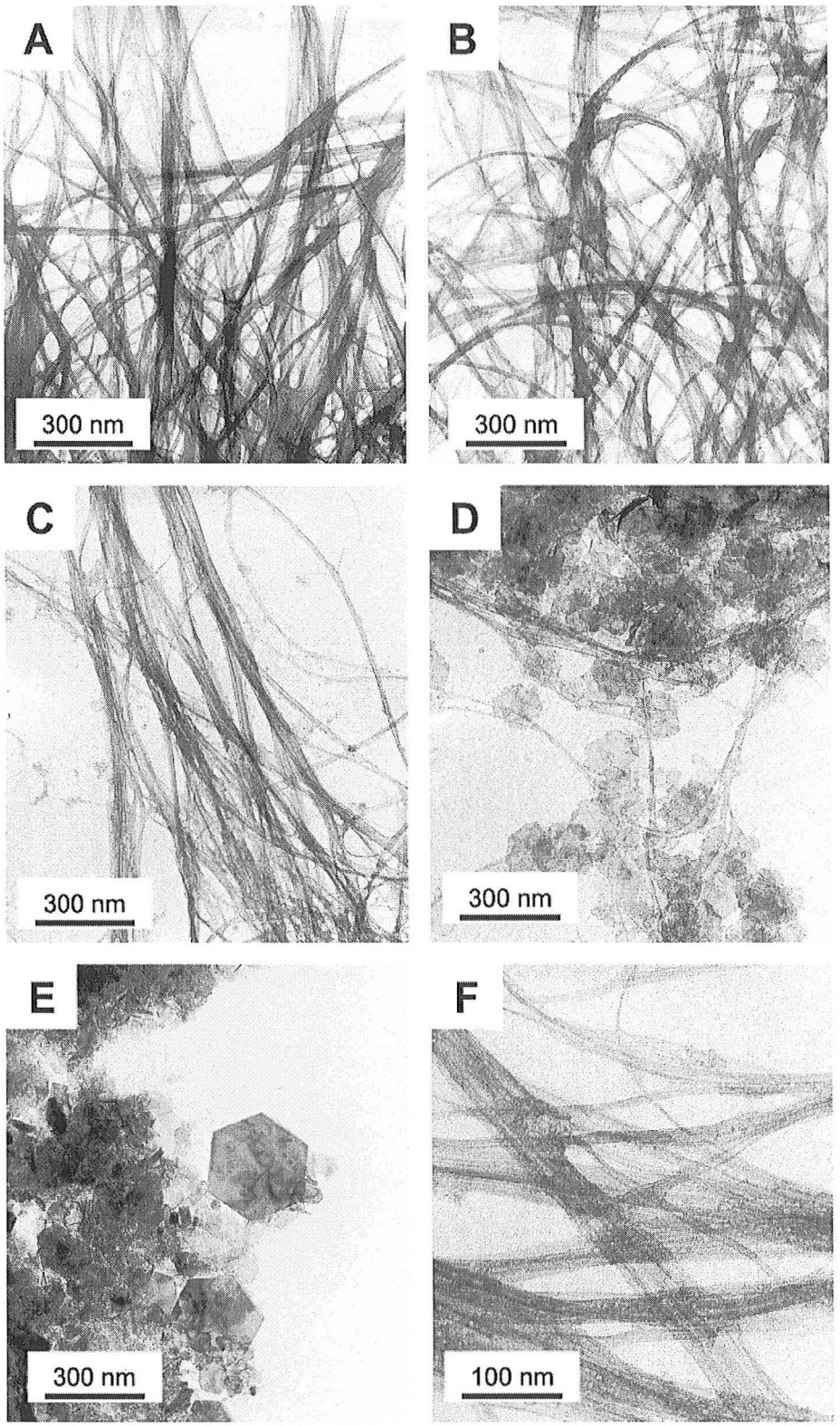


Figure 12. Transmission electron microscopy micrographs of aged colloidal suspensions for various R values: A, R = 0.2; R = B, 0.6; C, R = 1.0; D, R = 1.6; E, R = 2.0; F, R = 1.0 at larger magnification.

droxide-like species. Very few "isolated" fibers (arrow in Figure 11A) with diameters around 10 Å are present, but most fibers appear as stacks with diameters ranging between 40 and 150 Å. For R = 1.0 (Figure 11B), fibers are still the dominant species and no very thin fibers are observed. A few ill-shaped platelets start appearing and develop. For R = 1.6 (Figure 11C) and R = 2.0 (Figure 11D), aggregates of platelike particles are observed. When edges can be seen (arrows in Figure 11D), the diameters of the particles range between 50 and 300 Å and the

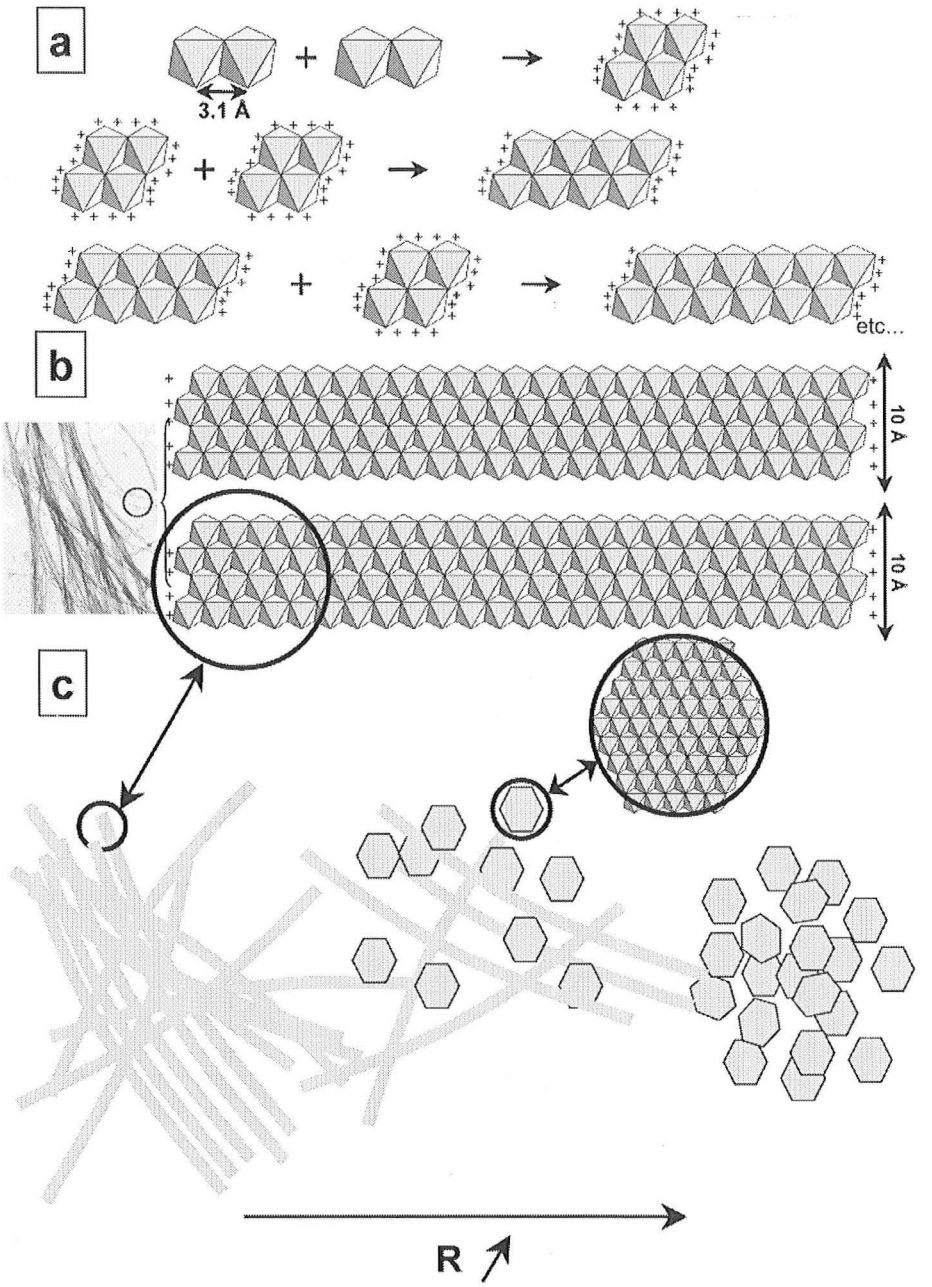


Figure 13. Schematic mechanism proposed for explaining the evolution observed upon nickel hydrolysis.

thicknesses range between 15 and 40 Å. These observations are perfectly consistent with the structural evolution derived from SAXS experiments. After a few months of aging (Figure 12) the above-described evolution remains valid with fibers only, for $R = 0.2$ and $R = 0.6$, fibers and a few platelets for $R = 1.0$, platelets and a few fibers for $R = 1.6$, and hexagonal well-defined platelets for $R = 2.0$. In that latter case, the size of the objects can be as high as 400 nm, which reveals a maturation process in the parent suspension.

In view of all these observations, it is possible to propose a tentative mechanism for explaining the evolution observed upon hydrolysis of nickel chloride (Figure 13).

In edge-sharing dimers (Figure 13a) of most divalent cations, the partial charge on the μ_2-OH bridge calculated using the partial charge model[45,55,56] is negative. For this reason, condensation must go on, and dimers associate by olation. In that regard, the most likely structural units would be charged planar tetramers (Figure 13a). Those tetramers then associate unidimensionally to form long polycations of edge-sharing nickel octahedra (Figure 13b). Such a unidimensional growth may be tentatively assigned to the distribution of residual charge toward the extremities. In the structures thus formed, the number of nickel neighbors would be 4. The fibers thus formed bear a very low charge and can easily aggregate in the surrounding high salt solution. The increase in numbers of nickel neighbors observed by EXAFS during the first hydrolytic stages could be interpreted as indicating the formation of thicker units formed by lateral condensation of the elementary units. Indeed, if two of these structures condense laterally, the average number of nickel neighbors would be 5 in the thus formed new unit. Such an assumption is partially confirmed by TEM experiments.

Indeed, few very thin fibers are observed for $R = 0.6$ compared with the situation for $R = 0.2$ (Figure 12). It can be supposed that these hypothetical units do not condense laterally past a few elementary structures. Indeed, a detailed observation of a fiber at large magnification for a sample aged at $R = 1.0$ (Figure 12F) reveals a regular alternating of dark and light stripes inside the fiber that can be interpreted as a stacking of condensed units. Size measurements based on the number of stripes inside the fiber would lead to an approximate size of 10 Å that would correspond roughly to alignments of four nickel octahedra. For hydrolysis ratios higher than 1.0, some precursors in the suspension can reach an effective hydrolysis ratio of 2, leading to the bidimensional growth of a brucite-type structure (Figure 13c). With increasing R, more and more precursors are concerned by this second mechanism thus leading to the formation of increasing amounts of $Ni(OH)_2$ platelets (see SAXS results). It then appears that depending on the effective hydroxylation ratio of nickel complexes, the system evolves in two directions. For low hydroxylation ratios, fibrous low charge polycations form, whereas for hydroxylation ratios close to 2, bidimensional growth of brucite-like structures occurs. In addition, some kind of reconstructive phenomenon may occur to transform some of the fibers into platelets of nickel hydroxide. The different steps of hydrolysis of a mixed solution of nickel and gallium chloride leading to the formation of Ni–Ga LDH will be treated in a further paper.

Acknowledgment. The authors wish to thank Fayçal Bouamrane and Claudie Bourgaux for technical support during SAXS and EXAFS experiments on DCI D24 and D44 beam lines (LURE,Orsay, France).

LA035279M

C.2) Etude de la synthèse des HDL NiGa : Méthode par titration.

La synthèse des phases HDL peut se faire en hydrolysant une solution mixte de sels d'un métal divalent et d'un métal trivalent. Cette méthode consiste à ajouter très lentement une solution de base à la solution initiale. Ici, les métaux choisis sont le nickel et le gallium, le gallium remplaçant avantageusement l'aluminium pour les analyses en EXAFS (voir §B.2). L'hydrolyse du nickel ayant été étudiée dans l'article précédent (Defontaine 2003), et les étapes de l'hydrolyse du gallium ayant été bien identifiées par ailleurs (Michot 2000), cet article est consacré à l'étude de l'hydrolyse d'une solution mixte de ces deux métaux (Defontaine 2004a).

L'hydrolyse par la soude d'une solution mixte de chlorure de nickel et de chlorure de gallium est étudiée à deux échelles : i) la morphologie des structures formées lors des différentes étapes de l'hydrolyse (taille de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) est identifiée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie électronique à transmission (MET) ; ii) l'environnement atomique des atomes de nickel et de gallium sur quelques angströms est exploré par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS). Chaque suspension colloïdale correspond à un point d'hydrolyse, caractérisé par son taux d'hydrolyse $R = [OH^-] / [Ni^{2+}]$.

La courbe de titration à deux paliers obtenue est caractéristique de l'hydrolyse des solutions de deux sels métalliques. Une analyse en diffraction des rayons X confirme la formation d'une phase HDL Ni-Ga pour un taux d'hydrolyse égal à 2. Les colloïdes apparaissent seulement dans les suspensions dont le taux d'hydrolyse est supérieur à 0.7.

Les résultats de la diffusion des rayons X aux petits angles sur les suspensions contenant des colloïdes révèlent la présence d'objets bidimensionnels quelle que soit la valeur du taux d'hydrolyse R. Pour les valeurs de R entre 0.7 et 1.0 incluses, les objets sont plus épais et ont un diamètre plus petit que ceux formés aux plus hautes valeurs de R. Quand on

augmente encore la quantité d'ions OH^- amenés dans la suspension, la taille des objets diminue pour atteindre une valeur comparable à celle d'une phase HDL, ce qui est cohérent avec l'analyse en diffraction X. La comparaison des résultats des modélisations des courbes expérimentales à des resultats de la littérature laisse à penser que les colloïdes formés aux points d'hydrolyse entre 0.7 et 1.0 correspondent à une espèce proche de l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH.

Les clichés de microscopie à transmission pris sur les supensions immédiatement après les synthèse ne permettent pas de mettre en évidence des structures bien définies. Mais les clichés pris sur des suspensions après un délai de maturation de quelques semaines permettent de bien différencier les étapes de l'hydrolyse :

- pour les valeurs de R inférieure à 0.9 (Figure 9A) aucune structure n'est visible sur le clichés

- pour $0.9 < R \leq 1.1$ (Figure 9B), les clichés montrent de grandes structures en forme de fuseau, très bien cristallisées. Leur composition chimique, déterminée par spectroscopie par dispersion d'énergies des photons (Figure 10A), ainsi que les mesures de diffraction électronique (Figure 10B) montrent que ces particules ont une structure très proche de l'hydroxyde de gallium (Tableau 5) ;

- pour $R > 1.1$ (Figure 9C et 9D), ces particules disparaissent progressivement pour laisser la place à des particules hexagonales de HDL Ni-Ga, qui sont la seule espèce en suspension à $R = 2.0$.

Les résultats EXAFS confirment cette évolution. Les spectres d'absorption au seuil du nickel ne montrent aucune évolution jusqu'à $R = 1.1$, tandis que les spectres enregistrés au seuil du gallium évoluent dès les faibles valeurs de R. Les modélisations des données expérimentales montrent que le gallium subit une hydrolyse complète, qui n'est absolument pas influencée par la présence des atomes de nickel dans la suspension. L'hydrolyse du nickel

ne commence qu'au moment où celle du gallium est terminée. Le début de l'hydrolyse des atomes de nickel coïncide avec l'apparition des premières phases HDL NiGa. Les mécanismes de la formation de ces colloïdes semblent utiliser les structures de types GaOOH comme réservoir de gallium pour les feuillets HDL.

Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 2. Hydrolysis of a Ni^{2+}/Ga^{3+} solution.

Guillaume Defontaine, Laurent J. Michot, Isabelle Bihannic, Jaafar Ghanbaja and Valérie Briois

Langmuir, 2004

Synthesis of NiGa Layered Double Hydroxides. A Combined EXAFS, SAXS, and TEM Study. 2. Hydrolysis of a Ni^{2+}/Ga^{3+} Solution

Guillaume Defontaine,*,† Laurent J. Michot,† Isabelle Bihannic,† Jaafar Ghanbaja,‡ and Valérie Briois§

Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM), CNRS INPL ENSG UMR 7569, BP 40, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France, Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, BP 239, 54500 Vandoeuvre lès Nancy, France, and Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), CNRS UMR 130, BP 34, 91898 Orsay, Cedex, France

Received June 1, 2004. In Final Form: August 11, 2004

Takovites are nickel-based layered double hydroxides (LDH) with a general formula that can be written as $Ni_{1-x}Al_x(OH)_2, A^{z-}_{x/z}, yH_2O$, where A is a compensating interlayer anion. As in some other LDH samples, the positive charge of the layer can be adjusted upon synthesis and various anions can be exchanged in the interlayer region. It is then important to understand the synthesis pathway of these materials. We then undertook a study on the hydrolytic behavior of pure Ni salts and mixtures of Ni and Ga salts. This paper focuses on the hydrolysis of Ni^{2+} and Ga^{3+} ions, together in solution, carried out by base addition. The samples will be defined by their hydrolysis ratio $R = [OH^-]/([Ni^{2+}] + [Ga^{3+}])$. Small-angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) were used to obtain information on the colloidal species size and shape on a large scale. Each hydrolyzed sample was also studied by Ni K-edge and Ga K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) to obtain information on the local structure of the species in suspension. SAXS curves reveal the presence of bidimensional objects whatever the R values. The platelets formed for R values ≥ 1.1 are slightly thicker and smaller in size, which may be linked to their different natures. Complementary information is provided by TEM analysis: the first colloids formed have a structure very close to that of α-GaOOH, as shown by electronic diffraction. Those structures are progressively replaced by Ni–Ga LDH platelets with increasing hydrolysis ratio, which are the only species in suspension for $R = 2.0$, as shown by XRD. EXAFS results confirm the complete hydrolysis of gallium before the formation of Ni–Ga LDH phases.

Introduction

Layered double hydroxides (LDHs), of general formula $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2, X^{z-}_{x/z}, yH_2O$, where M^{II} is a divalent metal, M^{III} a trivalent metal, and X an interlayer hydrated anion balancing the structural charge of the metallic sheet, are attractive materials for various application fields such as catalysis,[1–5] wastewater treatment,[6–8] host structure for inorganic or organic anions,[9–12] electrochemistry,[13] or rheology modifiers.[14,15] In addition, such compounds appear to play an important role in natural environments where they seem to form by metallic impregnation of mineral phases.[16–23] The understanding of such phenomena could then clearly be improved through detailed studies of the formation mechanisms of LDH phases. Several synthesis methods are reported, such as coprecipitation, titration,[1] or urea hydrolysis.[24] This series of papers focuses on two techniques: (i) Addition of a base solution to a mixed metals solution until a hydrolysis ratio $R = [OH]/[M^{2+} + M^{3+}]$ of 2.0 is reached and (ii) concomitant

* To whom correspondence should be addressed. Current address: Department of Chemistry, University of Ottawa, 10 Marie Curie St., P.O. Box 450, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5. E-mail: guillaume.defontaine@science.uottawa.ca.

† CNRS INPL ENSG UMR 7569.

‡ Université Henri Poincaré.

§ CNRS UMR 130.

(1) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.

(2) Clause, O.; Rebours, B.; Merlen, E.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *J. Catal.* **1992**, *133*, 231–246.

(3) Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 348–354.

(4) Kagunya, W.; Jones, W. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 95–102.

(5) Tichit, D.; Hassan Lhouty, M.; Guida, A.; Huong Chiche B.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E. *J. Catal.* **1995**, *151*, 50–59.

(6) Amin, S.; Jayson, G. G. *Water Res.* **1996**, *30*, 299–306.

(7) Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *J. Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 131–145.

(8) Hou, X.; Kirkpatrick, R. *J. Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1890–1897.

(9) Forano, C.; de Roy, A.; Depège, C.; Khaldi, M.; El Métoui, F. Z.; Besse, J. P. *Prepr.—Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1995**, *40*, 317–319.

(10) Prévot, V.; Forano, C.; Besse, J. P. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 3–15.

(11) Inacio, J.; Taviot-Guéhot, C.; Besse, J. P. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 255–264.

(12) Beaudot, P.; De Roy, M. E.; Besse, J. P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 935–945.

(13) Therias, S.; Mousty, C. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 147–162.

(14) Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 871–877.

(15) Neuhausler, U.; Abend, S.; Jacobsen, C.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 719–726.

(16) Paulhiac, J. L.; Clause, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *122*, 6048–6056.

(17) d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Kermarec, M.; Clause, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11471–11481.

(18) d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Bobin, C.; Rebours, B.; Clause, O. In *Preparation of Catalysts VI*; Poncelet, G., et al., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1995; pp 169–184.

(19) Merlen, E.; Gueroult, J.-B.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Rebours, B.; Bobin, C.; Clause, O. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 45–56.

(20) Scheidegger, A. M.; Sparks, D. L. *Soil Sci.* **1996**, *161*, 813–831.

(21) Scheidegger, A. M.; Sparks, D. L. *Chem. Geol.* **1996**, *132*, 157–164.

(22) Scheidegger, A. M.; Lamble, G. M.; Sparks, D. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 118–128.

(23) Scheinost, A. C.; Sparks, D. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 167–178.

(24) Constantino, U.; Marmottini, F.; Nochetti, M.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 1439–1446.

10.1021/la048652e CCC: $27.50 © xxxx American Chemical Society
Published on Web 00/00/0000 PAGE EST: 9.1

addition of the mixed metal and base solutions at constant pH. It was shown that whereas the two types of syntheses yield the same products, the constant pH method tends to lead to better crystallized phases.[3] The aim of the present papers is then to study the formation mechanisms of LDH phases using both synthetic methods. We will focus on the system of Ni–Al LDHs (takovites) that we are currently studying as a model of charged colloidal platelets[25] and for which, as in most LDH systems, the composition of the solid phase can be modified depending on the relative concentration of the two metals during synthesis. To understand hydrolysis in a mixed metals system, it is necessary to first have a proper knowledge of the hydrolytic behavior of each metal. As shown in numerous studies, such knowledge can be obtained by combining small-angle X-ray scattering (SAXS), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and NMR experiments.[26–41] In the case of the Ni–Al system, in view of the experimental difficulties associated with EXAFS measurements of light atoms, we decided to replace aluminum by gallium, whose hydrolytic behavior is parallel to that of aluminum and well illustrated.[40,41] In addition, in the first part of this series of papers, we studied the hydrolytic behavior of pure nickel chloride[42] and showed that nickel hydrolysis proceeds through the formation of long charged fibrous species at a low hydrolysis ratio, which progressively disappear in favor of hexagonal platelets of nickel hydroxide. The present paper focuses on the formation of NiGa LDH phases synthesized by base addition to a mixed metals solution with a $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}]$ ratio equal to 2. Samples formed for increasing hydrolysis ratio, $R = [OH^-]/([Ni^{2+}] + [Ga^{3+}])$, will be examined by SAXS, transmission electron microscopy (TEM), and EXAFS experiments on both metal K edges.

Materials and Methods

Synthesis. Metallic salts solutions (1 M) were prepared with nickel(II) chloride (99.3%, Alfa Aesar) and gallium(III) chloride (Aldrich), with $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}] = 2$ and $[Ni^{2+}] + [Ga^{3+}] = 1$ mol L^{-1}. The 2 M sodium hydroxide solutions were prepared from NaOH pellets (for analysis, Fischer Chemicals).

Because hydrolysis reactions can be sensitive to various synthesis parameters, the samples were prepared in carefully controlled conditions similar to those described by Michot et al.[40] A total of 50 mL of the mixed metal chloride solution was placed in a polymethacrylate reactor of standard geometry.[43] A total of 50 mL of sodium hydroxide solutions at various concentrations was added to the nickel–gallium solution stirred at 400 rpm at a rate of 50 mL/h using a syringe pump (Harvard apparatus type 22). After base addition, the solution was stirred for 45 additional min before collection for further analysis. The pH was recorded after each synthesis for drawing a rough titration curve.

SAXS Measurements. SAXS measurements were performed on beamline D24 of the DCI storage ring at LURE. The wavelength was 1.49 Å with an investigated q range of 6×10^{-3} to 0.14 $Å^{-1}$, where q is the wave vector modulus $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, with 2θ being the scattering angle. The recording time was 10 min. Only colloidal suspensions were analyzed, that is, for hydrolysis ratios over 0.7. To allow for maturation of the suspensions that was shown as an important factor for nickel hydrolysis,[42] the samples were examined by SAXS 3 days after completion of the synthesis. The sample at $R = 1.0$, sedimentates in the experimental cell upon measurement, and the SAXS pattern obtained can then not be exploited.

SAXS Data Treatment. The scattering by the particles was obtained by subtracting the scattered intensities of the supernatant from the intensity scattered by the colloidal suspension. LDH platelets are generally hexagonal in shape and can be modeled by disks of equivalent thickness and diameter, as done for nickel hydroxide.[42] The form factor of these disks can be calculated from the form factor for a cylinder with length $2H$ and diameter D, which can be written as

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH\cos\alpha)}{(qH\cos\alpha)^2} \frac{4J_1^2[q(D/2)\sin\alpha]}{[q(D/2)\sin\alpha]^2} \sin\alpha \, d\alpha \quad (1)$$

where q is the scattering vector $[q = (4\pi/\lambda)\sin\theta]$, J_1 is the first-order Bessel function, and α is the angle between the scattering vector q and the director of the cylinder.[44] The scattered intensity of all the disks in suspension $I(q)$ is directly proportional to this form factor.

Electron Microscopy. TEM investigations were performed with a Phillips CM20 electron microscope running at 120 or 200 kV. A droplet of suspension was deposited on a copper grid with a thin film of carbon deposited on one side. After solvent evaporation, particles remain on the carbon grid as a thin film. Some samples were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) to estimate their chemical composition. Selected area electron diffraction (SAED) patterns recorded on well-crystallized structures display diffraction spots and allow calculating basal spacing with the relationship

$$d_{hkl} = C/D \quad (2)$$

where C (mm·Å) is the microscope constant and D (mm) the distance measured between two symmetrical diffraction spots (in our case, $C = 49.3$ mm·Å). It was, therefore, possible to identify the structures analyzed. The micrographs were obtained a few days after the synthesis and 10 weeks later to investigate the maturation processes in the colloidal suspensions.

EXAFS Measurements. These experiments were conducted at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay France) on the D44 station of the DCI storage ring (1.85 GeV and 300 mA). The X-rays were monochromatized using a Si(111) double crystal and detected by using an ionization chamber filled with air or an argon/air mixture. For each sample, X-ray absorption spectra were recorded in transmission at room temperature and ambient pressure first around the Ni K edge (8333 eV) with 2-eV steps and a 2-s collecting time between 8250 and 9150 eV and, just after, at the Ga K edge

(25) Michot, L. J.; Ghanbaja, J.; Tirtaatmadja, V.; Scales, P. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 2100–2105.
(26) Chemseddine, A.; Moritz, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *2*, 235–245.
(27) Stünzi, H.; Rotzinger, F. P.; Marty, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2160–2164.
(28) Jones, D. J.; Rozière, J.; Mairelles-Torres, P.; Jimenez-Lopez, A.; Olivera-Pastor, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Tomlinson, A. A. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4611–4617.
(29) Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J.-P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5915–5923.
(30) Tchoubar, D.; Bottero, J. Y.; Quienne, P.; Arnaud, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 398–402.
(31) Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Arnaud, M.; Quienne, P. *Langmuir* **1991**, *7*, 1365–1369.
(32) Bottero, J. Y.; Manceau, A.; Villieras, F.; Tchoubar, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 316–319.
(33) Akitt, J. W.; Farthing, A. *J. Magn. Reson.* **1978**, *32*, 345–352.
(34) Akitt, J. W.; Farthing, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1617–1623.
(35) Akitt, J. W.; Elders, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1347–1355.
(36) Akitt, J. W.; Kettle, D. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 377–379.
(37) Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2933–2939.
(38) Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fiessinger, F. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3667–3673.
(39) Bottero, J. Y.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fripiat, J. J.; Fiessinger, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 47–57.
(40) Michot, L. J.; Montargès-Pelletier, E.; Lartiges, B. S.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Briois, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6048–6056.
(41) Pokrovski, G. S.; Schott, J.; Hazemann, J. L.; Farges, F.; Pokrovski, O. S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 4203–4222.
(42) Defontaine, G.; Michot, L. J.; Bihannic, I.; Ghanbaja, J.; Briois, V. *Langmuir* **2003**, *19*, 10588–10600.
(43) Holland, F. A.; Chapman, F. S.; *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*; Rheinhold Publishing: New York, 1966.
(44) Glatter, O. In *Small Angle X-ray Scattering*; Glatter, O., Kratky, O., Eds.; Academic Press: London, 1982; pp 119–196.

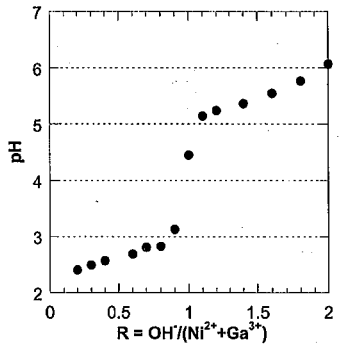


Figure 1. Titration curve of a mixed nickel–gallium chloride solution.

(10 367 eV) with 2-eV steps and a 2-s collecting time between 10 250 and 11 400 eV. The measurements were carried out approximately 10 h after completion of the synthesis using a special cell with adjustable path length.[45] When colloids were observed at the bottom of the vial (in this case, for $R \geq 1.0$), EXAFS spectra were recorded for both colloids and supernatants. It must be pointed out that, as the colloids were simply pipetted from the bottom of the vial, the examined colloidal samples are impregnated with the supernatant solution.

EXAFS data were reduced using software written by Michalowicz.[46,47] A Kaiser window (3.5–15.9 Å^{-1}) was used for deriving Fourier transform from k^3*$\chi(k)$ EXAFS spectra. The radial distribution functions (RDFs) thus obtained are not corrected for phase shift, which leads to peaks shifted down by ~0.3 Å compared with crystallographic distances. Theoretical phase shifts and amplitude backscattering functions were calculated from the structural model of α-Ni(OH)$_2$ using FEFF6 code[48] that takes into account the spherical-wave nature of the ejected photoelectron as well as multiple-scattering contributions. The elastic electron mean free path ($\lambda = k/\Gamma$) was kept constant for all samples with $\Gamma = 0.6$. Gallium structural parameters were determined with the parameters used by Michot et al.[40] The global scale factor S_0 was fixed at 0.7 as recommended by Teo.[49] Numbers and distances of nearest neighbors were derived from least-squares fitting, first on individual contributions (oxygen neighbors shell and metallic neighbors shell) and finally refined on complete spectra. The accuracy on distances and Debye–Waller factors can be estimated at ±0.01 and ±10%, respectively.[49]

UV–Visible Spectrophotometry. Supernatants for R values equal to 1.1, 1.2, 1.4, and 1.6 were analyzed with a UV–visible spectrophotometer (Shimadzu UV 2501-PC) in a wavelength range from 900 to 250 nm, in a cell whose optical path was 10 mm. A calibration curve based on the height of the peak located at 394 nm was performed to calculate the Ni^{2+} concentration values in the supernatants.

X-ray Diffraction (XRD). The sample was dried overnight at 100 °C and washed several times with purified water (Millipore Milli-Q Plus) to remove NaCl. X-ray diffractograms were recorded on a Brucker D8 diffractometer, with a monochromator and position-sensitive detector. The X-ray source was a Co anode (λ = 1.789 Å). The diffractogram was recorded in a 3–64 2θ° range, with a 0.0359° step size and collecting time of 3 s per point.

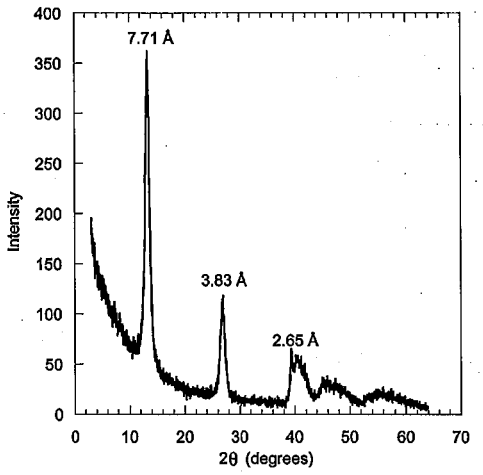


Figure 2. XRD pattern obtained on a dried sample at $R = 2.0$.

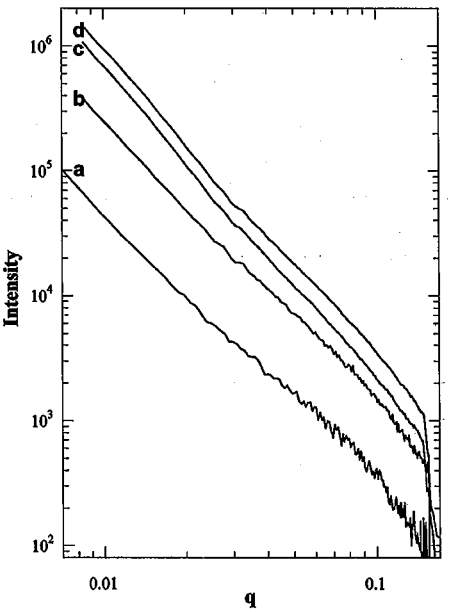


Figure 3. Experimental SAXS curves of colloids obtained at various hydrolysis ratios: (a) $R = 0.7$; (b) $R = 0.9$; (c) $R = 1.4$; and (d) $R = 2.0$.

Results and Discussion

Titration Curve. The titration curve (Figure 1) resembles previously published curves for the systems Ni–Al, Co–Al, and Zn–Cr[50,51] and displays a different pattern from the curve of Ni hydrolysis.[42]

First, the curve is shifted toward lower pH values. This is due to the higher acidity of Ga^{3+} cations present in solution. Three areas can be distinguished on this graphic: (i) a buffering zone between $R = 0.1$ and $R = 0.9$, (ii) an area between $R = 0.9$ and $R = 1.2$ where the pH increases sharply, and (iii) a second plateau for $1.2 \leq R \leq 2.0$. For $R > 2.0$, the pH increases sharply, because all metallic cations have been totally hydrolyzed, OH^- anions are present in excess in the solution. The XRD pattern (Figure 2) obtained at $R = 2.0$ is typical of a LDH material with a d(003) distance of 7.71 Å.

(45) Villain, F.; Briois, V.; Castro, I.; Helary, C.; Verdaguer, M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2545–2548.
(46) Michalowicz, A. Methods and Softwares for X-ray Absorption Spectra Analysis. Applications for Studying Local Order and Crystalline Disorder in Inorganic Materials. [Méthodes et programmes d'analyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS); Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.] Ph.D. Thesis, Université Paris Val de Marne, Paris, France, 1990; pp 211–241.
(47) Michalowicz, A. *Soc. Fr. Chim.* **1991**, 102.
(48) Mustre, J.; Rehr, J. J.; Zabinsky, S. I.; Alberts, R. C. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 4146–4156.
(49) Teo, B. K. *EXAFS: Basic principles and data analysis*; Inorganic Chemistry Concepts Series; Springer-Verlag: New York, 1986; Vol. 9.
(50) Boclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 298–302.
(51) Boclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 303–307.

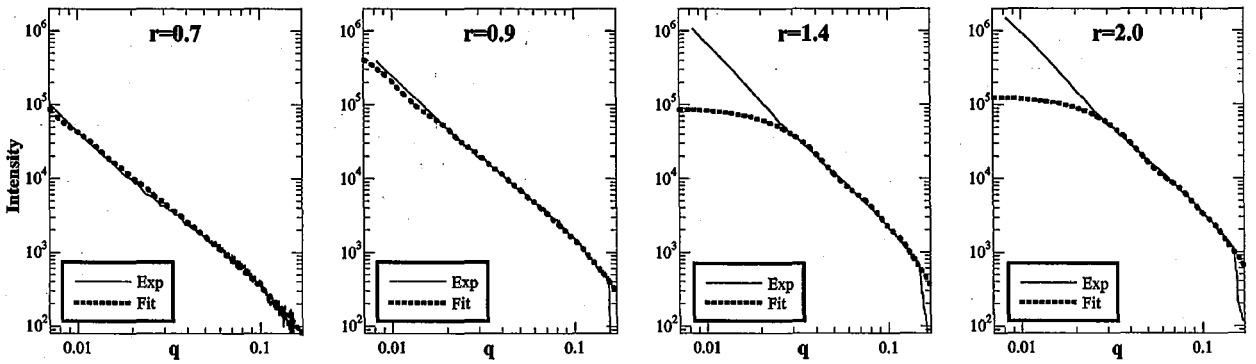


Figure 4. Modeling of experimental SAXS curves for various R values: solid line, experimental curves. The fit parameters are reported in Table 1.

Table 1. Thickness and Diameter Used for Modeling Experimental SAXS Curves, Using the Cylinder Form Factor (Eq 1)

hydrolysis ratio R	thickness (Å)	diameter (Å)
0.7	16	>400
0.8	18	>400
0.9	18	>400
1.1	20	150
1.2	22	150
1.4	22	150
1.6	22	150
2.0	20	150

SAXS Measurements. Depending on the value of R, the experimental SAXS patterns (Figure 3) display two types of behavior. For $R \leq 1.1$, the curves exhibit a small Porod region at high q followed by a nearly linear increase with a slope of -2 extending down to the lowest q values investigated with no Guinier region. For $R \geq 1.1$, in the high q region, the curves exhibit a similar shape with a Porod region followed by a q^{-2} behavior. However, in contrast with the pattern observed for low hydrolysis ratios, the q^{-2} behavior does not extend to the lowest values of q investigated but the curves display an upward deviation with a slope of around -2.5, for q values <0.028 Å^{-1}. The slope of -2 observed for all samples suggests that bidimensional objects are formed whatever the hydrolysis ratio. However, for $R < 1.1$, the objects appear larger than those formed for R values higher than 1.1, the low q region being in that case assigned to aggregation phenomena. To check these qualitative assumptions, the curves were fitted using eq 1 for cylinders. Figure 4 presents the results of the fits whereas Table 1 shows for each hydrolysis ratio the thickness and length of the platelets used for fitting. For some unknown reason, the curve corresponding to the sample at $R = 1.8$ could not be fitted satisfactorily and is, therefore, not presented.

For the first hydrolysis ratios, in the absence of a Guinier region, an accurate length cannot be derived, because the particles are larger than the largest distance investigated, that is, around 400 Å. Once smaller objects start forming in suspension, they appear to dominate the SAXS patterns because all the curves for $R \geq 1.1$ can be modeled by disks around 20-Å thick and 150-Å wide. However, the same curves could also be modeled taking into account a mixture of very large disks and of smaller disks. In the absence of exact measurements of the solid concentration in the investigated colloidal suspensions, it is very difficult to distinguish between those two possibilities. In any case, the large platelets observed mainly at low hydrolysis ratios could tentatively be assigned to hydrolyzed gallium species (when pure gallium salts are hydrolyzed, the SAXS curves corresponding to the colloids formed for $R > 2.5$ were fitted by disks 16 Å in thickness and 500 Å in diameter,[52] that is, values close to those obtained in the present studies (18 Å and >400 Å), whereas the smaller platelets observed for a high hydrolysis ratio can be assigned to Ni–Ga LDH species in agreement with the XRD pattern obtained for $R = 2.0$ (Figure 2).

Table 2. Comparison between d_{hkl} Values Derived from EDS Analysis and Reference Values (JCPDS card no. 26-674)

experimental d_{hkl} (nm)	d_{hkl} JCPDS (nm)	hkl
0.410	0.409	110
0.299	0.297	001
0.243	0.244	$\bar{1}11$

TEM. The micrographs display different patterns for different values of the hydrolysis ratio and for different aging times. After a few days of aging (data not shown), the micrographs obtained for $R < 0.9$ do not exhibit any distinguishable colloids. For higher R values, the micrographs do not show any clearly visible structures. For $R = 1.4$, some poorly formed platelets start being visible, however. They appear to be the main species in suspension for $R = 2.0$ and are rather ill-shaped.

The micrographs obtained after 10 weeks of aging are shown in Figure 5. The picture corresponding to the sample at $R = 0.9$ (Figure 5A) still does not display any visible structures whereas strong modifications appear for higher R values. The micrograph obtained for $R = 1.1$ (Figure 5B) shows very large lens-shaped structures dispersed in a matrix. EDXS analyses (Figure 6A) reveal that these lenses are composed mainly of gallium and oxygen. The small amount of nickel likely results from the precipitation of nickel species such as $NiCl_2$ around these structures upon drying on the copper grid. The aged lenses are well crystallized and display oriented layers (dark and white stripes in the structures), which are confirmed by bright spots on SAED patterns (Figure 6B). Calculations with eq 2 (Table 2) reveal d_{hkl} values that are very close to the values measured for gallium oxyhydroxide (JCPDS card no. 26–674). For increasing values of R (Figure 5C: $R = 1.4$), these lenses progressively disappear, and for $R = 2.0$ (Figure 5D), the characteristic hexagonal platelets of LDH are the only species observed. They are well crystallized, and their size distribution is rather monodisperse around 15 nm.

SAXS and TEM experiments, therefore, suggest that the formation of the NiGa LDH occurs through hydrolysis of nickel cations in the presence of GaOOH species, which seem to be formed at the beginning of the hydrolytic

(52) Lartiges, B. S.; Montargès-Pelletier, E.; Michot, L. J.; Barrès, O.; Briois, V.; Poncinet, V. Manuscript in preparation.

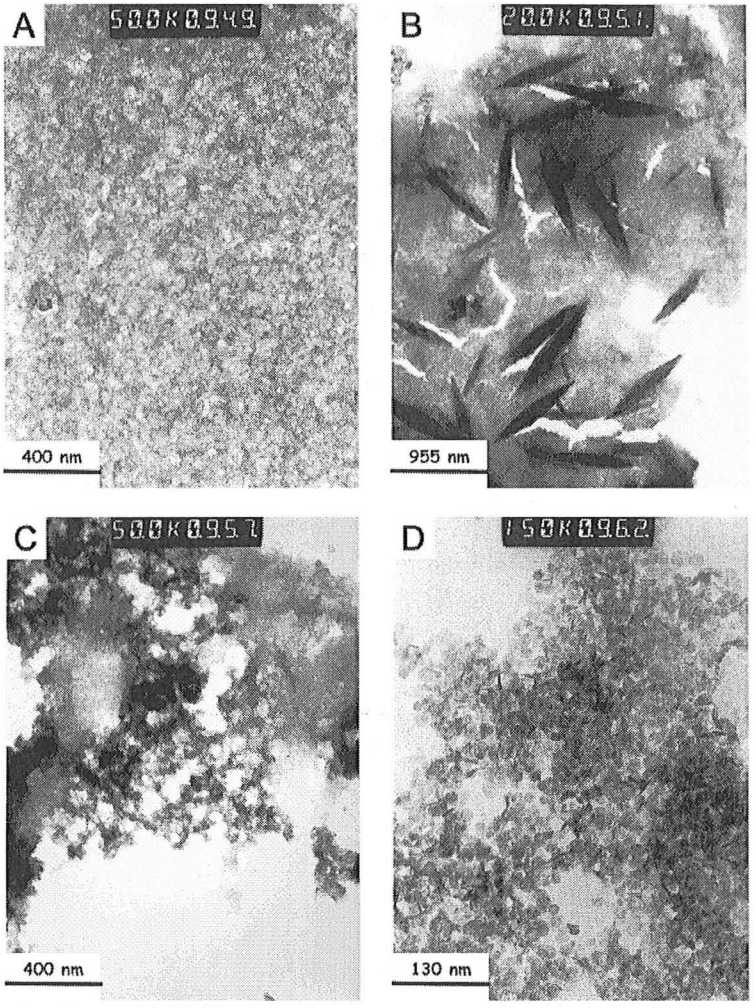


Figure 5. TEM micrographs of aged colloidal suspensions for various R values: (A) $R = 0.9$; (B) $R = 1.1$; (C) $R = 1.4$; and (D) $R = 2.0$.

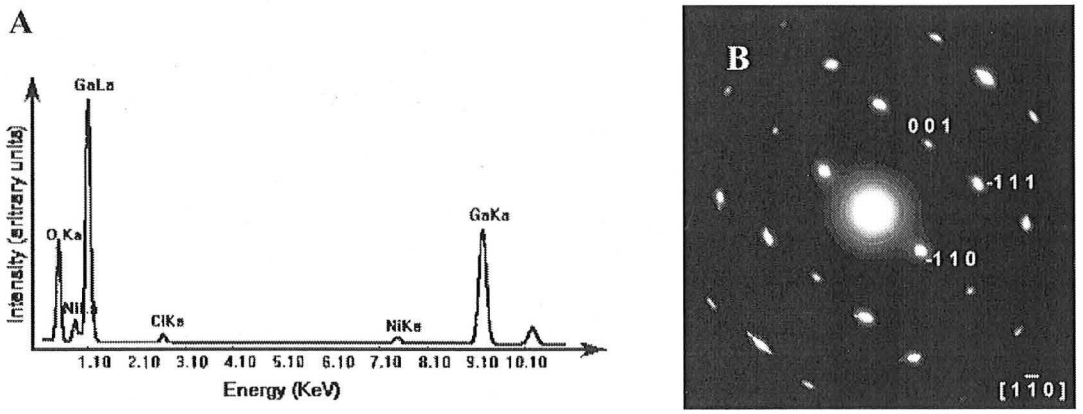


Figure 6. EDX spectrum (A) and electron diffraction pattern along the [1$\bar{1}$0] zone axis (B) of the lens-shaped structure seen in Figure 5B.

processes, those species acting as a Ga source for LDH materials. Such a hypothesis should be confirmed on the local scale by EXAFS measurements on the colloidal suspensions.

EXAFS Measurements. As mentioned earlier, depending on the hydrolysis ratio R, the samples are present under various forms. For $R < 0.7$, the samples are clear. For $R \geq 0.7$, flocculated colloidal species are observed at the bottom of the vials. In that latter case, EXAFS spectra carried out on the supernatant (not shown) reveal that very little gallium is present whereas at the nickel K edge, only monomeric nickel is observed, the quantity of which decreases with increasing R values.

The raw EXAFS spectra recorded at the Ni and Ga K edge are presented in Figure 7. For $0.1 < R < 1.0$, the absorption spectra at the Ni K edge (Figure 7A, spectra

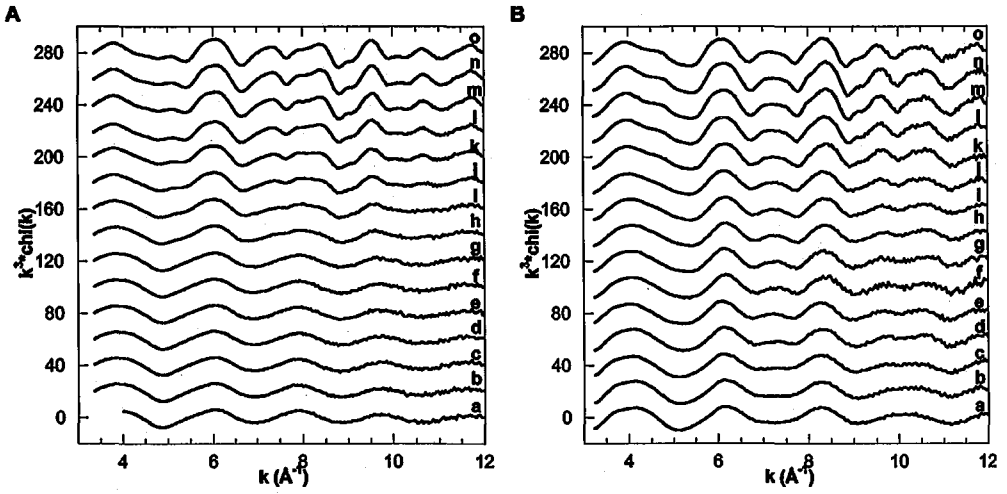


Figure 7. Ni and Ga K-edge EXAFS spectra for mixed nickel–gallium chloride solutions at various hydrolysis ratios $R = [OH^-]/[Ni^{2+} + Ga^{3+}]$: (A) Ni K edge; (B) Ga K edge. (a) $R = 0.2$, (b) $R = 0.3$, (c) $R = 0.4$, (d) $R = 0.6$, (e) $R = 0.7$, (f) $R = 0.8$, (g) $R = 0.9$, (h) $R = 1.0$, (i) $R = 1.1$, (j) $R = 1.2$, (k) $R = 1.4$, (l) $R = 1.6$, (m) $R = 1.8$, (n) $R = 2.0$, (o) $R = 2.4$.

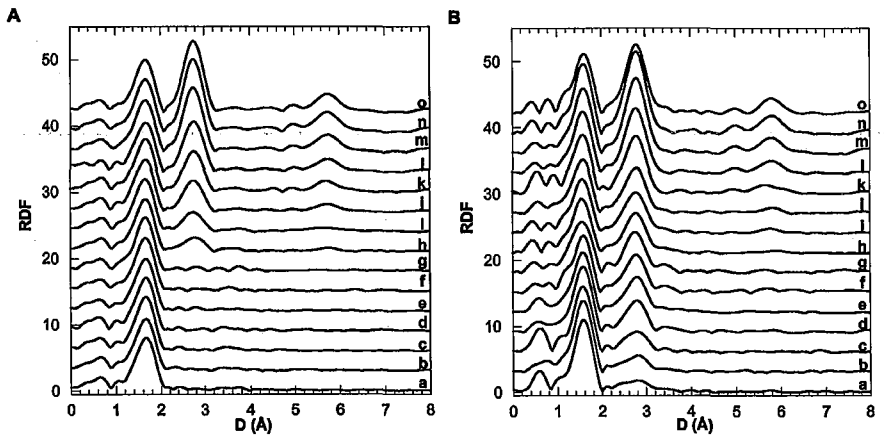


Figure 8. Nickel and Gallium RDFs (uncorrected for phase shifts) for mixed nickel–gallium chloride solutions at various hydrolysis ratios $R = [OH^-]/[Ni^{2+} + Ga^{3+}]$: (A) Ni K edge; (B) Ga K edge. (a) $R = 0.2$, (b) $R = 0.3$, (c) $R = 0.4$, (d) $R = 0.6$, (e) $R = 0.7$, (f) $R = 0.8$, (g) $R = 0.9$, (h) $R = 1.0$, (i) $R = 1.1$, (j) $R = 1.2$, (k) $R = 1.4$, (l) $R = 1.6$, (m) $R = 1.8$, (n) $R = 2.0$, (o) $R = 2.4$.

a–g) do not display any evolution. For $R \geq 1.0$ (spectra h–o), important modifications can be observed on the EXAFS spectra: a shoulder appears around $k = 5.1$ Å^{-1}, the oscillation between $k = 7$ Å^{-1} and $k = 9$ Å^{-1} splits in two different peaks around $k = 7.3$ Å^{-1} and $k = 8.3$ Å^{-1}, respectively, and two peaks grow around 9.8 Å^{-1} and 10.8 Å^{-1}, respectively. At the Ga K edge (Figure 7B), the situation is markedly different as changes are observed on the EXAFS spectra from the very early hydrolytic stages. At low R values (spectra a–g), the main evolution is related to the growth of an oscillation around 7.2 Å^{-1}, whereas the oscillation around 10 Å^{-1} enlarges and splits into two different peaks at 9.7 Å^{-1} and 10.5 Å^{-1}, respectively. For higher R values, two shoulders grow around 4.7 Å^{-1} and 9.1 Å^{-1}, whereas the oscillation around 7.2 Å^{-1} widens and the splitting at 9.7 Å^{-1} and 10.5 Å^{-1} becomes increasingly visible.

The RDFs calculated from Ni absorption spectra (Figure 8A) highlight the behavior observed with the absorption spectra: for $R < 1.0$, the curves display the same pattern, that is, a single peak around 1.8 Å, corresponding to the first coordination shell of the nickel cation. This suggests that for low R values, nickel cations do not condense in the suspension and remain monomeric. For $R \geq 1.0$, a second peak starts growing around $D = 2.8$ Å. It characterizes nickel–metal bonds. In addition, another peak around 5.9 Å grows for $R \geq 1.1$. The presence of this signal can be assigned to the inclusion of nickel cations in a layered structure.[28]

In agreement with the tendencies revealed on the absorption spectra, Ga K-edge RDFs (Figure 8B) reveal the presence of second neighbors from the very initial stages of hydrolysis. The peak corresponding to this second coordination shell located at 2.6 Å increases with the R values. In addition, a small shoulder located around $D = 3.2$ Å appears for $R \geq 0.6$, which could indicate the presence of metallic atoms at higher distances. For $R \geq 1.1$ (spectra h–o), this latter signal seems to disappear whereas the signal at 2.6 Å strongly increases together with a small peak located around 5.9 Å. This latter signal can be assigned, as in the case of nickel, to the fact that gallium atoms are involved in a layered structure.

To better understand the evolution of the local structure, EXAFS spectra were simulated at both metal edges. Table 3 presents the results obtained at the Ga K edge whereas Figure 9 presents a comparison between theoretical and experimental filtered EXAFS spectra (back Fourier transform of the RDF in the range 1.1–4.0 Å) for some R values.

For low R values, the evolution of the various parameters suggests the formation of various gallium oligomers in

Table 3. Structural Parameters for the Different Coordination Spheres of Gallium Atoms Derived from the EXAFS Analysis of Mixed Nickel–Gallium Chloride Solutions at Increasing Hydrolysis Ratios $R = [OH^-]/[Ni^{2+} + Ga^{3+}]$

		oxygen neighbors						metallic neighbors						
R	spectra	N_1[a]	σ_1[b]	r_1[c]	N_2[a]	σ_2[b]	r_2[c]	N_3[a]	σ_3[b]	r_3[c]	N_4[a]	σ_4[b]	r_4[c]	Q[d]
0.2	a	6.0	0.07	1.96				1.1	0.08	3.05				0.0242
0.3	b	6.0	0.07	1.96				1.2	0.07	3.03	0.5	0.09	3.45	0.0230
0.4	c	6.0	0.07	1.97				1.5	0.08	3.03	0.8	0.10	3.44	0.0310
0.6	d	6.0	0.07	1.97				2.4	0.08	3.05	1.0	0.09	3.55	0.0267
0.7	e	4.0	0.05	1.94	2.0	0.06	2.06	2.8	0.08	3.05	1.9	0.10	3.50	0.0252
0.8	f	4.0	0.06	1.94	2.0	0.06	2.05	2.8	0.08	3.05	1.9	0.10	3.51	0.0273
0.9	g	4.0	0.06	1.94	2.0	0.05	2.04	2.8	0.07	3.04	1.9	0.10	3.51	0.0280
1.0	h	4.0	0.06	1.94	2.0	0.05	2.06	2.6	0.07	3.05	1.7	0.10	3.50	0.0232
1.1	i	4.0	0.07	1.95	2.0	0.10	2.06	3.8	0.09	3.06	1.0	0.10	3.51	0.0184
1.2	j	4.0	0.07	1.95	2.0	0.09	2.07	5.0	0.09	3.07	0.5	0.09	3.49	0.0300
1.4	k	4.9	0.07	1.96	1.1	0.08	2.08	5.7	0.09	3.07				0.0257
1.6	l	6.0	0.07	1.97				6.0	0.08	3.07				0.0143
1.8	m	6.0	0.07	1.97				6.0	0.08	3.07				0.0144
2.0	n	6.0	0.07	1.97				6.0	0.08	3.07				0.0200
2.4	o	6.0	0.08	1.97				6.0	0.08	3.07				0.0172

[a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_i is the Debye–Waller factor (Å) for subshell i. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

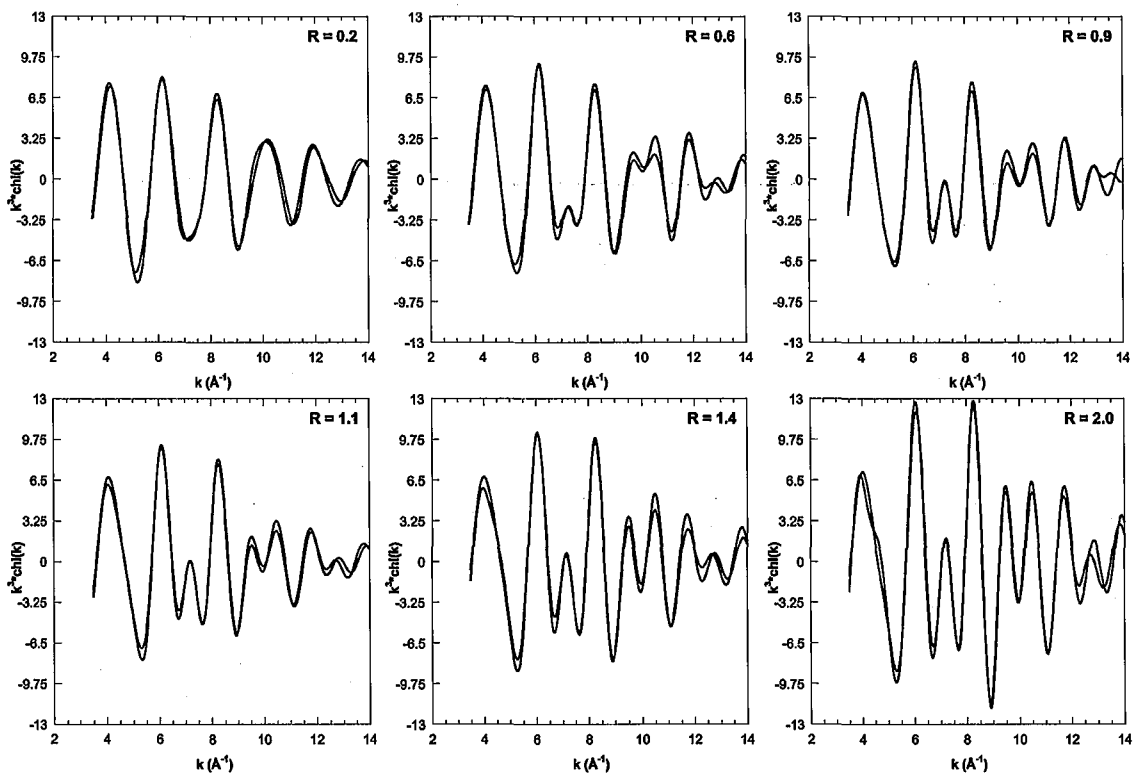


Figure 9. Filtered Ga K-edge EXAFS spectra of mixed nickel–gallium chloride solutions at various R values. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

the suspension. As already shown in the EXAFS study of gallium hydrolysis,[40,41] for R values <0.5 (i.e., R_{Ga} values <1.5) dimers, trimers, and tetramers with edge (d Ga–Ga ≈ 3.05 Å) and double corner linkages (d Ga–Ga ≈ 3.50 Å) are mixed in various proportions. For higher R values, the hydrolysis of pure gallium salts yields increasing amounts of the Ga_{13} polycation that appears as the dominant species for $1.6 < R_{Ga} < 2.5$ (i.e., for R values between approximately 0.6 and 0.8 in our case). The presence of nickel atoms in solution does not appear to modify this hydrolytic pathway because, for R values of 0.7 and 0.8, the experimental spectra can be satisfactorily simulated by assuming a pure Ga_{13} structure with 4 oxygen atoms at 1.92 Å, 2 oxygen atoms at 2.05 Å, 2.77 Ga atoms at 3.04 Å, and 1.85 Ga atoms at 3.54 Å. For R = 0.9, a similar situation is observed. In view of the turbidity of the suspension, it can be assumed in this case that the suspension contains fractal aggregates of Ga_{13} polycations.[52] For R values > 1.0, the number of Ga neighbors at 3.5 Å strongly decreases to reach 0 for R = 1.4 whereas in parallel the number of Ga neighbors around 3 Å increases to reach a value of 6 for R = 1.6. In regard to the evolution observed on the RDF at the Ni K edge, such features can be assigned to a mixture of two types of gallium-containing species: (i) a GaOOH-like structure whose amount decreases with R and (ii) a Ga–Ni mixed structure whose amount increases with R. To check the validity of such an assumption, the EXAFS curves for R = 1.1, 1.2, 1.4, and 1.6 were simulated as linear combinations of two types of structures: a GaOOH

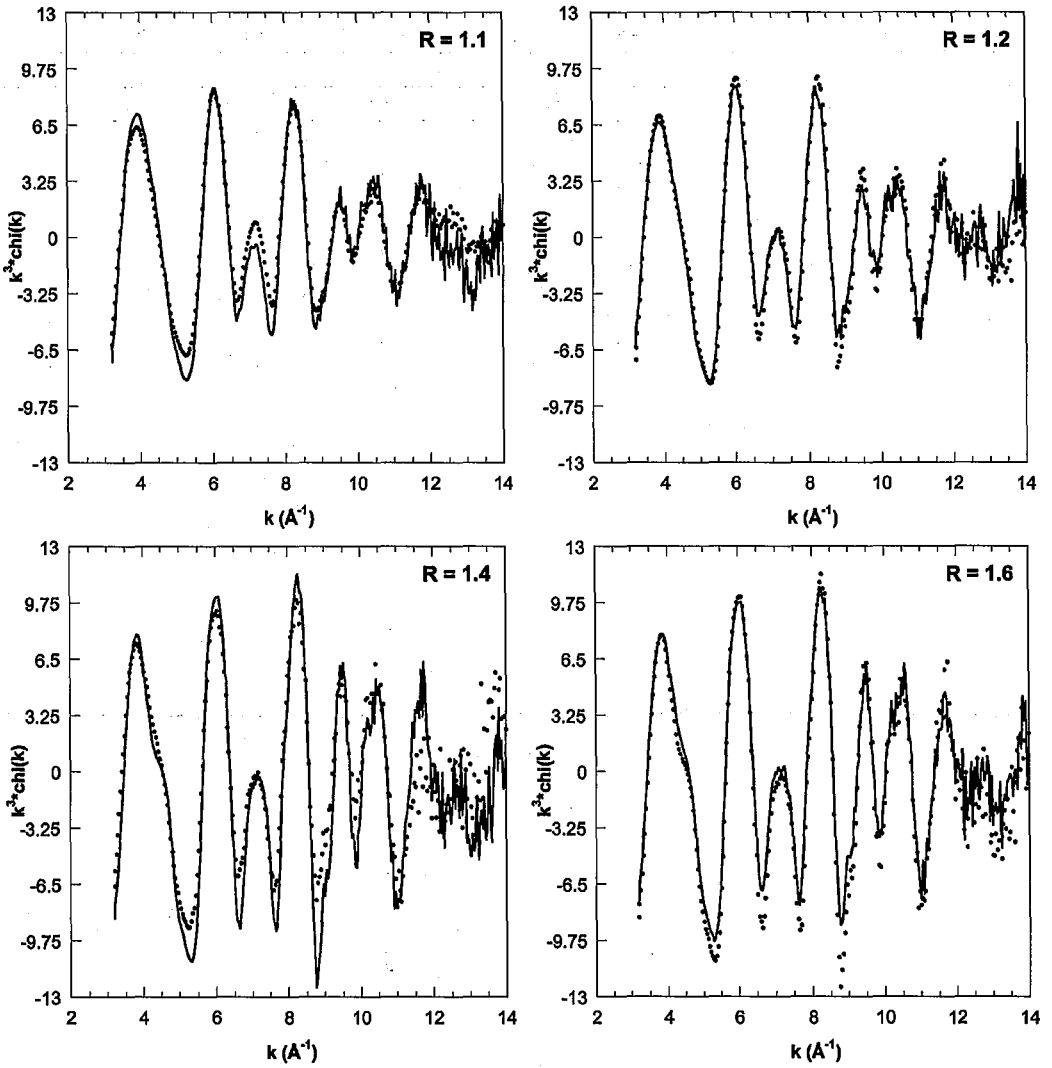


Figure 10. Comparison between filtered Ga K-edge EXAFS spectra of mixed nickel–gallium chloride solutions at various R values and linear combinations of GaOOH spectra and NiGa LDH spectra. The proportions of the LDH phase in the solids are reported in Table 5. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

precursor obtained at a hydrolysis ratio R = [OH]/[Ga] = 3.0 for pure gallum chloride[52] and the final hydrolytic product of the mixed hydrolysis of Ni and Ga at R = [OH]/[Ni + Ga] = 2. It appears (Figure 10) that the curves can be correctly reproduced by assuming increasing proportions of the mixed Ga/Ni compound, which suggests that this LDH material develops at the expense of preformed GaOOH precursors and that those precursors are not a consequence of maturation phenomena in the suspensions but are species formed early in the hydrolysis pathway.

Table 4 shows the structural parameters derived from the fitting procedure at the Ni K edge whereas Figure 11 presents a comparison between theoretical and experimental filtered EXAFS spectra (back Fourier transform of the RDF in the range 1.1–4.0 Å) for some R values.

The evolution of the number of metallic neighbors around nickel cations (Table 4) confirms the variations observed on the RDFs. A second coordination shell composed of around 1.5 metal atoms starts developing for R values of 1 and 1.1. This number then increases to reach a value of 6 for R = 1.8, that is, the value expected for a NiGa LDH phase. In terms of parameters, the values obtained for R = 2.0 are very close to those derived for

Table 4. Structural Parameters for the Different Coordination Spheres of Nickel Atoms Derived from the EXAFS Analysis of Mixed Nickel–Gallium Chloride Solutions at Increasing Hydrolysis Ratios R = [OH⁻]/[Ni²⁺ + Ga³⁺]

		oxygen neighbors			metal neighbors			
R	spectra	N_1[a]	σ_1[b]	r_1[c]	N_2[a]	σ_2[b]	r_2[c]	Q[d]
0.2	a	6.0	0.07	2.06				0.0106
0.3	b	6.0	0.07	2.06				0.0102
0.4	c	6.0	0.07	2.06				0.0124
0.6	d	6.0	0.07	2.05				0.0090
0.7	e	6.0	0.07	2.05				0.0090
0.8	f	6.0	0.07	2.06				0.0090
0.9	g	6.0	0.07	2.05				0.0100
1.0	h	6.0	0.07	2.06	1.3	0.08	3.10	0.0160
1.1	i	6.0	0.07	2.06	1.7	0.08	3.09	0.0188
1.2	j	6.0	0.07	2.06	2.9	0.08	3.10	0.0183
1.4	k	6.0	0.06	2.06	4.1	0.08	3.10	0.0153
1.6	l	6.0	0.07	2.06	5.3	0.08	3.10	0.0234
1.8	m	6.0	0.07	2.06	6.0	0.08	3.10	0.0136
2.0	n	6.0	0.07	2.06	6.0	0.07	3.10	0.0104
2.4	o	6.0	0.07	2.06	6.0	0.08	3.10	0.0098

[a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_i is the Debye–Waller factor (Å) for subshell i. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

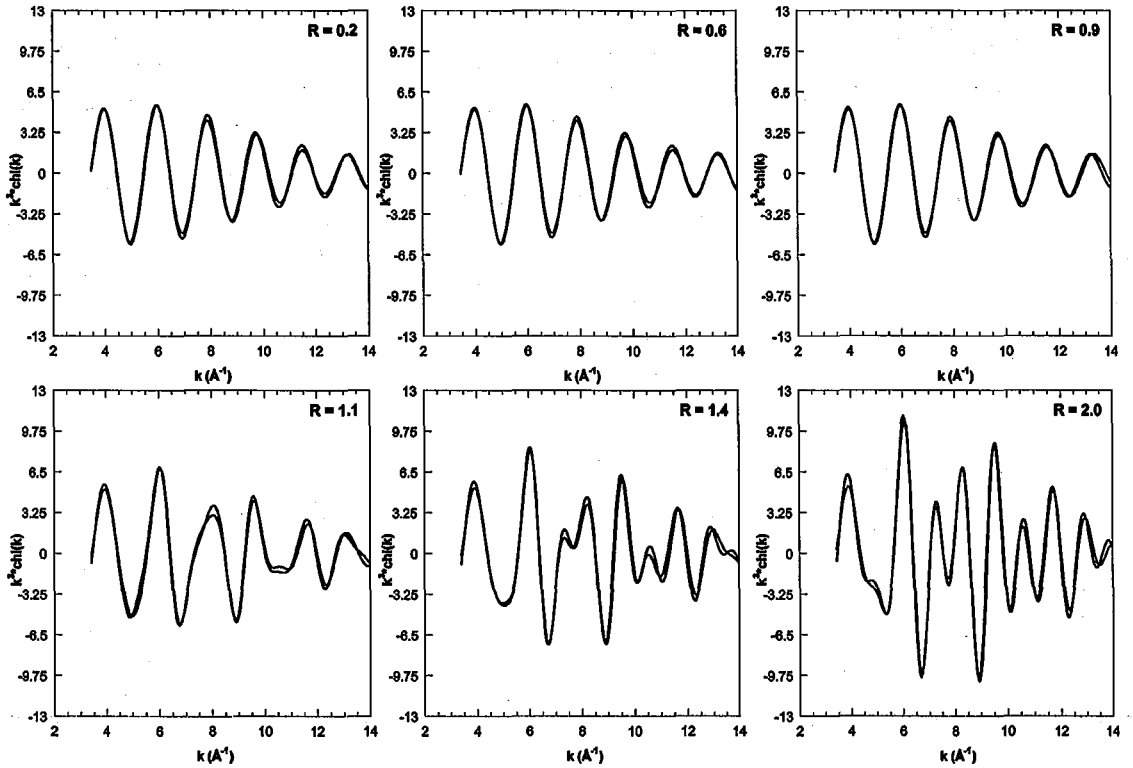


Figure 11. Filtered Ni K-edge EXAFS spectra of mixed nickel–gallium chloride solutions at various R values. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

Table 5. Comparison between the Calculated Number of Ni Neighbors and the Number of Ni Neighbors Derived from the EXAFS Analysis

R	% LDH in the solid[a]	solid (wt %)[b]	[Ni][c] (mol L^{-1})	N_{Ni} calc.[d]	N_{Ni} EXAFS[e]
1.1	20	0.12	0.25	2.1	1.7
1.2	40	0.12	0.20	3.5	2.9
1.4	70	0.11	0.17	4.5	4.1
1.6	90	0.13	0.10	5.3	5.3

[a] Obtained from the fits shown in Figure 10. [b] Calculated by weighing the wet and dried samples. [c] Calculated from UV–visible spectra. [d] $N_{Ni} = 6 \times$ (number of Ni atoms in the solid)/(total number of Ni atoms). [e] Statistical number of metallic neighbors around a nickel cation derived from the EXAFS fitting procedure (Table 4).

pure nickel hydroxide[42] which confirms the similarity in the local structure of nickel hydroxide and NiGa LDH.

If only two nickel species are present, that is, monomeric nickel and NiGa LDH, then the evolution of the number of nickel neighbors can be explained by considering the weight percentage of the colloids in the samples pipetted for EXAFS analysis (obtained by oven drying of the colloids), the proportions of Ni-rich species deduced from the analysis at the Ga K edge (Figure 9), and the analysis of the content of the supernatants in Ni by UV–vis spectroscopy. Indeed, assuming that nickel atoms are engaged in a single solid phase with composition $Ni_2Ga(OH)_6Cl, H_2O$, the total number of nickel neighbors is given by the formula $N_{Ni} = 6 \times$ (number of Ni atoms in the solid)/(total number of Ni atoms). Table 5 presents a comparison between the number of Ni neighbors deduced from this rough calculation and the number of Ni neighbors derived from the EXAFS analysis. Considering the inaccuracy in the determination of the number of neighbors by EXAFS (20%) and the numerous simplifications introduced in our calculations, the correspondence between the two figures confirms that only one solid nickel species forms in the suspension.

EXAFS, SAXS, and TEM measurements, therefore, reveal that the hydrolysis of a mixed divalent/trivalent metal salt suspension proceeds in two steps, starting with the hydrolysis of the trivalent cations that is then followed by condensation of mixed metal hydroxide. As already observed in other studies,[50,51] these two steps are well evidenced on the titration curve that displays two plateau regions with sharp transitions: the first plateau corresponds to the hydrolysis of the trivalent cations and the second one to the formation of LDH phases from hydrous oxyhydroxide of the trivalent metal in the presence of excess divalent cations in solution.

The formation of LDH phases upon sorption of divalent metals such as cobalt, nickel, or magnesium onto the surface of oxide or oxyhydroxide has been studied in detail in many papers. It was thus shown[16–19] using alumina as the reaction surface that hydrotalcite-like minerals form, even at neutral pH, when a solution of divalent cations is contacted with alumina. The formation of LDH phases was then explained by a combination of three mechanisms:[17] (i) adsorption of ions (electrostatically or by grafting), (ii) dissolution of alumina that may be accelerated by the presence of the cations/anions, and (iii) coprecipitation of trivalent cations released with divalent cations present in the suspension until the concentration of cations in solution corresponds to the solubility products of the solid phase. In the case of LDH synthesis by pH increase, a similar situation may be encountered because an oxyhydroxide phase of the trivalent metal is formed first and acts as a metal reservoir for subsequent LDH precipitation. It may be assumed that the low crystallinity of the oxyhydroxide phases formed in situ (that are precursors of GaOOH rather than true GaOOH) does enhance their dissolution and, therefore, the rapid forma-

tion of LDH phases. At the end of the synthesis, the stoichiometry of the LDH phase formed is close to that of the initial solution. However, upon synthesis, for an intermediate hydrolysis ratio, the nature of the phase formed depends on the solubility products of the solid phase that are not precisely known. LDH with different compositions, richer in nickel, may then be the solid product for intermediate R values. As a result of these possible changes in composition upon hydrolysis, the method of choice for synthesizing LDH samples is generally the constant pH method that is studied in the next paper of this series.

LA048652E

C.3) Etude de la synthèse des HDL NiGa : Méthode par coprécipitation à pH constant.

Si la méthode de synthèse des phases HDL dite méthode par « titration », présentée dans l'article précédent (Defontaine 2004a), conduit à la formation de phases HDL relativement bien définies, la nature des espèces formées aux taux d'hydrolyse intermédiaires dépend du produit de solubilité de la phase solide, qui n'est pas connu de façon précise. Il est donc possible que la teneur en nickel de ces espèces intermédiaires soit plus élevée que la valeur recherchée. C'est pourquoi la méthode la plus utilisée est la coprécipitation à pH constant de la solution de sels métalliques par la soude (ou par une autre base). L'article suivant (Defontaine 2004b) est consacré à l'étude de l'hydrolyse à pH constant d'une solution mixte de chlorure de nickel et de chlorure de gallium pour différents rapports Ni/Ga dans cette solution.

Comme pour la méthode par titration, la synthèse par coprécipitation est étudiée à deux échelles : i) la morphologie des structures formées lors des différentes étapes de l'hydrolyse (taille de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) est identifiée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ; ii) l'environnement atomique des atomes de nickel et de gallium sur quelques angströms est exploré par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS). Chaque suspension colloïdale correspond à un volume donné de solution de sels (Vs), et à un rapport Ni/Ga donné.

Contrairement à la méthode par titration, les colloïdes apparaissent dès le début de la synthèse. Les résultats de la diffusion des rayons X aux petits angles sur les suspensions (Figure 3 et 4) révèlent que les colloïdes formés en début de synthèse sont de deux natures différentes : une espèce bidimensionelle coexiste dans la suspension avec une espèce monodimensionelle. La proportion de cette dernière est de mo

ins en moins importante dans les profils de diffusion calculés à partir du facteur de forme du cylindre pour modéliser les courbes expérimentales (Figure 5 et Tableau 1, 2 et 3). Les clichés de microscopie à transmission pris sur les supensions immédiatement après les synthèse et après un délai de maturation ne permettent cependant pas de mettre en évidence des structures bien définies.

Les résultats EXAFS aux petites valeurs de Vs montrent que les atomes de gallium sont immédiatement inclus dans une structure lamellaire, tandis que seule une partie du nickel est impliquée dans ces structures. Ces résultats sont valables quelle que soit la valeur du rapport Ni/Ga initial. Par la suite, le nombre de voisins calculés au seuil du nickel par les modélisations montre que le nickel est majoritairement impliqué dans une structure de type HDL, bien que l'analyse du surnageant des suspensions montre qu'il reste du nickel monomérique, quel que soit la valeur du rapport Ni/Ga. Toutefois, la teneur en nickel du surnageant augmente quand on va vers les grandes valeurs de Ni/Ga.

La formation et la disparition des fibres dans les suspensions peut s'expliquer à la lumière des résultats obtenus dans le cas de l'hydrolyse du nickel seul. Au début de la synthèse (pour les faibles valeurs de Vs), le rapport $[OH^-]/[Ni^{2+}]$ serait suffisamment élevé pour provoquer la formation de fibres, comme dans le cas de l'hydrolyse du nickel seul. Quand Vs augmente, la teneur en nickel libre dans la suspension augmente également, ce qui induirait une diminution du rapport $[OH^-]/[Ni^{2+}]$, provoquant la disparition des fibres. Dans tous les cas, la phase HDL précipitée possède un rapport Ni/Ga inferieur à celui de la solution initiale.

On remarque aussi que les colloïdes précipitent dès le début de la synthèse, c'est à dire *dès que les cations Ga^{3+} et Ni^{2+} sont présents ensemble dans la suspension.* La quantité de métal trivalent nécessaire à la précipitation des HDL est donc très faible. La formation de phases HDL a été observée en surface d'une alumine plongée dans une solution de sel de

nickel (Paulhiac 1993, d'Espinose de la Caillerie 1995, Merlen 1995, Scheidegger 1997, Scheinost 2000). Cette formation de HDL à l'interface solide – solution peut être la conséquence d'une faible dissolution d'aluminium dans la solution de nickel. Le métal trivalent étant consommé instantanément, l'équilibre est alors déplacé, provoquant une nouvelle dissolution d'aluminium qui est « consommé » déplaçant à nouveau l'équilibre et ainsi de suite. Les observations faites lors de l'étude de l'hydrolyse d'une solution mixte Ni-Ga (Defontaine 2004a) peuvent aussi être expliquées de cette façon, à la différence que l'hydroxyde (ou du moins ses précurseurs) précipite directement dans la solution de départ.

Les modélisations des spectres EXAFS, et en particulier les variations du facteur de Debye-Waller (qui exprime le « désordre » moléculaire et l'agitation thermique autour de l'atome central) montrent que les atomes de galium des premières espèces formées ont un environnement plus désordonné que dans les colloïdes formés plus tard dans la synthèse (Figure 14). Ce résultat suggère que ces premières espèces sont enrichies en gallium, car plus il y a de gallium, plus l'environnement autour de ces atomes est hétérogène (Figure 15). Cette évolution est inversée pour le nickel (Figure 16). Ceci s'explique en admettant un certain arrangement des cations autour de l'atome central (voir Introduction §B.1, et Hofmeister 1992) : quand le rapport Ni/Ga est supérieur à 2, la probabilité que le gallium ait un voisin gallium diminue fortement, ce qui se traduit par un environnement beaucoup plus symétrique (Figure 15-centre et 15-bas) et donc une baisse des valeurs de σ_{Ga} ; dans le même temps, la proportion de gallium dans l'environnement du nickel se réduit, diminuant la symétrie de l'arrangement des cations métalliques, et augmentant ainsi les valeurs de σ_{Ni}.

Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 3. Synthesis at constant pH.

Guillaume Defontaine, Laurent J. Michot, Isabelle Bihannic, Jaafar Ghanbaja and Valérie Briois

Langmuir, sous presse, 2004

Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 3. Synthesis at constant pH.

Guillaume Defontaine*[1], Laurent J. Michot[1], Isabelle Bihannic[1], Jaafar Ghanbaja[2] and Valérie Briois[3]

[1] *Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM), CNRS INPL ENSG UMR 7569, BP 40, 54501 Vandoeuvre lès Nancy France ;*
[2] *Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, BP 239, 54500 Vandoeuvre lès Nancy France ;*
[3] *Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), CNRS UMR 130, BP 34, 91898 Orsay Cedex France*

Abstract

The present paper focuses on the direct synthesis of NiGa LDH by concomitant addition of Ni and Ga chloride in solution with NaOH solution,at a constant pH value of 6.5. Various Ni/Ga ratios (Ni/Ga = 2, Ni/Ga = 4 or Ni/Ga = 6) were investigated and samples were collected after successive additions. Each sample was then analyzed by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) to derive information about the shape of the objects formed upon synthesis. In parallel Ni K-edge and Ga K-edge Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analyses were carried out on relevant samples to obtain information on the local structure of the species in suspension. SAXS curves reveal significant changes. At the beginning of the synthesis, for low added volumes (Vs), the suspension appear to contain both monodimensional and bidimensional objects. For higher Vs, the monodimensional objects disappear and only plate-like particles are detected in the suspension. EXAFS results show that all the added gallium atoms are involved in a solid Ni-Ga LDH phase throughout the whole synthesis. In contrast, some nickel cations do not precipitate in the Ni-Ga LDH. At the beginning of the synthesis, for low added volumes they are also involved in the formation of fibrous polycations. For higher added volumes the fibers are not observed anymore and monomeric nickel species are then present in the suspension.

Introduction

The present paper is the final one of a series of three articles aiming at a better understanding of the formation mechanisms of LDH phases focusing on the system of Ni-Ga LDHs (takovites). The first part dealt with the hydrolytic behavior of pure nickel chloride[1] whereas the two present papers study two synthetic methods commonly used for LDH precipitation : either base addition on a mixed metal solution[2] or coprecipitation at constant pH. In the former case, the formation of NiGa LDH platelets is shown to occur at high hydrolysis ratios [OH]/[Ni+Ga] through the redissolution of GaOOH precursors formed by hydrolysis of

gallium monomers, the hydrolytic behavior of gallium being similar to what can be observed for pure gallium chloride.[3,4] The present paper focuses on the synthesis of NiGa LDH by coprecipitation which involves the simultaneous addition of a mixed metal solution and a base solution with flowrates adjusted to maintain a constant pH value. In such a procedure, considered as the most suitable to obtain well crystallized LDH materials[5], one could expect a continuous formation of LDH platelets with a chemical composition equal to the initial M^{II}/M^{III} ratio. However, in many syntheses reported in the literature, the final M^{II}/M^{III} ratio in the solid sample is not equal to the initial ratio in solution.[6-10] In experiments carried out in our laboratory on the Ni/Al LDH system precipitated at constant pH, we observed a linear relationship between both ratios (Figure 1) that show that some nickel cations are not incorporated into the final product, the deviation between ratio in the solid and ratio in solution increasing with increasing Ni/Al ratio values. In the present study we then aim at examining in detail the precipitation mechanisms of NiGa LDH phases for various Ni/Ga ratios using a combination of SAXS, EXAFS and MET measurements.

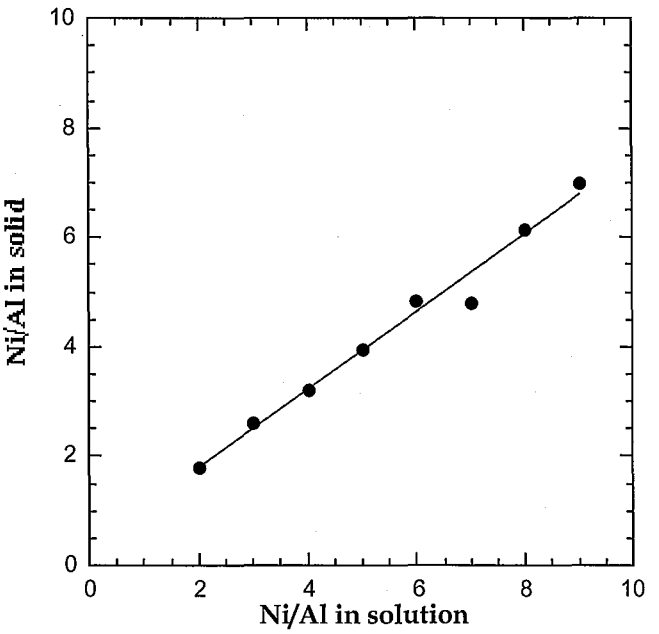


Figure 1. Evolution of the Ni/Al ratio in the solid as a function of the Ni/Al ratio in the solutions used for synthesis at constant pH.

Materials and Methods

Synthesis: Metallic salts solutions (1M) with $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}] = 2$, $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}] = 4$, and $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}] = 6$, were prepared using Nickel (II) chloride (99.3%, Alfa Aesar) and Gallium III Chloride (Aldrich). 2M sodium hydroxide solutions were prepared from NaOH pellets (analytical grade, Fischer Chemicals).

For each $[Ni^{2+}]/[Ga^{3+}]$ ratio, the metallic salt solution and the sodium hydroxide solution were added dropwise to 250 ml of a 2.10^{-3} mol.l^{-1} NaCl solution under vigorous stirring in a 1 liter baffled reactor. The quantity of added metals was fixed whereas the amount of added NaOH was adjusted to stabilize the pH of the suspension at 6.5, i.e. at a value lower than that corresponding to $Ni(OH)_2$ precipitation. 10 ml aliquots were sampled in the suspensions after each addition step. For each aliquot, colloids were visible in the suspension, even for the very first samples corresponding to very small volumes of added solutions. In all that follows, the samples will be referred to using their Ni/Ga ratio and the amount of added salt solution volume Vs.

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements: SAXS measurements were performed at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay France) on the D24 station of the DCI storage ring (1.85 GeV and 300 mA). The wavelength was 1.49 Å with an investigated q-range of 8.10^{-3} to 0.14 Å^{-1} where q is the wave vector modulus $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, with 2θ the scattering angle. The recording time was 3 minutes per spectra and two spectra were accumulated.

SAXS data treatment: The scattering by particles was obtained by subtracting the scattered intensities of the initial 2.10^{-3} mol.l^{-1} NaCl solution from the intensity scattered by the colloidal suspension. LDH platelets are generally hexagonal in shape and can be modeled by disks of equivalent thickness and diameter, as done for nickel hydroxide[1]. The form factor of

these disks can be calculated from the form factor for a cylinder with length 2H and diameter D, which can be written as :

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH\cos\alpha)}{(qH\cos\alpha)^2} \cdot \frac{4J_1^2(q(D/2)\sin\alpha)}{(q(D/2)\sin\alpha)^2} \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha \qquad (1)$$

Where J_1 is the first order Bessel function and α, the angle between the scattering vector q and the director of the cylinder[11]. The scattered intensity of all the disks in suspension I(q) is directly proportional to this form factor. A fit attempt of the experimental scattering curves was conducted using different kinds of model particles.

EXAFS measurements: EXAFS measurements were carried out on the D44 station of the DCI storage ring at LURE. The X-rays were monochromatized using a Si(111) double crystal and detected by means of an ionization chamber filled with air or with a mixture of air and argon. X-ray absorption spectra were recorded at room temperature and ambient pressure around the Ni K-edge (8333 eV) with 2 eV steps and 2 s collecting time between 8250 eV and 9150 eV and Ga K-edge (10367 eV) with 2 eV steps and 2 s collecting time between 10250 eV and 11400 eV. The measurements were carried out approximately ten hours after sampling, and the samples were centrifuged to collect the colloidal fraction. Due to the very low concentration in metals, especially for low added volumes, the experiments were carried out in fluorescence mode using a Si(Li) elements Eurysis solid state detector. In order to limit sample manipulation and to avoid changing the investigated region in the MultiChannel Analyzer card attached to the fluorescence detector, four of the seven channels of this device were dedicated to Ga K-edge analysis, the three remaining channels being dedicated to Ni K-edge analysis. In this way, Ni and Ga K-edge fluorescence data were recorded on the same sample sequentially. At least three acquisitions were recorded for each sample at both Ni and Ga K-edges. The sample and the detector were positioned at 45° and 90° of the incident X-ray

beam, respectively, to avoid plugging of the detector by the direct beam. The intensity of the signal on the detector was kept as high as possible by adjusting the sample-detector distance. EXAFS data were reduced using parameters and procedures described elsewhere for nickel[1,2] and gallium[3].

Results :

Figure 2 presents the volume ratio Vb/Vs versus Vs where Vs is the volume of mixed metal solution added and Vb, the volume of base added for each increment to maintain the pH at 6.5.

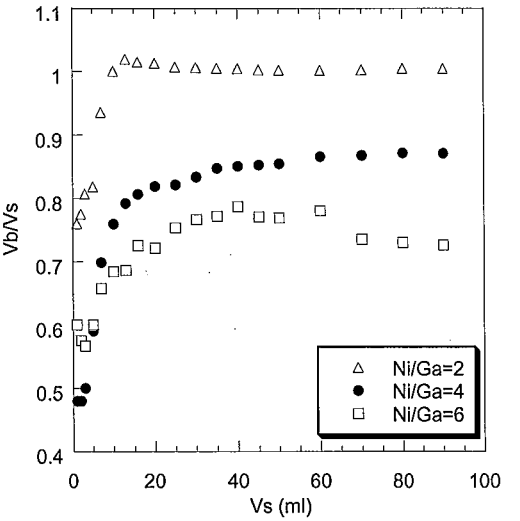


Figure 2. Evolution of the volume of base added (Vb) as a function of the volume of salt solution added (Vs).

For Ni/Ga = 2, this ratio is lower than 1 for low Vs values (Vs<16 ml), is slightly higher than 1 for $16 \leq Vs \leq 30$ and then stabilizes around 1 for all higher Vs values. Such a behavior with three zones of NaOH consumption upon mixed metal solution addition was already observed for the synthesis of ZnCr LDH.[12] The curves obtained for higher Ni/Ga ratios present a similar pattern but the plateau values are much lower around 0.85 and 0.75 for Ni/Ga = 4 and Ni/Ga =6, respectively.

Figure 3 presents the experimental SAXS curves of the colloidal suspensions obtained for Ni/Ga = 2.

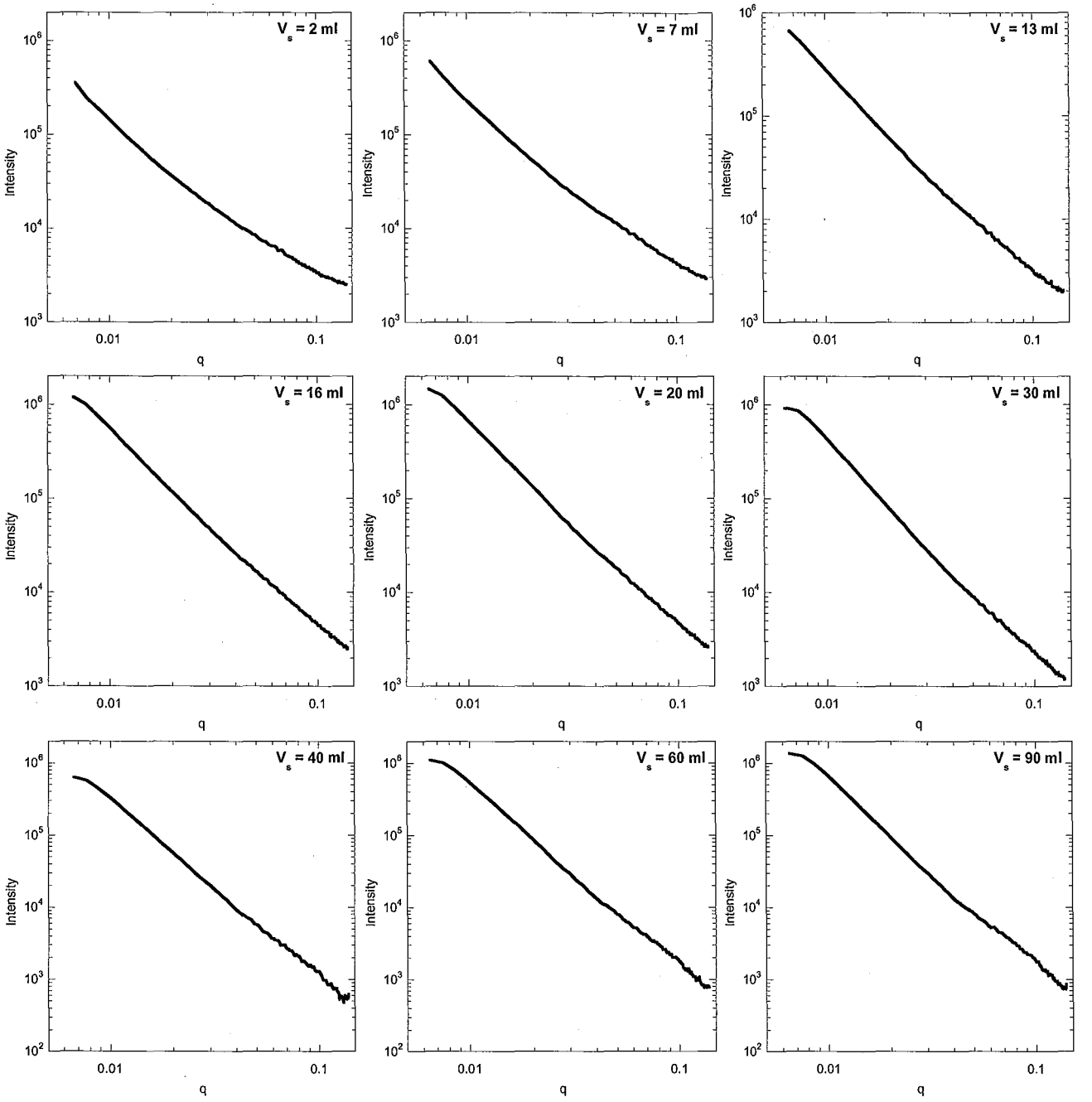


Figure 3. Experimental Small Angle X-ray Scattering curves of colloids obtained for various Vs. Case of Ni/Ga = 2.

As the evolution of the SAXS patterns for Ni/Ga = 4 and Ni/Ga = 6 is only marginally different, the corresponding curves will not be presented. All the curves present similar features: at high q values ($q > 3\ 10^{-2}$), a more or less linear increase of the intensity is observed whereas at lower q values ($q \leq 3\ 10^{-2}$), the curves linearly increase with a higher slope in the low q region. In a first approximation, for decreasing q, these two regions can be

assigned to the scattering objects more or less interacting, and the aggregation of the individual objects, respectively. According to such an interpretation, it is useful to observe the evolution of the slopes in the medium to high q domain (Figure 4).

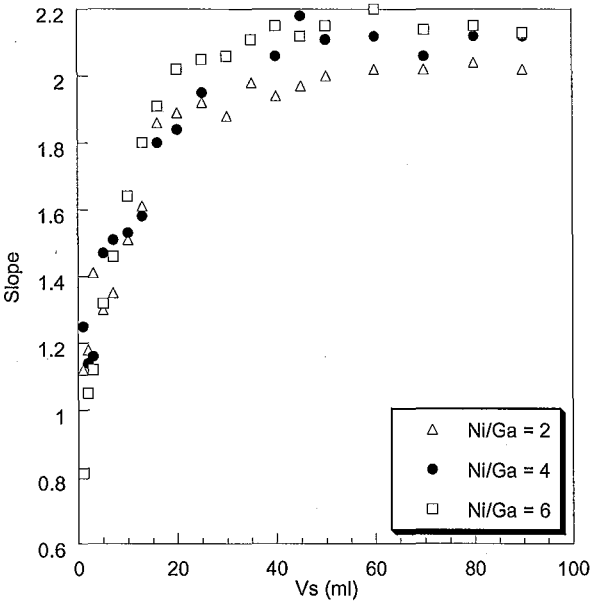


Figure 4. Evolution of the slopes of the experimental curves at high q values as a function of Vs.

It appears that with increasing Vs values, the slope increases from values around 1.1 to values over 2.0, whatever the Ni/Ga ratio. Such an evolution does not correspond to the expected immediate formation of platelets as platelets should yield a q^{-2} behaviour that is only observed after several base additions. One possible way of explaining the shape of the scattering curves for low Vs values would be to assume the presence in the suspension of monodimensional species.

For testing such an assumption, the high q region of the scattering curves was fitted using the theoretical expressions for cylinders (equation (1)) and by varying the values of H and D to evolve from rods to disks. Figure 5 presents some of the obtained fits for Ni/Ga = 2, whereas Tables 1, 2 and 3 display the shape and proportions of the individual objects used for these fitting procedures for the three different Ni/Ga ratios .

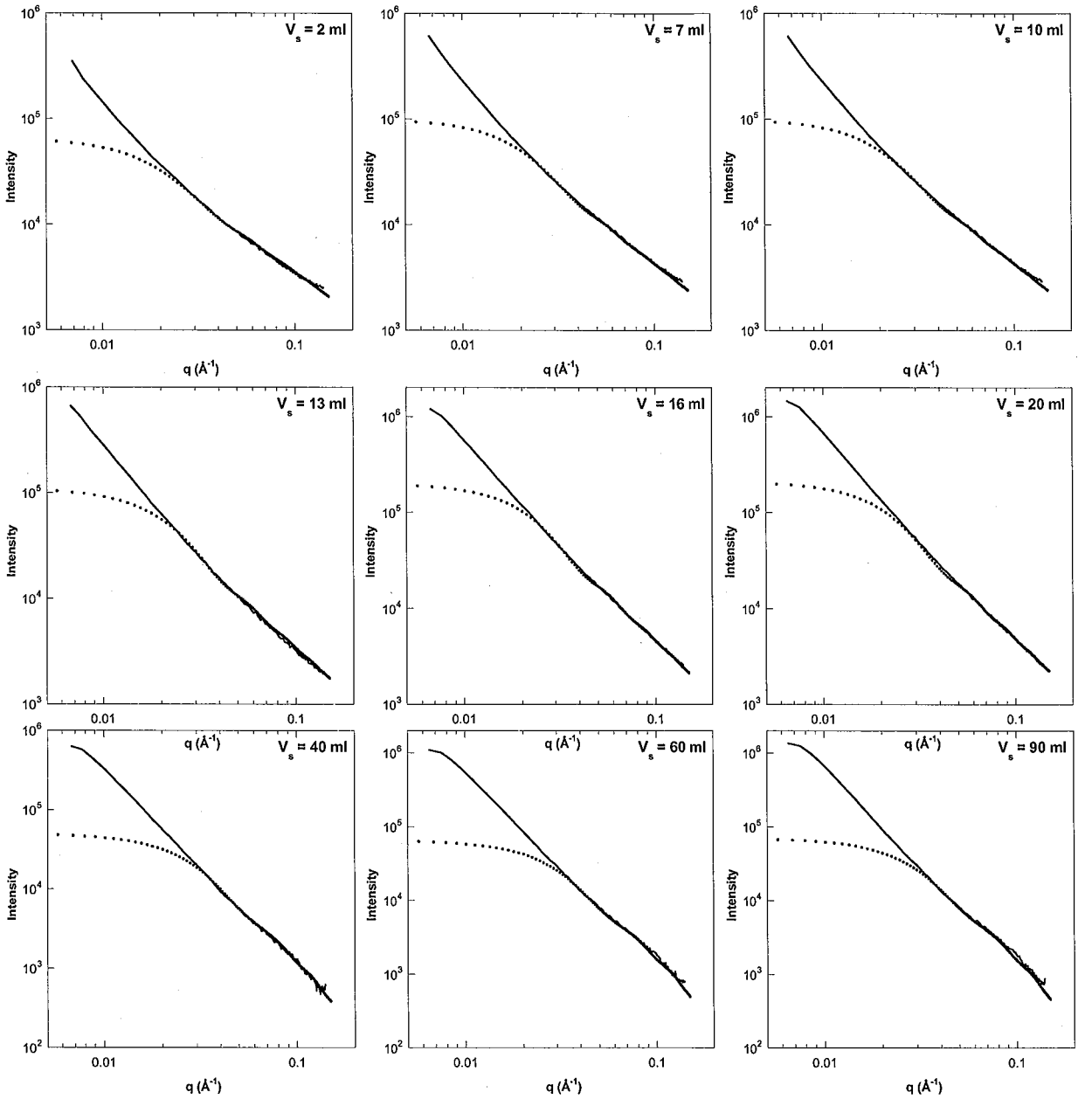


Figure 5. Modelling of experimental SAXS curves for various Vs values, with Ni/Ga = 2. Solid line : experimental curves. Dotted line: calculated curves.

V_s (ml)	Particle type	Radius (Å)	Length / Thickness (Å)	Percentage
1.0	Rod	5	300	50
	Disk	100	8	50
2.0	Rod	5	300	45
	Disk	100	8	55
3.0	Rod	5	300	25
	Disk	100	8	75
5.0	Rod	5	300	35
	Disk	100	8	65
7.0	Rod	5	300	30
	Disk	100	8	70
10.0	Rod	5	300	20
	Disk	100	8	80
13.0	Rod	5	300	15
	Disk	100	8	85
16.0	Rod	5	300	5
	Disk	100	8	95
20.0	Rod	5	300	5
	Disk	100	8	95
25.0	Rod	5	300	3
	Disk	100	8	97
30.0	Disk	75	20	0
	Disk	100	8	100
35.0	Disk	75	20	70
	Disk	100	8	30
40.0	Disk	75	20	70
	Disk	100	8	30
45.0	Disk	75	20	75
	Disk	100	8	25
50.0	Disk	75	20	80
	Disk	100	8	20
60.0	Disk	75	20	80
	Disk	100	8	20
70.0	Disk	75	20	90
	Disk	100	8	10
80.0	Disk	75	20	85
	Disk	100	20	15
90.0	Disk	75	20	70
	Disk	100	20	30

Table 1. Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 2.

V_s (ml)	Particle type	Radius (Å)	Length / Thickness (Å)	Percentage
1.0	Rod	5	300	40
	Disk	100	8	60
2.0	Rod	5	300	55
	Disk	100	8	45
3.0	Rod	5	300	55
	Disk	100	8	45
5.0	Rod	5	300	20
	Disk	100	8	80
7.0	Rod	5	300	10
	Disk	100	8	60
	Disk	50	8	30
10.0	Rod	5	300	10
	Disk	100	8	60
	Disk	50	8	30
13.0	Rod	5	300	10
	Disk	100	8	55
	Disk	50	8	35
16.0	Disk	50	8	25
	Disk	75	30	75
20.0	Disk	50	8	20
	Disk	75	30	80
25.0	Disk	50	8	25
	Disk	75	30	75
30.0	Disk	50	8	20
	Disk	75	30	80
35.0	Disk	50	8	15
	Disk	75	30	85
40.0	Disk	50	8	10
	Disk	75	30	90
45.0	Disk	50	8	10
	Disk	75	30	90
50.0	Disk	50	8	10
	Disk	75	30	90
60.0	Disk	50	8	10
	Disk	75	30	90
70.0	Disk	50	8	10
	Disk	75	30	90
80.0	Disk	50	8	5
	Disk	75	30	90
90.0	Disk	50	8	5
	Disk	75	30	95

Table 2. Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 4.

V_s (ml)	Particle type	Radius (Å)	Length / Thickness (Å)	Percentage
2.0	Rod	5	300	30
	Disk	200	8	70
3.0	Rod	5	300	25
	Disk	200	8	75
5.0	Rod	5	300	11
	Disk	200	8	84
	Disk	50	8	5
7.0	Rod	5	300	7
	Disk	200	8	88
	Disk	50	8	5
10.0	Rod	5	300	3
	Disk	200	8	95
	Disk	75	8	2
13.0	Disk	200	8	95
	Disk	75	8	5
16.0	Disk	200	8	30
	Disk	200	30	70
20.0	Disk	200	8	30
	Disk	200	30	70
25.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
30.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
35.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
40.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
45.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
50.0	Disk	200	8	20
	Disk	200	30	80
60.0	Disk	200	8	15
	Disk	200	30	85
70.0	Disk	200	8	15
	Disk	200	30	85
80.0	Disk	200	8	15
	Disk	200	30	85
90.0	Disk	200	8	10
	Disk	200	30	90

Table 3. Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 6.

In all cases, we decided to use the lowest possible number of scattering models in order to visualize simple evolutions. The maximum number of objects used is then 3. As

shown in Figure 5, satisfactory fits (dashed lines) can be obtained in all cases in the high q region, before the upward divergence due to aggregation of the elementary units. It must be pointed out that, due to aggregation, the accuracy on the longer dimension of the model objects used (diameter for disks and length for rods) is very poor and that the fits obtained with a maximum of three monodisperse species can not be considered as exact solutions and may not fully reproduce the nature of all the particles present in the suspension. Despite these limitations, modelling strongly suggests the simultaneous presence of bidimensional and monodimensional particles in the suspensions for the first values of Vs. With increasing Vs, the monodimensional particles disappear in favour of bidimensional objects, which are the only species present for Vs values $\geq$ 30 ml, 16 ml and 13 ml for Ni/Ga = 2, 4, 6, respectively (Tables 1 to 3). For high Vs values, TEM micrographs (data not shown) reveal the presence of aggregated platelets thus confirming the SAXS results. In contrast, for low Vs values, only an aggregated matrix, with no distinguishable structure is observed.

The raw EXAFS spectra recorded on the centrifuged colloids at the Ni and Ga K-edge are presented in Figures 6 to 8 for Ni/Ga=2, 4, and 6, respectively. Spectra corresponding to the supernatants are not shown as for all samples they do not contain any detectable gallium species whereas monomeric nickel is systematically detected in higher concentration for increasing Ni/Ga ratios.

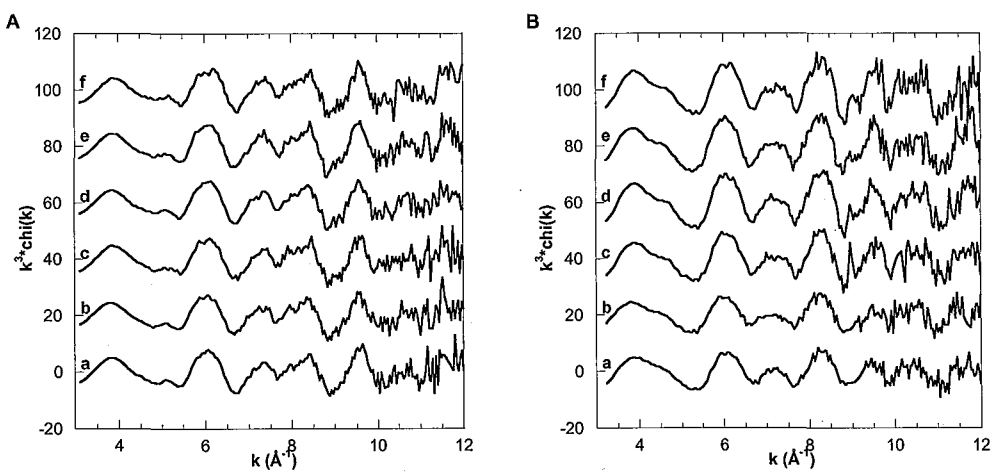


Figure 6. Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 2.0 ml, **b:** Vs = 3.0 ml, **c:** Vs = 7.0 ml, **d:** Vs = 10.0 ml, **e:** Vs = 16.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.

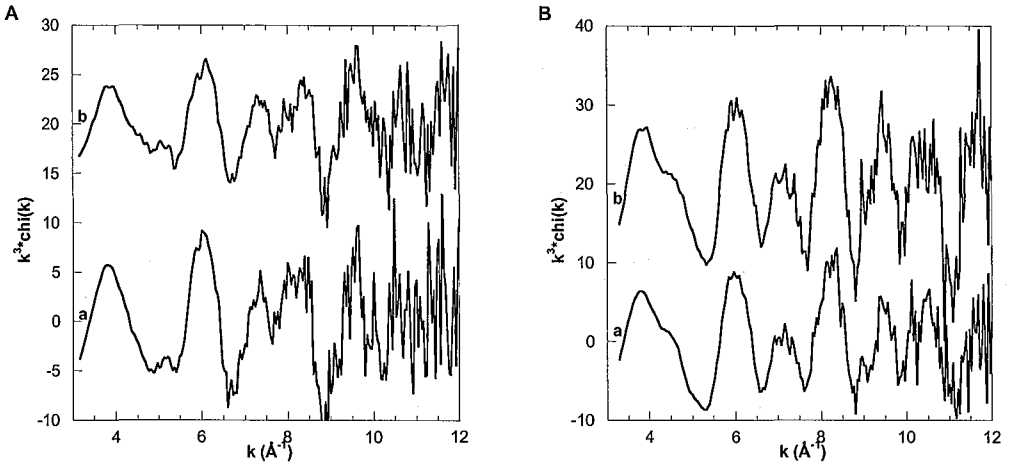


Figure 7. Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 4) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.

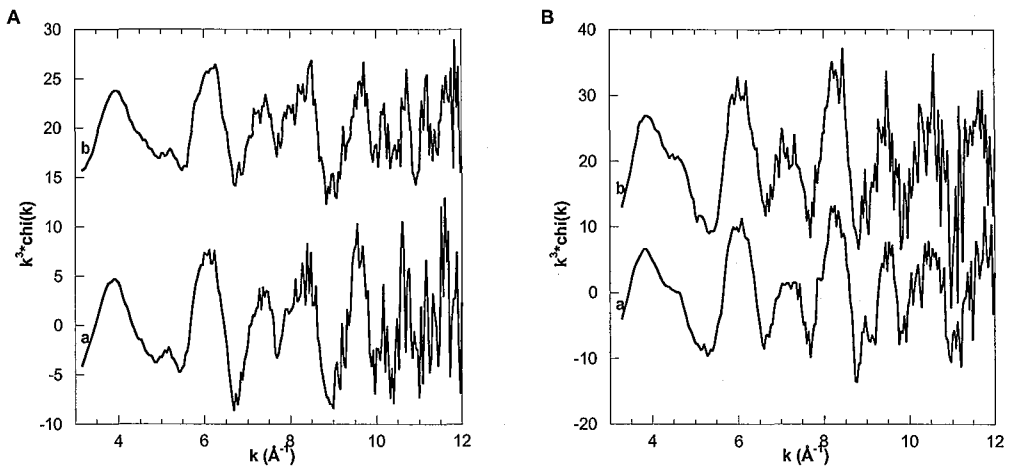


Figure 8. Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 6) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.

As shown in Figures 6 to 8, the absorption spectra of the centrifuged samples are rather noisy, due to the low concentration of absorbing elements in the suspensions. Such an effect is even more marked at the Ga K-edge for high Ni/Ga ratios (Figure 7B and 8B). The absorption spectra do not exhibit any obvious evolution with increasing Vs values but display some features that were already observed for NiGa hydrolysis[2]. At Ni K-edge (Figure 6A, 7A, 8A), there is a peak around k = 5.1 $Å^{-1}$, a doublet located between k = 7 $Å^{-1}$ and k = 9 $Å^{-1}$ and a single peak around k = 9.8 $Å^{-1}$. For higher k values, it is very difficult to identify and locate any other structure. At the Ga K-edge (Figure 6B, 7B, 8B), the general pattern exhibits, for all Ni/Ga ratios, a peak around k = 3.8 $Å^{-1}$ a shoulder around k = 4.7 $Å^{-1}$, three major peaks at k = 6 $Å^{-1}$, k = 7.4 $Å^{-1}$ and k = 8.2 $Å^{-1}$. For higher k values, oscillations are distinguishable, but, as for Ni K-edge, are very difficult to locate accurately.

The pseudo-radial distribution functions (RDFs) calculated from Ni K-edge absorption spectra (Figure 9A, 10A, 11A) and Ga K-edge absorption spectra (Figure 9B, 10B, 11B), are rather noisy, as a consequence of the low concentrations in the suspensions. However, there are clearly visible structures which can be related to the RDFs already observed when studying the hydrolytic behavior of NiGa solutions.[2]

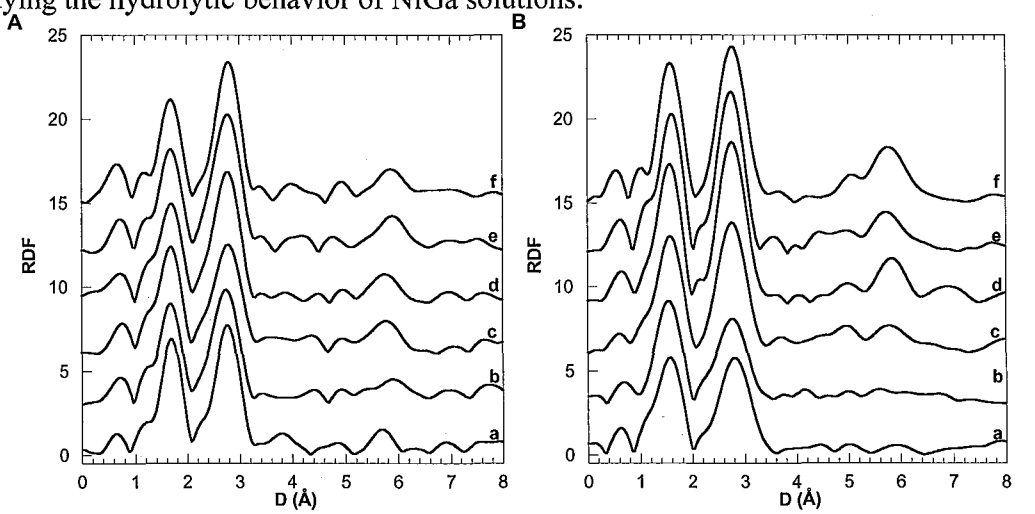


Figure 9. Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution at various salt solution volumes Vs:

A: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 2.0 ml, **b:** Vs = 3.0 ml, **c:** Vs = 7.0 ml, **d:** Vs = 10.0 ml, **e:** Vs = 16.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.

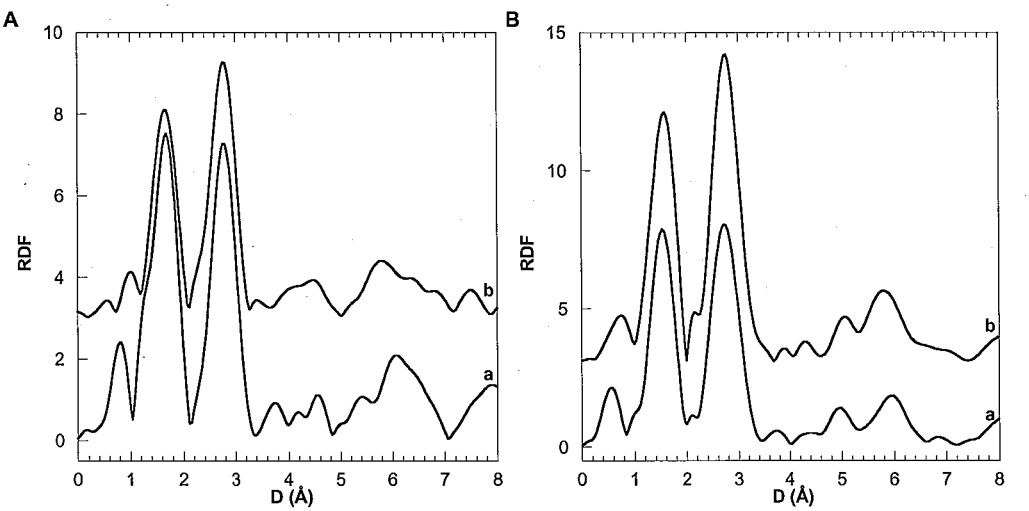


Figure 10. Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 4) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **b:** Vs = 60.0 ml.

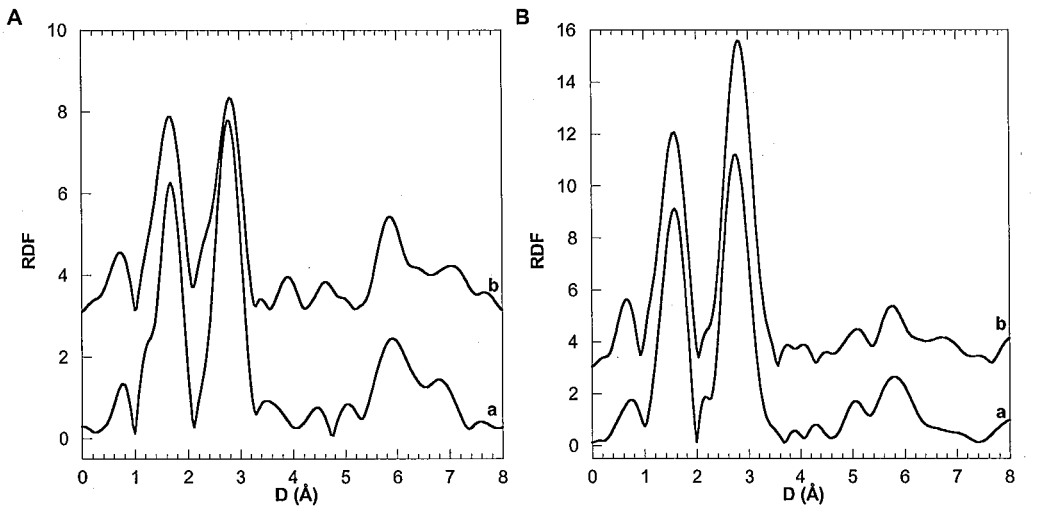


Figure 11. Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 6) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **b:** Vs = 60.0 ml.

The pseudo-RDFs calculated from Ni K-edge spectra show a peak around 1.7 Å, corresponding to the six oxygen atoms of the first coordination shell surrounding the central

nickel cation. A second peak around 2.8 Å corresponds to the second coordination shell, constituted by the first metallic neighbors around the central nickel cations. A third peak is visible around 5.8 Å (except for spectrum a in Figure 9A), which was previously attributed to backscaterring phenomena of metallic cations in a layered structure.[13] This latter peak indicates the formation of platelets in the suspensions.

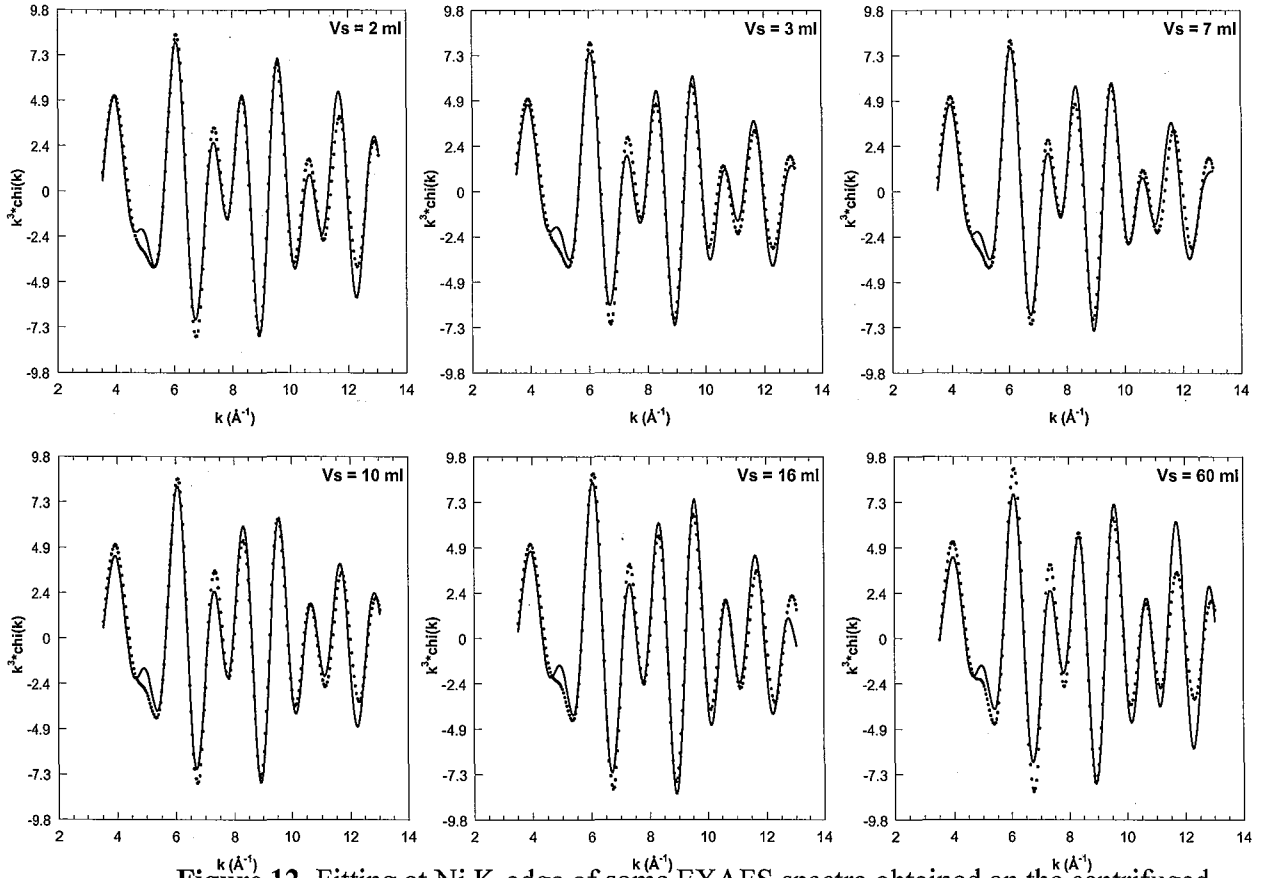


Figure 12. Fitting at Ni K-edge of some EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

The RDFs calculated for spectra recorded at Ga K-edge show a similar pattern at short distances, that is a peak around 1.7 Å corresponding to the six oxygen atoms of the first coordination shell, a peak around 2.8 Å corresponding to the cations of the second coordination shell. At higher distances, the RDFs calculated for Ni/Ga = 2 and low values of

Vs, show a peak around 5.8 Å. This peak is not clearly visible for Ni/Ga = 2 at low Vs values. For the other Ni/Ga ratios, this peak is visible for Vs = 3 ml, but the signal is still noisy.

To better understand the patterns observed on the experimental data, the spectra were fitted at both metal edges. Figures 12 and 13 display for Ni/Ga = 2, some comparisons between filtered experimental spectra (back Fourier transform of the RDFs in the range 1.0-3.4 Å) and theoretical spectra, at Ni K-edge and Ga K-edge respectively, whereas Tables 4, 5 and 6 present the fitting parameters obtained for Ni/Ga = 2, Ni/Ga = 4 and Ni/Ga = 6, respectively. It must be pointed out that in comparison with the fits obtained in the two first papers of this series, the fits obtained here are of a slightly poorer quality but can still be considered as convincing.

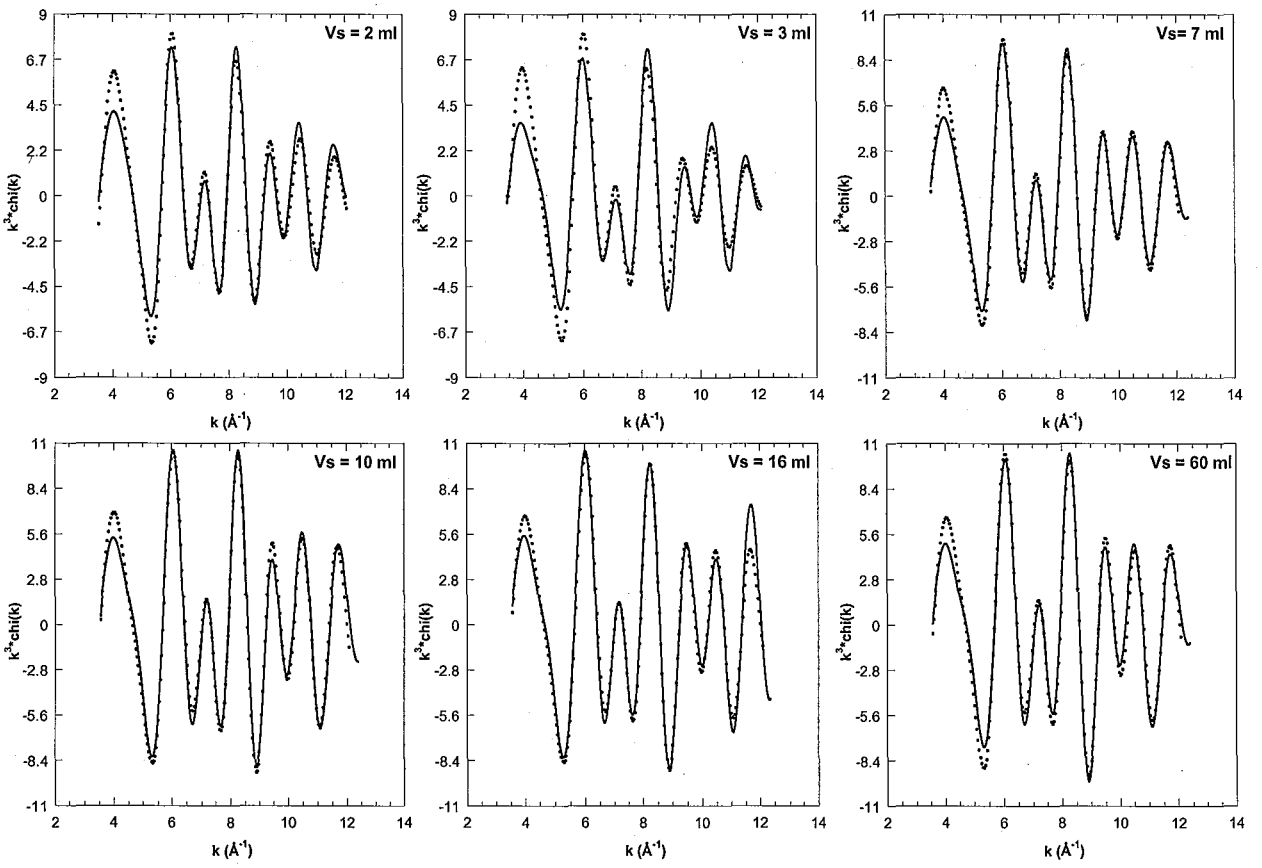


Figure 13. Fitting at the Ga K-edge of some EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

Ni K-edge								
V_s (ml)	Spectra	N1[a]	σ1[b]	r1[c]	N2[a]	σ2[b]	r2[c]	Q[d]
2.0	a	6.0	0.07	2.06	4.2	0.07	3.10	0.0375
3.0	b	6.0	0.08	2.06	4.4	0.08	3.10	0.0439
7.0	c	6.0	0.08	2.06	4.4	0.08	3.10	0.0413
10.0	d	6.0	0.08	2.06	5.0	0.08	3.09	0.0372
16.0	e	6.0	0.08	2.06	5.4	0.08	3.10	0.0393
60.0	f	6.0	0.08	2.06	6.0	0.08	3.10	0.0701
Ga K-edge								
V_s (ml)	Spectra	N1[a]	*σ1[b]*	*r1[c]*	N2[a]	*σ2[b]*	*r2[c]*	*Q[d]*
2.0	g	6.0	0.10	1.97	5.8	0.10	3.09	0.0487
3.0	h	6.0	0.10	1.97	6.0	0.10	3.10	0.1113
7.0	i	6.0	0.09	1.97	6.0	0.09	3.07	0.0214
10.0	j	6.0	0.08	1.97	6.0	0.08	3.07	0.0232
16.0	k	6.0	0.08	1.98	6.0	0.08	3.07	0.0454
60.0	l	6.0	0.08	1.98	6.0	0.08	3.06	0.0237

Table 4. Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 2) at various Vs values.[a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_i is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

For gallium (Tables 4 to 6), the number of first metallic neighbors (nickel or gallium) located around 3.06 Å, is very close to 6 for all Vs values. The gallium cations therefore appear to be fully involved in a LDH phase from the very beginning of the synthesis. In that context, the previously observed formation of NiGa LDH from the dissolution of preformed GaOOH precursors[2] appears logical. Indeed, as soon as the precipitation pH of a Ni-Ga LDH is reached, all the gallium atoms in equilibrium with the solid precursors will be involved in a

solid phase, which will displace the equilibrium and induce further dissolution of the Ga-rich solid.

Ni K-edge								
V_s *(ml)*	Spectra	N1[a]	$\sigma 1^b$	$r1^c$	N2[a]	$\sigma 2^b$	$R2^c$	Q^d
3.0	A	6.0	0.07	2.06	4.7	0.08	3.10	0.0215
60.0	B	6.0	0.09	2.06	6.0	0.10	3.09	0.0958
Ga K-edge								
V_s *(ml)*	Spectra	N1[a]	$\sigma 1^b$	$r1^c$	N2[a]	$\sigma 2^b$	$r2^c$	Q^d
3.0	a	6.0	0.08	1.97	6.0	0.09	3.07	0.0593
60.0	b	6.0	0.08	1.97	6.0	0.07	3.08	0.0470

Table 5. Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 4) at various Vs values. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_i is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

Ni K-edge								
V_s *(ml)*	Spetcra	N1[a]	$\sigma 1^b$	$r1^c$	N2[a]	$\sigma 2^b$	$r2^c$	Q^d
3.0	a	6.0	0.08	2.06	4.4	0.07	3.09	0.0268
60.0	b	6.0	0.09	2.06	6.0	0.10	3.10	0.0973
Ga K-edge								
V_s *(ml)*	Spetcra	N1[a]	$\sigma 1^b$	$r1^c$	N2[a]	$\sigma 2^b$	$r2^c$	Q^d
3.0	a	6.0	0.08	1.98	6.0	0.07	3.08	0.0397
60.0	b	6.0	0.08	1.97	6.0	0.07	3.086	0.0338

Table 6. Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 6) at various Vs values.[a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_i is the Debye-Waller factor (Å) for

subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

In the case of nickel (Tables 4 to 6), the number of metallic neighbors in the second coordination shell is significantly lower than 6 for low Vs values (e.g. 4.2 for Ni/Ga = 2 and Vs = 2 ml, or 4.7 for Ni/Ga = 2 and Vs = 3 ml) and is equal to 6 for high Vs values independently of the Ni/Ga ratio. Such a discrepancy between EXAFS results at the Ga K-edge and Ni K-edge could be fully explained by considering the presence of a secondary nickel phase besides the LDH compounds in the investigated colloids. On the basis of SAXS fitting results and taking into account the evidenced formation of fibers in the early stages of Ni hydrolysis[1], it could be proposed that for low added volumes of metal salts, some of the nickel cations undergo a slight hydrolysis resulting in the formation of fibers. Indeed, for very low Vs values, if all nickel cations are not precipitated in the LDH phase, the remaining concentration in nickel can be low enough to provide actual [OH]/[Ni] ratios compatible with the formation of fibrous species. When the added volume increases, the residual concentration in Ni^{2+} cations also increases which decreases the [OH]/[Ni] ratio and the nickel cations then do not undergo hydrolysis and remain in suspension as monomeric species. Assuming that the Ni/Ga system behaves in the same way as the Ni/Al system, as the content in nickel not involved in the Ni-Ga LDH phase increases with increasing Ni/Ga ratios (Figure 1), the range of Vs for which fibers are detected should be reduced for samples Ni/Ga = 4 and Ni/Ga =6 by comparison with the samples for Ni/Ga =2. Results displayed in tables 1 to 3 seem to support such an assumption as fibers are detected for Vs < 30, 16 and 13 ml, for Ni/Ga = 2, 4 and 6, respectively. By extrapolating the data displayed in Figure 1 to the Ni/Ga system, it is then possible by considering that all gallium atoms are incorporated in the solid, to recalculate for each Ni/Ga ratio the amount of nickel included in the LDH phase. As the added volumes in

the solution are constantly monitored, it is then easy to estimate the concentration of nickel not precipitated as LDH in the suspension for each sample. The concentration thus obtained increases with Vs and the concentration corresponding to the disappearance of fibers can be estimated for each Ni/Ga ratio. The values thus obtained are 7 10^{-3}, 8 10^{-3} and 9 10^{-3} mol.l^{-1} for ratios Ni/Ga = 2, 4 and 6, respectively. Considering the various approximations made in such a calculation, the constancy in the values thus obtained appears rather satisfactory and suggests that nickel polycationic fibers are formed as long as the effective hydrolysis ratio R= [OH]/[Ni] remains above a certain value. One unsolved question in such a scheme relates to the way through which fibers of hydrolyzed nickel "disappear" from the suspension. Either, it is simply a dilution effect and the proportion of fibers becomes negligible compared to the proportion of platelets, or for increasing Vs, those fibers start being redissolved with increasing Ni concentration, i.e., decreasing [OH/Ni] hydrolysis ratio. In the case of the Ni/Ga = 2 system, we would tend to favor the second hypothesis as the reduction in the proportion of fibers is rather strong for Vs > 13ml, i.e. in the range where a slight overconsumption of base is observed (Figure 2).

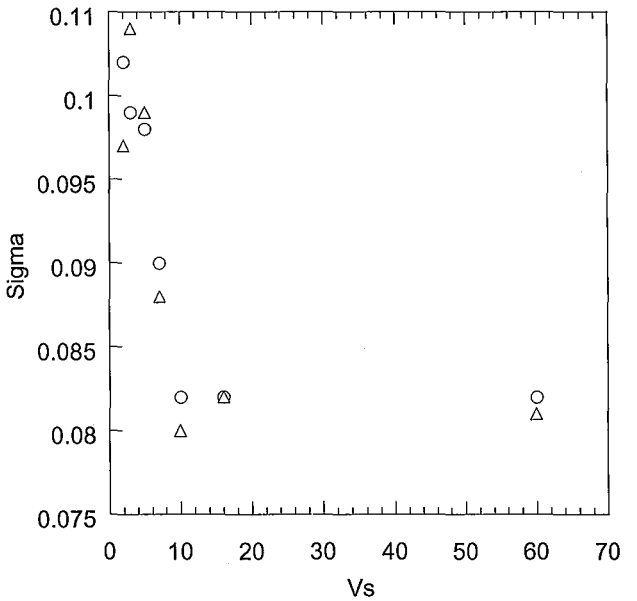


Figure 14. Evolution of the Debye-Waller factor at Ga K-edge as a function of Vs for Ni/Ga = 2. Circle: Ga-O shell ; Triangle : Ga-metal shell.

Further structural information can be obtained from the analysis of the Debye-Waller factors deduced from the fitting procedure. Figure 14 displays, in the case of Ni/Ga = 2, the evolution of σ with Vs for both the Ga-O and Ga-metal shells.

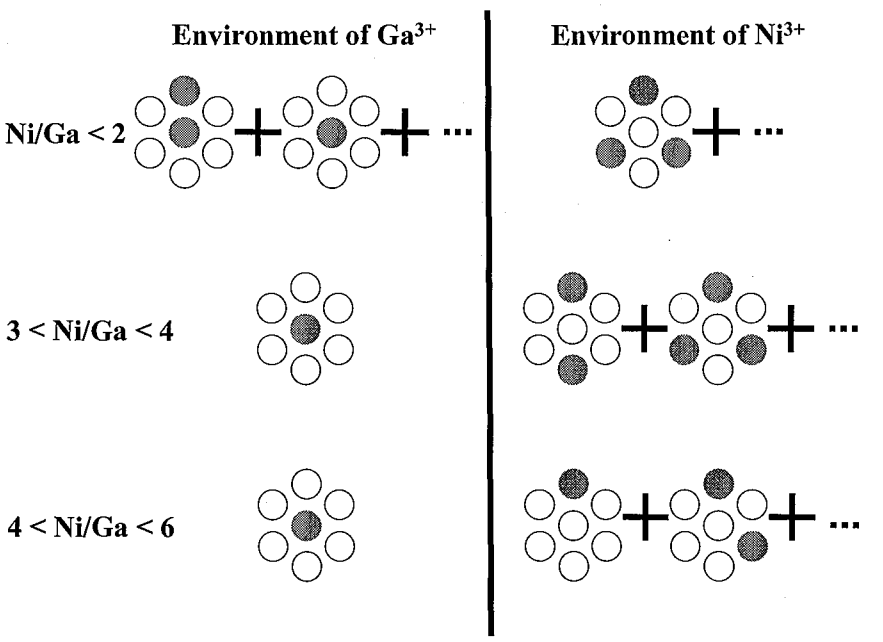


Figure 15. Schematic distribution of divalent and trivalent metals in LDH sheets for various Ni/Ga ratios. Grey circles : trivalent metal ; Open circles : divalent metal.

It clearly appears that for low Vs values, in the range where significant amounts of fibers are observed, the environment of gallium atoms is more disordered. This suggests that the solids formed at the very beginning of the synthesis could be richer in gallium than the solids obtained for higher Vs values. Indeed, higher gallium contents result in a less symmetrical environment for gallium atoms with a mixture of Ni and Ga neighbors (Figure 15)

Such an effect is particularly pronounced for very low Vs values, which could explain why long range order is not observed at the gallium edge with no clear peak around 5.8 Å.

Figure 16 displays for a constant added volume of 60ml, the evolution of σ as a function of the solution Ni/Ga ratio at both the Ga and Ni edges.

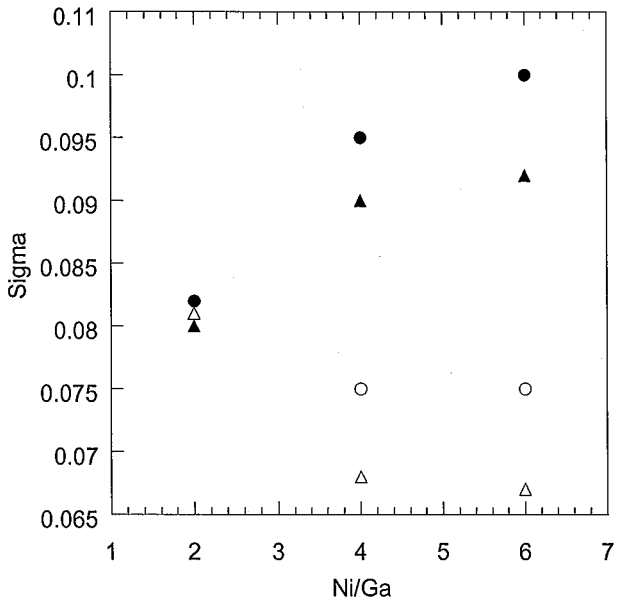


Figure 16. Evolution of Debye-Waller factor at Ni K-edge (dark symbols) and Ga K-edge (open symbols) as a function of Ni/Ga for Vs = 60 ml. Circle: metal-oxygen shell ; Triangle : metal-metal shell.

It appears that the evolution is reverse for both metals, higher Ni/Ga leading to more ordered environments for Ga and less ordered environments for Ni. This can be explained by considering the repartition of metallic neighbors around the central absorbing atom (Figure 15), assuming short range cationic order[14]. In the case of Ga, as soon as the Ni/Ga ratio in the solid is ≥ 2 (Figure 15-middle and 15-bottom), the environment of Ga atoms will consist of 6 Ni neighbors resulting in a more ordered structure (lower σ values, Figure 15-middle and 15-bottom). In contrast, for Ni atoms, a symmetrical environment with 3 Ni atoms and 3 Ga atoms is the most probable for low Ni/Ga ratios (Figure 15-top), whereas more varied arrangements can occur simultaneously for higher Ni/Ga ratios (Figure 15-middle and 15-bottom) resulting in higher values of σ.

The results gathered in the present study reveal that the constant pH precipitation procedure, though very simple in its principle, involves rather complex formation mechanisms especially at the beginning of the synthesis. Obviously, the reaction pathways involved strongly depend on the initial conditions chosen (pH, initial buffering volume, initial concentrations...) that can then lead to slightly different final products. This could explain the variability in compositions often encountered in the literature. Furthermore, in view of the numerous processes occurring simultaneously upon synthesis, one could propose that particles with slightly different composition could be produced in one synthetic batch, a point that should be investigated using local chemical analyses procedures. In any case, the detailed study provided in this series of papers can certainly provide useful information for tailoring the synthesis conditions of LDH materials depending on the application for which they are dedicated.

References

(1) Defontaine, G.; Michot, L.J.; Bihannic, I.; Ghanbaja, J.; Briois, V.; *Langmuir* **2003**. *19*. 10588-10600.

(2) Defontaine, G.; Michot, L.J.; Bihannic, I.; Ghanbaja, J.; Briois, V.; *Langmuir*.

(3) Michot, L.J.; Montargès-Pelletier, E.; Lartiges, B.S.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Briois, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. *122*. 6048-6056.

(4) Pokrovski, G.S.; Schott, J.; Hazemann, J.L.; Farges, F.; Pokrovski, O.S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**. *66*. 4203-4222.

(5) Yun, S.K.; Pinnavaia, T.J.; *Chem. Mater.* **1995**. *7*. 348-354.

(6) Miyata, S.; *Clays and Clay Min.* **1975**. *23*. 369-375.

(7) del Arco, M.; Galiano, M. V. G.; Rives, V.; Trujillano, R.; Malet, P.; *Inorg. Chem.* **1996**. *35*. 6362-6372.

(8) Lopez-Salinas, E.; Garcia-Sanchez, M.; Montoya, J. A.; Acosta, D. R.; Abasolo, J. A.; Schifter, I.; *Langmuir* **1997**. *13*. 4748-4753.

(9) Pisson, J.; Taviot-Gueho, C.; Israeli, Y.; Leroux, F.; Munsch, P.; Itie, J.-P.; Briois, V.; Morel-Desrosiers, N.; Besse, J.-P.; *J. Phys. Chem. B.* **2003**. *107*. 9243-9248.

(10) Kannan, S.; Kishore, D.; Hadjiivanov, K.; Knozinger, H.; *Langmuir.* **2003**. *19*. 5742-5747.

(11) Glatter. O. in *Small Angle X-ray Scattering.* Glatter. O.; Kratky. O. Eds. Academic Press. London **1982** pp 119-196.

(12) Roussel, H.; Cationic Order in Layered Double Hydroxide and Study of the Formation of [Zn-Cr-Cl] Phase.[Ordre cationnique dans les hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl].] PhD Thesis, Université Blaise Pascal. **1999**.

(13) Roussel. H.; Briois. V.; Elkaim. E.; de Roy. A.; Besse. J.-P.; *J. Phys. Chem.* **2000**. *104*; 5915-5923.

(14) Hofmeister W., Platen H.V.; *Cryst. Rew.*, **1992**, *3*, 3-29.

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE L'HYDRATATION DES TAKOVITES.

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE L'HYDRATATION DES TAKOVITES

A) Contexte

A.1) Généralités à propos de l'interface eau/solide

La structure et la dynamique de l'eau confinée et de l'eau vicinale sont d'une importance cruciale dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. On peut citer par exemple les problèmes de corrosion (Thiel 1987), la chimie des aérosols (Raussel-Collom 1987, Yoshitake 2000) ou encore l'influence de moléculesd'eau en surface pour toutes les expériences d'adsorption à l'interface solide-liquide. Pour cette raison, de très nombreuses études expérimentales et de simulations s'intéressent à la structuration de l'eau aux interfaces (Michot 2002). Les propriétés de l'eau vicinale et de l'eau confinée peuvent être très différentes de celles de l'eau liquide. Dans le cas des systèmes minéraux on a pu montrer que l'influence de la surface sur la structure de l'eau ne semblait pas se propager au delà de quatre couches moléculaires.

Plusieurs systèmes modèle ont été proposés pour étudier de façon précise l'eau vicinale et l'eau confinée. Parmi ceux-ci, les systèmes lamellaires gonflants constitués de feuillets chargés compensés par des ions interfoliaires sont particulièrement intéressants. En effet, outre leur importance industrielle et environnementale, ils permettent d'explorer différentes gammes de charge et de composition pour étudier la structuration bidimensionnelle des molécules d'eau.

En raison de leur présence ubiquiste dans les environnemnts de sub-surface, et de leurs nombreuses utilisations, les minéraux les plus étudiés sont les argiles de type smectite. De très nombreuses publications sont donc consacrées à l'état de l'eau dans les argiles gonflantes. On a ainsi pu montrer que la nature du cation compensateur joue un rôle prépondérant dans la structuration de l'eau interfoliaire et dans les phénomènes de gonflements associés (e.g. :

Cases 1992, 1997 Bérend 1995). Les autres paramètres qui jouent un rôle sont la localisation de la charge dans le feuillet (ocatèdrique ou tétraédrique) et la quantité de charge.

Toutefois, comme cela a été dit dans l'introduction générale, les argiles naturelles posent un certain nombre de problèmes pour une étude systématique du comportement des molécules d'eau en fonction de leurs paramètres physico-chimiques. Depuis quelques années, nous nous intéressons donc à des systèmes synthétiques dont les paramètres peuvent être ajustables (argiles synthétiques, silices lamellaires). Dans ce cadre, les hydroxydes lamellaires doubles, représentent une famille de minéraux tout à fait pertinente et permettent notamment d'étudier la manière dont les anions structurent les molécules d'eau, les cations ayant été largement étudiés auparavant (Ohtaki 1992).

A.2) L'eau dans les hydroxydes lamellaires doubles

Les hydroxydes lamellaires doubles sont utilisés dans de nombreux domaines d'application, mais en particulier en catalyse. Dans ce dernier cas, ils sont utilisés en général comme précurseurs de composés à haute réactivité (Cavani 1991) : les HDL sont calcinés à haute température pour donner des oxydes mixtes de métaux di- et trivalents. De ce point de vue, l'eau adsorbée sur ces minéraux n'est considérée que comme un élément mobile qui n'a que peu d'importance pour l'objectif à atteindre. De notre côté, l'objectif est d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension du comportement de l'eau dans les milieux lamellaires en utilisant un composé modèle bien défini.

Si les argiles et les autres silicates lamellaires ont été largement étudiés du point de vue de leur hydratation, beaucoup moins d'attention a été portée sur les HDL. Les études publiées portent souvent sur l'orientation et la répartition des anions dans l'espace interfoliaire, mais même dans ces cas-là, les molécules d'eau ne sont pas toujours prises en compte.

Néanmoins, les auteurs s'accordent sur la présence dans les phases HDL de deux types d'eau : un eau « intrinsèque », intercalée entre les feuillets de la structure, et une eau « extrinsèque » adsorbée sur les surfaces externes des HDL (de Roy 1992, Yun 1995). Ces deux types d'eau ont été identifiés à partir de mesures de thermogravimétrie, dans lesquelles une pemière zone de perte de masse entre la température ambiante et 110°C est généralement attribuée au départ de l'eau adsorbée entre les particules de HDL et une deuxième zone de perte de masse entre 110°C ambiante et 250°C attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées dans les espaces interfoliaires et sur les surfaces externes des feuillets. Au delà de 250°C, il est admis que la perte de masse n'est dûe qu'à la déshydroxylation des feuillets brucitiques. Ces valeurs sont valables pour à peu près tous les types de phases HDL.

Toutefois, l'hydratation ne joue pas de la même façon suivant la nature chimique et la charge des HDL. Certaines espèces vont montrer des changements structuraux significatifs au fur et à mesure de leur hydratation, d'autres très peu, tout en adsorbant des quantités d'eau importante d'eau, et enfin certaines espèces ne vont pas du tout gonfler et ne prendre que très peu d'eau (Hou 2003). Dans le cas desHDL gonflantes, il est généralement admis que les premières molécules d'eau vont remplir l'espace interfoliaire avant de provoquer le gonflement. En général, les HDL qui ne gonflent pas ont un anion interfoliaire de petite taille (OH,F par exemple) ou sont de forme plate (e.=g. CO_3^{2-},NO_3^-), mais de toute façon présentent de très fortes interactions entre anions et feuillets.

A.3) Présentation de l'étude

Pour étudier les phénomènes d'hydratation des minéraux lamellaires, plusieurs techniques seront combinées, la plupart en faisant varier la pression relative de vapeur d'eau dans l'environnement immédiat des échantillons de takovites. Les spectroscopies vibrationelles nous donneront des informations sur les populations de molécules d'eau et sur

le comportement de l'anion compensateur en fonction de la pression relative. Les mesures en diffraction des neutrons et des rayons X nous informeront sur les changements structuraux liés à l'hydratation du système étudié, les takovites 2SO4, 4SO4 et 2Cl.

Le choix des takovites SO4 a été fait en tenant compte de la capacité de ces espèces à gonfler (Brindley 1979, Bish 1980, Constantino 1995, Hou 2003), et sur la présence de groupements sulfate qui présentent des bandes bien caractéristiques en spectroscopies vibrationnelles. L'influence de la charge sera abordée en comparant les échantillons 2SO4 et 4SO4, tandis que le rôle de l'anion sera abordé avec la takovite 2Cl.

B) Matériaux et Méthodes

Les takovites étudiées ont été synthétisées en utilisant la méthode par coprécipitation, décrite dans la première partie, au paragraphe B.1.2). Le remplacement de l'anion chlorure par le sulfate a été effectué en dispersant une première fois la suspension lavée dans une solution molaire de Na_2SO_4 (Aldrich Chemicals, 99%+, ACS reagent) pendant une nuit. Cette suspension a été ensuite lavée par centrifugation puis à nouveau dispersée dans une solution molaire de Na_2SO_4 et lavée à nouveau soigneusement à "l'eau ultrapure".

La démarche utilisée combine trois types de mesures : i) quantitative et énergétique, ii) structurales et iii) moléculaires.

B.1) Mesures quantitatives et énergétiques

Les phénomènes énergétiques liés à l'hydratation des phases HDL et la quantité d'eau impliquée dans ces phénomènes seront abordés par gravimétrie d'adsorption d'eau, tandis que la mesure de la surface spécifique à l'azote permet de mieux apréhender l'importance de la

surface de l'échantillon accessible par les molécules d'eau (calculée par le traitement BET des isothermes d'adsorption d'eau).

B.1.1) Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisée sur un adsorbomètre point par point conçu et réalisé au LEM-GRESD. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-6} mbar. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10 mbar et 0-1000 mbar Edwards. La mesure de la pression de vapeur saturante, à la température de l'expérience, est effectuée par un capteur 0-1000 mbar Edwards indépendant, relié à une ampoule contenant de l'azote à saturation. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99.995%) fourni par Airliquide. Les takovites ont été dégazées à 100°C pendant 18 heures sous un vide résiduel d'environ 10^{-4} mbar.

B.1.2) Gravimétrie d'adsorption d'eau

Pour étudier les mécanismes d'hydratation des feuillets de phases HDL, on utilise la gravimétrie d'adsorption d'eau (GAETAN). Cette méthode (Poirier 1987, Villiéras 1997) consiste à mesurer en continu la prise de masse d'un échantillon préalablement dégazé et maintenu sous vide lorsque il est en contact avec de la vapeur d'eau. Le montage utilisé a été développé au LEM ; il est schématisé sur la figure XX.

Les takovites ont été dégazées 18 heures à 100°C sous un vide résiduel de 10^{-4} mbar. Les tubes de verre autour des échantillons sont plongés dans un bain thermostaté à 30 °C, tandis que le reste de l'enceinte de l'appareil est lui thermostaté à 45°C, ce qui permet d'être sûr que la vapeur d'eau ira condenser sur l'échantillon, qui est le point froid du dispositif.

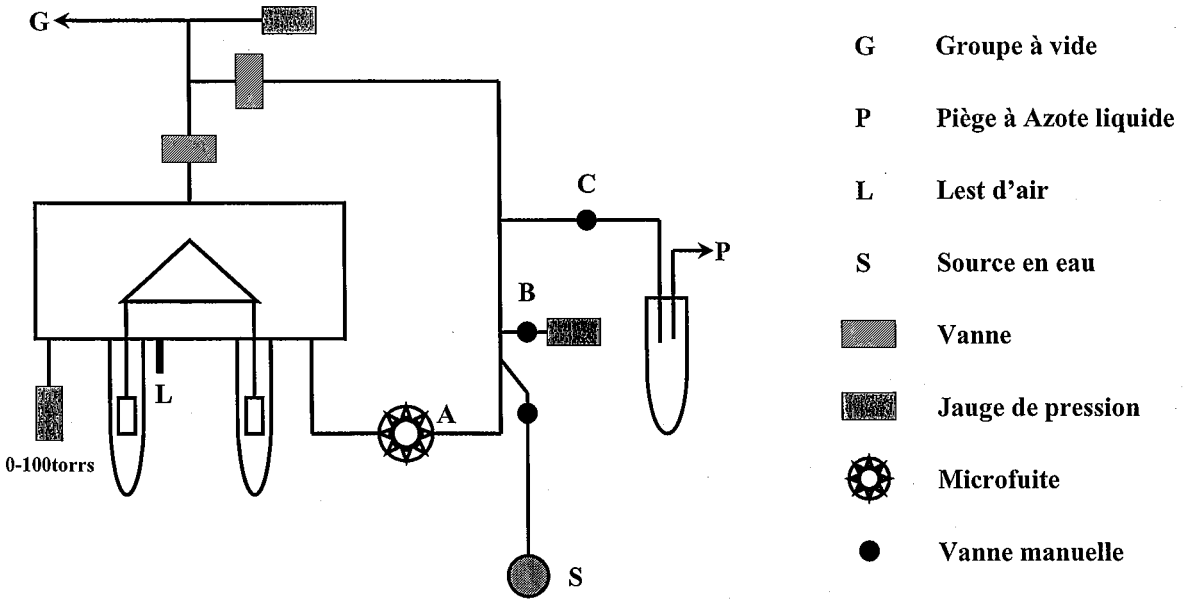


Figure 1 : Schéma du montage de gravimétrie d'adsorption d'eau.

Une « microfuite » permet de moduler la quantité d'eau qui arrive sur l'échantillon, et donc d'effectuer cette mesure dans des conditions de quasi-équilibre. La pesée est effectuée par une microbalance (sensible à des variations de masse de l'ordre du microgramme). Les isothermes ont été tracées en faisant varier la charge du feuillet et la nature de l'anion compensateur, la pression relative allant de 0 à 1, c'est à dire jusqu'à saturation.

B.1.3) Calcul de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

La théorie BET (pour Brunauer, Emmett et Teller), qui permet de calculer la surface spécifique avec plusieurs sondes gazeuses (N_2, eau...) date de 1938. Cette méthode est basée sur deux hypothèses : tous les sites d'adsorption sont de même type, et il n'ya pas d'interaction latérales entre les molécules sondes. Les molécules adsorbées sont en plus assimilées à des site d'adsorption potentiels pour les molécules suivantes, ce qui permet d'envisager l'existence de plusieurs couches de gaz adsorbées.

L'équation BET sous sa forme non linéaire, qui permet de calculer la surface spécifique en fonction de la pression de gaz, s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

avec V(cm^3/g) le volume de gaz adsorbé à P/P_0, Vm(cm^3/g) le volume de gaz nécéssaire pour former une monocouche de molécules à la surface du matériau, et C une constante liée à l'énergie d'adsoprtion de la prmière couche E_1, à l'énergie de liquéfaction du gaz E_L, à la température T de l'adsorption et à la constante des gaz R :

$$C=\exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$$

A partir des isothermes d'adsorption, et en connaissant le volume de gaz introduit dans le système,on peut remonter aux valeurs de C et V_m. Pour cela on trace la Transformée BET $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ en fonction de la pression relative P/P_0. A partir des paramètres de la droite de régression déterminée au début de l'isotherme d'adsorption, c'est à dire pour $0.05 < P/P_0 < 0.35$, on peut calculer C et V_m avec $\frac{C-1}{V_mC}=a$ et $\frac{1}{V_mC}=b$. Connaissant l'encombement de la molécule sonde, la valeur de Vmpermet de calculer la surface spécifique du matériau étudié.

Les modifications structurales liées aux phénomènes d'hydratation seront étudiées par diffraction des rayons X sous pression de vapeur d'eau contrôlée et par diffraction de neutrons sous pression de vapeur d'eau contrôlée, cette dernière méthode donnant en plus des informations sur la structure de l'eau adsorbée sur les hydrotalcites.

B.2) Mesures des modifications structurales liées à l'hydratation des takovites

B.2.1) Diffraction des rayons X (DRX) sous pression de vapeur d'eau contrôlée

L'objectif de ces analyses est de mesurer l'évolution de la distance interfoliaire des phases HDL en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. Le montage utilisé est composé d'une chambre de mesure reliée d'une part à un groupe de pompage pour le dégazage de l'échantillon, et d'autre part à une source en eau. La source en eau est plongée dans un thermocryostat rempli de liquide de refroidissement permettant de descendre la température de la source jusqu'à –30°C. La chambre est munie de fenêtres en aluminium qui laissent

passer le faisceau de rayons X. Le comptage est assuré par un detecteur courbe INEL, ce qui permet d'enregistrer en une seule fois les diffractogrammes sur une plage de 0 à 70° 2θ. Tout comme dans le cas de la gravimétrie d'adsorption, on s'assure que l'échantillon soit le point froid du système en chauffant le reste du dispositif. La source de rayons X est une anode au cobalt (rayonnement de longueur d'onde λ=1.789 Å)

Dans le cas des takovites, l'échantillon est maintenu à 30°C. Les pressions relatives étudiées varient de 0 à 0.98, en adsorption et en désorption. L'échantillon à analyser se présente sous forme d'un dépôt sur lame de verre. Le dépôt est préparé à partir d'une suspension de takovite ayant subi un traitement hydrothermal en autoclave pendant 7 jours à 140°C, afin d'obtenir un échantillon le mieux cristallisé possible. Il faut noter que l'utilisation du détecteur courbe impose d'insérer dans le dépôt une substance minérale non-gonflante pour pouvoir établir une calibration des position des pics de diffraction. Dans notre cas, nous avons choisi la boehmite (AlOOH), dont les pics de diffraction ne recouvrent pas ceux des takovites analysées. La calibration des positions des pics est basée sur les pics à 6.11 Å et 3.164 Å de la boehmite.

B.2.1) Diffraction des neutrons sous pression de vapeur d'eau contrôlée

B.2.1.1) Généralités

Les neutrons sont produits lors de réactions nucléaires dans des réacteurs à fission ou par bombardement de cibles par des particules chargées. Il existe deux sortes de sources : les réacteurs à fission et les sources à spallation.

Leur masse au repos est $m_N = 1.6749.10^{-27}$ kg. Une fois arraché au noyau atomique, le neutron a une durée de vie de 10 minutes et se désintègre en un proton, un électron et un neutrino. Les neutrons sont soumis aux lois de la mécanique quantique, et leur fonction d'onde

associée a une longueur d'onde qui dépend de la vitesse de la particule, suivant la relation de De Broglie :

$\lambda = \frac{h}{m_N v}$, ce qui donne $\lambda(\mathring{A}) = \frac{0.2860}{E}$ où E désigne l'énergie cinétique exprimée en eV. Electriquement neutres, les neutrons sont non destructifs, et peuvent pénétrer profondément la matière. Ils peuvent accéder au noyau de l'atome et distinguer différents éléments ainsi que chacun de leurs isotopes. La diffraction neutronique donne une information globale sur l'échantillon. Les ondes rediffusées par l'échantillon soumis au faisceau de neutrons permettent de reconstruire la structure et la position de tous ses atomes.

La faible absorption des neutrons par les matériaux permet de travailler avec des dispositifs fermés (fours, enceintes thermostatées...). La variation aléatoire de la longueur de diffusion donne un pouvoir diffusant apréciable aux éléments légers et permet de faire la différence entre les isotopes d'un même élément (dans notre cas, les différences entre H_2O et D_2O).

B.2.1.2) La diffraction des neutrons

La diffusion nucléaire correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est mesurée par la longueur d'onde de diffusion b appelée longueur de Fermi (équivalent au facteur de diffusion atomique aux rayons X). Mais contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde assimilée au neutron). Les mesures des longueurs de Fermi ont montré qu'il n'existe aucune relation entre les valeurs de b de deux atomes successifs. Les neutrons sont donc une sonde tout à fait appropriée pour déterminer les positions d'atomes légers en présence d'atomes lourds. Dans notre cas, cette technique est complémentaire aux rayons X.

Dans le cas de la diffusion nucléaire, l'intensité diffusée par un pic de Bragg (hkl) est donnée par :

$$I_{hkl}=C.m_{hkl}.L(\theta).V\left(\frac{F_N}{V_c}\right)^2$$

avec C, le facteur déchelle, m_{hkl} la multiplicité de la raie (hkl), $L(\theta)=\frac{1}{\sin\theta\sin 2\theta}$, le facteur de Lorentz (cas de la diffraction sur poudre, échantillon totalement dans le faisceau), V le volume d'échantillon dans le faisceau, V_c le volume de la maille cristalline, Fn le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'interieur de la maille. :

$$F_N=\sum_j b_j \exp(-W_j)\exp(2\pi i Q.r_j)$$

avec : b_j la longueur de diffusion cohérente de l'atome j, $\exp(-W_j)$ le facteur de Debye Waller décrivant les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre, Q=ha*+kb*+lc* le vecteur de diffusion et r_j le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule unité. Pour plus de détails, se reporter à l'ouvrage de G.E. Bacon (Bacon 1975).

B.2.1.3) Analyses

Pour les échantillons dans D_2O, les suspensions de takovites, préalablement traitées en autoclave, sont dispersées dans le D_2O, centrifugées, et dispersées une deuxième fois dans le D_2O pour parfaire l'échange H_2O/D_2O. Les étapes de dispersions sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'azote afin d' éviter toute pollution par la vapeur d'eau atmosphérique. Les suspensions de takovites dans le D_2O sont conservées au réfrigérateur jusqu'à leur utilisation.

Une feuille d'aluminium de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur est utilisée comme support pour les dépôts de takovite, car l'aluminium est presque totalement transparent aux neutrons. Quelques ml de suspension sont déposés sur des lamelles d'aluminium de 4 cm x 1 cm, qui ont été placées ensuite dans une étuve équipée d'un système

de pompage, et séchées une heure à 50°C sous vide. Après le séchage, les lames d'aluminium sont stockées dans un dessicateur saturé en vapeur de D_2O ou de H_2O selon le cas.

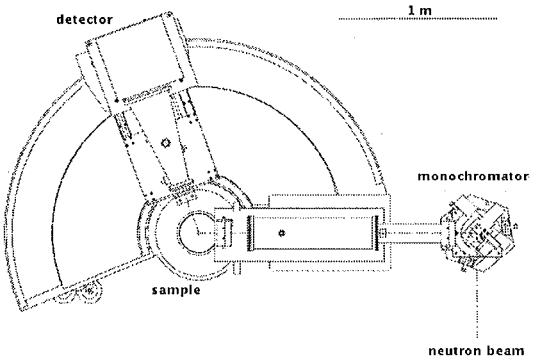


Figure 2 : Schéma de la ligne D16 (vue de dessus)

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées en réflexion sur la ligne D16 à l'ILL à Grenoble (Figure 2). Le faisceau de neutrons a une section de 4 cm par 2 cm, et une longueur d'onde de 4.54 Å. L'échantillon est placé dans une cellule à fenêtres de vanadium (qui est totalement transparent aux neutrons) qui est montée sur un axe de rotation commandé par un moteur pas à pas. Le détecteur, mobile lui aussi, est constitué par une surface de 128 x 128 cellules remplies de ^3He. Ce gaz s'ionise au contact des neutrons, ce qui se traduit par l'émission d'un courant électrique, directement proportionnel aux nombres de neutrons reçus sur le détecteur. 6 lames sont préparées pour obtenir un maximum de signal et maintenues ensemble par une pince dans la cellule. La pression relative en vapeur d'eau ou de D_2O est assurée par un gradient de température entre le sommet de la cellule et sa base, sur laquelle est placé un petit réservoir de liquide. Une mesure de la diffraction des 6 lames d'aluminium seules est effectuée pour obtenir le signal d'un blanc. Les acquisitions sont faites en mode « θ-2θ ». Après les mesures au D_2O, l'échantillon est remis en équilibre avec l'eau, ce qui permet d'étudier le gonflement du système sous l'influence de la pression d'eau et de D_2O sur le même échantillon.

B.2.2) Spectrométrie Infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée.

B.2.2.1) Principe

Dans les conditions normales de température, les atomes et groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Pour un groupement chimique donné, les fréquences sont classées en vibrations d'élongation ou de déformation selon que les déplacements des noyaux portent sur les longueurs ou les angles de liaison. Les énergies de vibration des liaisons moléculaires se trouvent dans le domaine infrarouge. Ce domaine est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : c'est à dire de 0.8 à 2.5 mm (ou 4000 à 12500 cm^{-1}) ;
- moyen infrarouge : c'est à dire de 2.5 à 25 mm (ou = 400 à 4000 cm^{-1}) ;
- lointain infrarouge : c'est à dire de 25 à 1000 mm (ou = 10 à 400 cm^{-1}).

La spectrométrie infrarouge consiste à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie IR peut donc être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides cristallisés comme aux solides amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique, ce qui la rend pertinente tant pour l'analyse qualitative que quantitative.

B.2.2.2) Montage expérimental

Ce montage a été développé au LEM par Manuel Pelletier (Figure 3). La pression relative dans la cellule de mesure est fixée en ajustant la température d'une source en eau, extérieure à la cellule. L'échantillon, préalablement dégazé sous un vide de 10^{-7} torr pendant plusieurs jours, est maintenu à 30°C, tandis que la température de la source en eau varie de –

29 à +27.2°C ce qui donne une plage de P/P0 de 0.01 à 0.90. Les échantillons ont été préparés sous formes de dépôts très fins sur une lame de ZnSe.

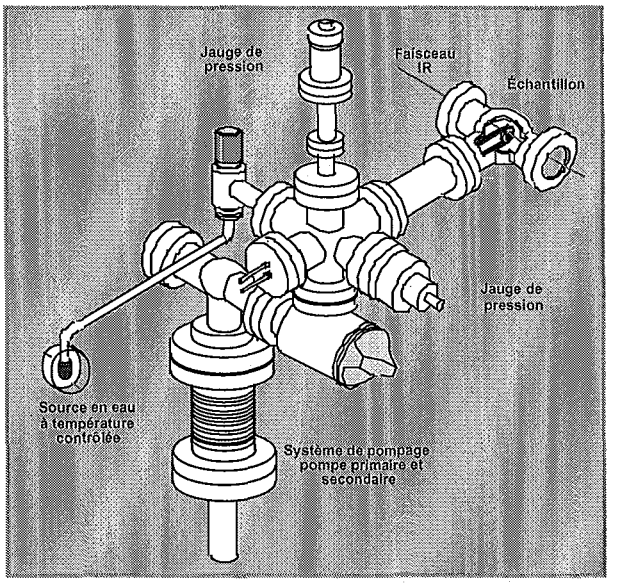


Figure 3 : Schéma du montage de la spectrométrie infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée.

Les spectres sont enregistrés en transmission sur un spectromètre IFS 55 Bruker, entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Entre chaque variation de pression relative, un temps d'équilibre de 4 heures est respecté. Chaque spectre est corrigé du signal de l'absorption du CO_2 atmosphérique et de la vapeur d'eau (Pelletier 1999).

B.2.3) Spectrométrie de diffusion Raman

Quand une onde monochromatique, ν_0, intense est focalisée sur l'échantillon (poudre lame mince, liquide, bloc massif) la quasi totalité du rayonnement est réfléchie sur la surface de l'échantillon ou bien le traverse sans interagir avec les atomes. Une très faible fraction du signal incident (~ 1/10000) subit une diffusion. L'essentiel de cette lumière diffusée a la même énergie que le faisceau incident : c'est la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh.

Environ $1/10^6$ de la lumière diffusée a gagné ou perdu de l'énergie de façon symétrique par rapport à la lumière incidente. Cette variation d'énergie est la conséquence d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière par rapport à l'échantillon : c'est l'effet Raman. Les raies les plus intenses qui ont perdu de l'énergie par rapport au faisceau incident sont appelées Stokes, ν_s, et leurs symétriques par rapport à la Rayleigh, anti-Stokes, ν_{as}.

Les spectres ont été enregistrés au LCPME à Villers lès Nancy sur un spectromètre multicanal Jobin-Yvon T64000 (Figure T) qui permet l'analyse des liquides et des solides. La longueur d'onde du laser est fixée à 514.5 nm, et le détecteur est calibré à chaque début de séance par vérification d'une raie du silicium et d'une bande émise par les vapeurs de mercure dans le tube néon qui éclaire la pièce.

Montage et protocole.

Les poudres de takovite sont placées dans une cellule qui permet de dégazer l'échantillon et de faire des mesures en pression relative de vapeur d'eau (dispositif développé par E. Rinnert). Le principe du montage de cette cellule est identique à celui de la cellule utilisée en infrarouge. L'objectif x50 du microscope confocal permet d'analyser l'échantillon sur une dizaine de μm^3. Le faisceau incident, après réflexion sur une séparatrice (25%), est focalisé sur l'échantillon par l'objectif, puis le signal rétrodiffusé, recueilli à 180°, est transmis à travers la séparatrice (75%) vers le système dispersif. Ce système dispersif, constitué d'un ensemble de trois réseaux, est modulable. Les échantillons sont analysés de 100 à 1800 cm^{-1} d'une part et de 3000 à 3800 cm^{-1} d'autre part, pour couvrir les zones où les vibration des sulfates et des molécules d'eau sont actives. Les temps d'acquisition sont de 120 secondes par zone analysée, avec une puissance de laser de 200 mW.

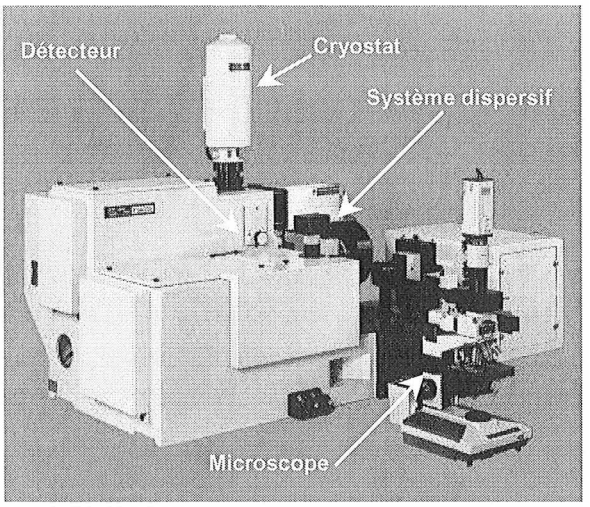


Figure 4 : Spectromètre Raman.

C) Etude de la Takovite 2SO4

Les analyses chimiques de cet échantillon sont présentées dans le Tableau 1. D'après la formule théorique $M_x^{2+}M^{3+}(OH)_{2x+2}A_{1/z}^{z-}, yH_2O$ (Hofmeister 1992) on trouve la formule structurale de la takovite 2SO4 comme étant : $Ni_{1.6}Al(OH)_{5.2}$, $(SO_4^{2-})_{0.36}$, yH_2O. Si les pourcentages obtenus pour le nickel et l'aluminium sont relativement cohérents, il apparaît que la teneur en sulfates est inférieure à celle attendue : la valeur obtenue est inférieure de 0.14 à la valeur théorique de 0.5 sulfates par "unité" d'aluminium. Il est possible qu'une légère pollution par les carbonates fasse baisser cette valeur, mais, au pH auquel la suspension se trouve (proche de la neutralité), la solubilité des carbonates dans l'eau ne peut expliquer à elle seule un tel écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale. Il est beaucoup plus probable que la méthode de dosage utilisée (par précipitation de SO_4^{2-}) ait sous-estimé cette grandeur. Nous considèrerons tout au long de l'étude de la takovite 2SO4 que la formule structurale est équilibrée avec 0.5 SO_4^{2-} par maille, c'est à dire : $Ni_{1.6}Al(OH)_{5.2}$, $(SO_4^{2-})_{0.5}$, yH_2O. La quantité de sulfate par unité de masse calculée à partir de cette formule donne une valeur de 1.94 mmol de SO_4^{2-} par gramme d'échantillon.

	Ni %	Al %	SO_4^{2-} %
2 SO4	30.02	9.22	11.76

Tableau 1 : Résultats des analyses chimiques de la Takovite 2SO4.

Dans le cas des argiles, le dégazage ne suffit pas à éliminer toutes les molécules d'eau prises dans l'espace interfoliaire (Bérend 1995). Il est donc très probable que cela soit aussi vrai pour les HDL. Pour évaluer le nombre de molécules d'eau par anion restant après le dégazage, on peut mesurer la perte de masse de l'échantillon après plusieurs paliers de température successifs de 24 heures chacun, sous vide dynamique poussé (10^{-7} torr). On peut alors définir un état initial de l'échantillon en fonction de sa température de dégazage. Ici, on admet qu'à partir de 210°C, la perte de masse n'est plus dûe à la perte d'eau mais à la déshydroxylation des feuillets (Tableau 2). Cette hypothèse est cohérente, les mesures thermogravimétriques situant le départ des molécules d'eau entre 200°C (Brindley 1980) et 250°C (Constantino 1995) pour une phase HDL sulfatée, mais elle implique une légère sur-estimation du nombre de molécules d'eau calculé.

Température de dégazage (°C)	Masse de l'échantillon dégazé (g)	Perte de masse par rapport au dégazage à Tamb. (g)	Reste après dégazage (mmol)	nbre de molécules d'eau par anion :
ambiante	0.2988	/	1.41	3.8
50	0.2909	0.0079	0.97	2.7
95	0.2826	0.0162	0.51	1.5
100	0.2803	0.0185	0.38	1.1
210	0.2735	0.0253	0	0

Tableau 2 : Calcul du nombre de molécules d'eau par anion restant après dégazage à diverses températures.

C.1) Résultats expérimentaux

C.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau.

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote et d'eau sont totalement différentes (Figure 5). Si la surface spécifique mesurée à l'azote est très faible (2.4 m^2 par gramme), elle

peut être cent fois supérieure quand elle est calculée pour l'eau (Tableau 3). Ceci confirme la très grande affinité des molécules d'eau pour les hydroxydes lamellaires doubles. Compte tenu du peu d'information qu'il est possible de tirer de l'isotherme à l'azote, nous allons nous focaliser sur la gravimétrie d'adsorption d'eau (Figure 5B).

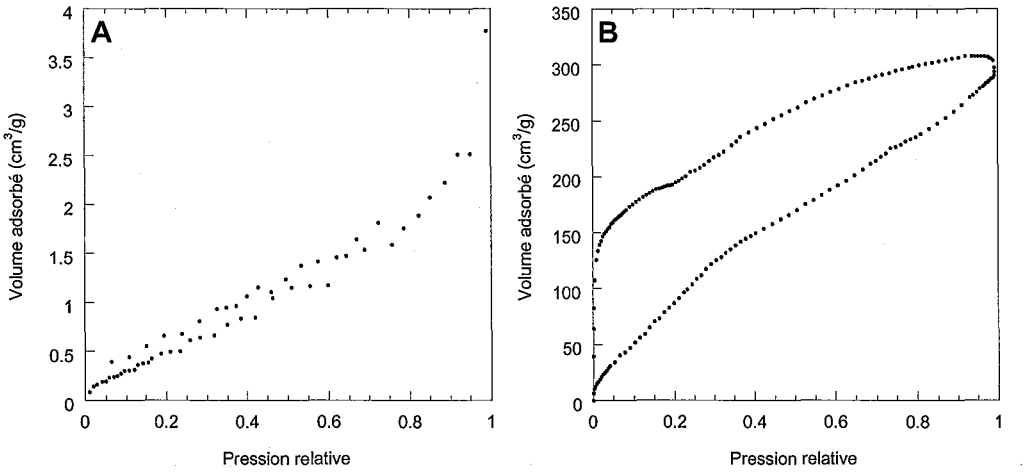


Figure 5 : Comparaison entre les isothermes d'adsorption à l'azote (A) et à l'eau (B).

Molécule sonde (encombrement)	Surface spécifique en m^2/g obtenue par traitement BET
N_2 (16.26 Å^2)	2.40
H_2O (10.6 Å^2)	175.89
H_2O (14.8 Å^2)	245.59

Tableau 3 : Surfaces spécifiques calculées pour les isothermes présentées sur la Figure 1.

La prise d'eau par l'échantillon se fait en plusieurs étapes. La première étape se situe au tout début de l'isotherme, où il se produit une très forte adsorption (passage instantané de 0 à 6 cm^3 d'eau par gramme d'échantillon), dès la mise en contact de l'échantillon dégazé avec la vapeur d'eau (passage de $P/P_0 = 0.0$ à $P/P_0 = 0.002$). Ensuite, on constate une prise de masse régulière entre $P/P_0 = 0.002$ et $P/P_0 = 0.1$, ce qui correspond à un passage de 6 cm^3/g à 50

cm^3/g. A P/P_0 = 0.1, la courbe marque un point d'inflexion puis augmente à nouveau régulièrement jusqu'à P/P_0 = 0.34 (c'est à dire environ 130 cm^3/g). A ce point, il y a un nouveau point d'inflexion, puis la prise de masse continue de façon régulière jusqu'aux valeurs de P/P_0 proches de la saturation. La branche de désorption de l'isotherme est beaucoup plus monotone, mais il faut toutefois noter une "marche" entre P/P_0 = 0.43 et P/P_0 = 0.21, soit une diminution du volume adsorbé de 250 cm^3/g à 200 cm^3/g. Le retour vers les faibles volumes d'eau se fait de façon abrupte à partir de P/P_0 = 0.1.

C.1.2) Diffraction des Rayons X et des Neutrons

C.1.2.1) Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes obtenus en adsorption et en désorption sur la takovite 2SO4 sont présentés sur les Figures 6 et 7 respectivement. Une référence minérale non-gonflante dont les paramètres cristallins sont compatibles avec ceux de l'échantillon étudié doit être incluse dans le dépôt à analyser (§ B.2.1). Cet ajout est indispensable pour effectuer une calibration des positions des pics obtenus avec le détecteur courbe. Dans notre cas, la référence choisie est la boehmite (γ-AlOOH), dont les réflexions sont présentées dans le Tableau 4. Les pics correspondant à cette référence sont marqués d'un astérisque sur les Figures 6 et 7.

Position en Angströms	d_{hkl}
6.110	020
3.164	120
2.346	031

Tableau 4 : Position des pics de diffraction de la Boehmite (γ-AlOOH).

Le profil de diffraction de l'échantillon 2SO4 obtenu après dégazage montre un premier pic très intense à 12.52 °2θ et un deuxième moins intense à 24.96 °2θ, correspondant respectivement aux diffractions des plans d_{003} et d_{006}. Dès que l'échantillon est mis en contact avec de la vapeur d'eau (P/P_0 = 0.01), on observe un décalage brutal vers les petites valeurs d'angles des deux pics(de 12.52 °2θ à 12.17 °2θ pour le pic d_{003} et de 24.96 °2θ à 24.23 °2θ pour le pic d_{006}), c'est à dire un gonflement de la structure. On remarque aussi que l'intensité des deux pics diminue.

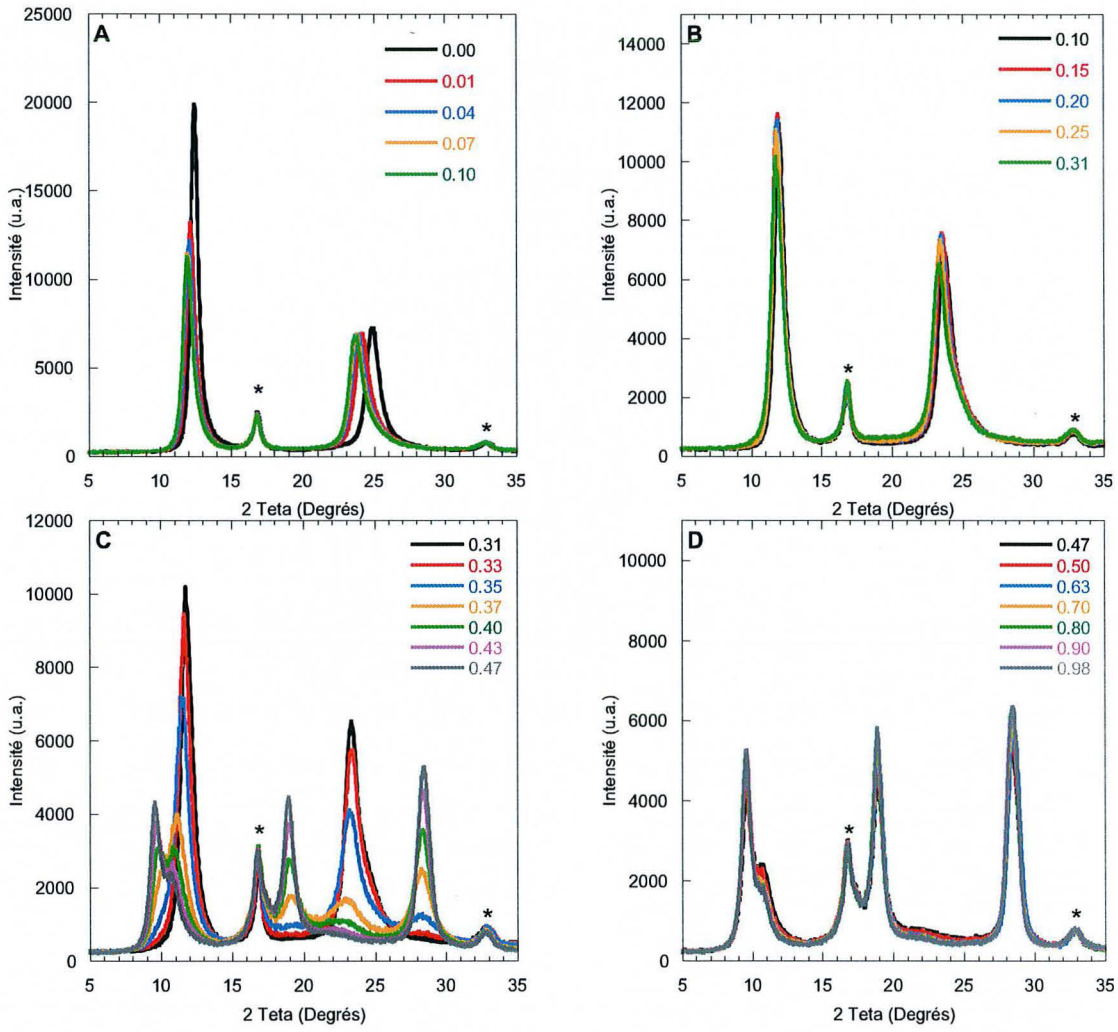


Figure 6 : Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (adsorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite.

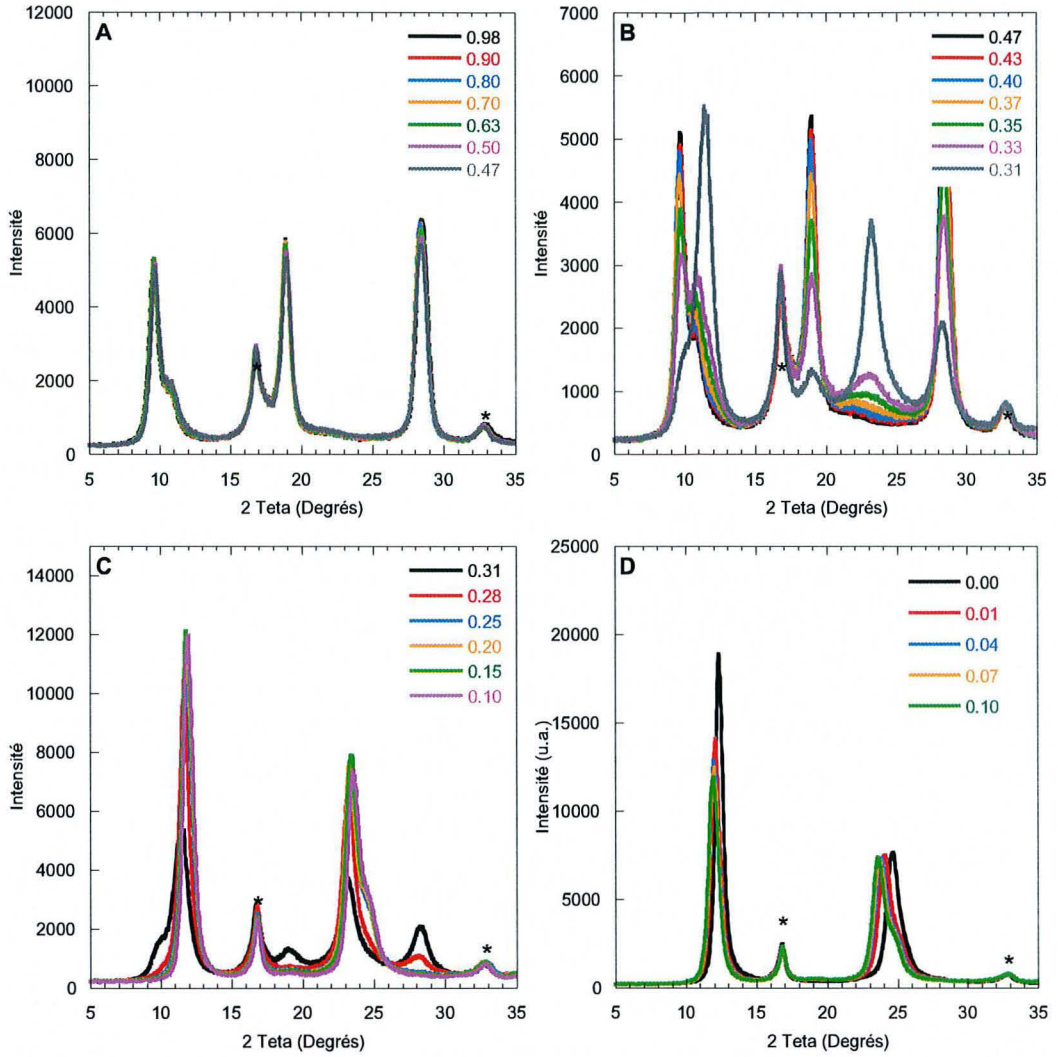


Figure 7 : Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (désorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite.

Quand on augmente la pression de vapeur d'eau autour de l'échantillon, les deux pics continuent de se décaler, mais de façon plus réduite (quelques dixièmes de degrés 2θ à chaque fois) pour atteindre pour une pression relative de 0.35 une position de 11.66 °2θ pour le pic d_{003} et de 23.24 °2θ pour le pic d_{006}. Dans le même temps, les pics s'élargissent et leur intensité diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la pression. A partir de $P/P_0 = 0.37$, le profil de diffraction change radicalement : le pic autour de 23 °2θ s'écrase complètement, tandis qu'un épaulement autour de 10.25 °2θ apparaît. Dans le même temps, deux pics encore

mal définis apparaissent à 19.14 °2θ et 28.34 °2θ. Pour $P/P_0 > 0.37$, l'aspect des pics apparus s'affine, et leur intensité augmente, tandis que le pic à 23.24 °2θ disparaît complètement. Toutefois, la position des pics à 19.14 °2θ et 28.34 °2θ ne change pas. On remarque aussi que le pic de la d_{003} à 11.25 °2θ ne disparaît pas complètement, mais reste présent sous la forme d'un épaulement sur le nouveau pic à 10.25 °2θ. Ce dernier pic se déplace vers 9.60 °2θ quand P/P_0 augmente. Les positions successives de la réflexion d003 sont récapitulées dans le tableau 5.

P/P_0	2θ degrés	d_{003a}	2θ degrés	d_{003b}
0	12.52	8.20		
0.01	12.21	8.41		
0.04	12.14	8.46		
0.07	12.05	8.52		
0.1	12.00	8.56		
0.15	11.87	8.65		
0.2	11.94	8.60		
0.25	11.80	8.70		
0.31	11.80	8.70		
0.33	11.68	8.79		
0.35	11.66	8.81		
0.37	11.25	9.13	10.25	10.01
0.4	10.94	9.38	9.93	10.34
0.43	10.89	9.43	9.74	10.54
0.47	10.77	9.53	9.58	10.71
0.5	10.71	9.58	9.55	10.75
0.63	10.65	9.64	9.6	10.69
0.7	10.66	9.63	9.60	10.69
0.8	10.63	9.66	9.55	10.75
0.9	10.65	9.64	9.60	10.69
0.98	10.65	9.63	9.60	10.67

Tableau 5 : Récapitulation des variations de positions du pic le plus intense (003), avec les distances interlamellaires correspondantes.

A partir des valeurs du Tableau 5, il est possible de tracer les variations de la distance interfoliaire en fonction de la pression relative de vapeur d'eau (Figure 8).

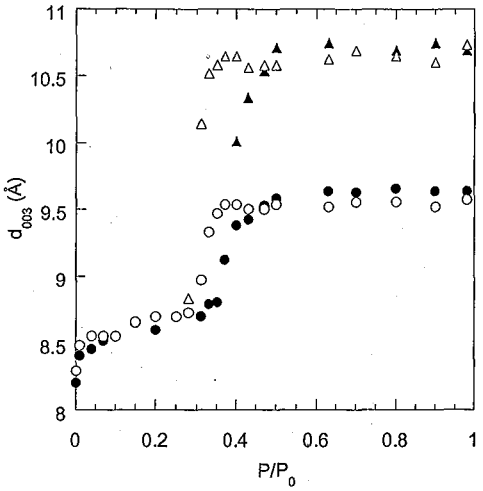


Figure 8 : Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. Cercles : réflexion à 12.52 Å, triangles : réflexion à 12.52 Å ; symboles pleins : adsorption, symboles ouverts : désorption.

On retrouve sur la Figure 8 les phénomènes observés sur les diffractogrammes : une première augmentation de l'espace interfoliaire dès la mise en contact de l'échantillon avec la vapeur d'eau ; ensuite vient une augmentation très progressive de la valeur de d_{003} avec l'augmentation de P/P_0, et ce jusqu'à une valeur de presion relative de 0.35 ; à ce moment là, il se produit un brusque gonflement de la structure (d_{003} passe de 8.8 Å à 10.5 Å, avec toutefois une composante à 9.6 Å) ; l'espace interfoliaire se stabilise alors jusqu'aux valeurs de P/P_0 proches de la saturation. En désorption, les phénomènes sont inversés, avec un léger retard dans le retour vers les valeurs initiales de d_{003} : la redescente ne commence vraiment qu'à $P/P_0 = 0.37$ pour se finir vers $P/P_0 = 0.28$.

Comme reporté dans la littérature (Brindley 1979, Bish 1980, Constantino 1995, Hou 2003), les HDL sulfates apparaissent bien gonflantes. L'existence de deux pics à haute pression relative pourrait signifier qu'il existe deux écartements de feuillets différents quand la pression de vapeur d'eau atteint une certaine valeur. D'après Bish (Bish 1980), il n'existerait que deux valeurs discrètes pour d_{003} pour une takovite sulfatée, entre 30 et 100% d'humidité relative ; manifestement, ce n'est pas le cas ici, puisque nous avons une évolution continue,

avec une forte modification du profil de diffraction autour 35% d'humidité relative. Mais dans la mesure où cet auteur ne montre pas de diffractogrammes, il est difficile de comparer les deux études. En contrepartie, les résultats obtenus dans notre étude sont en accord avec ceux décrits par Constantino et Pinnavaia (Constantino 1995), qui affirment que les phases HDL échangées au sulfate présentent deux populations dont les espaces interfoliaires sont différents. Les diffractogrammes des échantillons équilibrés à la température ambiante sous une atmosphère saturée montrés par ces auteurs présente le même profil de d_{003} que celui que nous avons observé sur notre échantillon à haute valeur de P/P_0. De plus, un diffractogramme (non montré) que nous avons enregistré pour une takovite « carbonatée » saturée en eau ne montre aucune réflexion autour de 9.60 Å, ce qui prouve que l'épaulement à cette distance est bien dû à une deuxième population de feuillets de takovite sulfatée dont l'épaisseur de l'empilement est inférieure. Constantino et Pinnavaia mettent l'existence de cette deuxième population en relation avec une certaine flexibilité du feuillet de HDL. D'autres auteurs pensent que l'existence de ces deux types d'espacements est dûe à la présence simultanée de feuillets très hydratés et d'autres plus faiblement hydratés (Brindley 1980).

C.1.2.2) Diffraction des Neutrons

La Figure 9 présente les profils obtenus par diffraction des neutrons, en fonction de la pression relative de D_2O (Figure 9A) et de H_2O (Figure 9B). Dans toute cette partie, la pression relative en D_2O sera notée P/P_{0D} et celle en H_2O P/P_{0H}. L'état sec de l'échantillon a été obtenu en plaçant dans la cellule de mesure quelques milligrammes de P_2O_5. Même si ce produit est un dessicant puissant, il reste toujours de l'eau dans la structure des HDL, ce qui explique la légère différence entre la d_{003} mesurée pour l'état sec en diffraction des rayons X et en diffraction des neutrons.

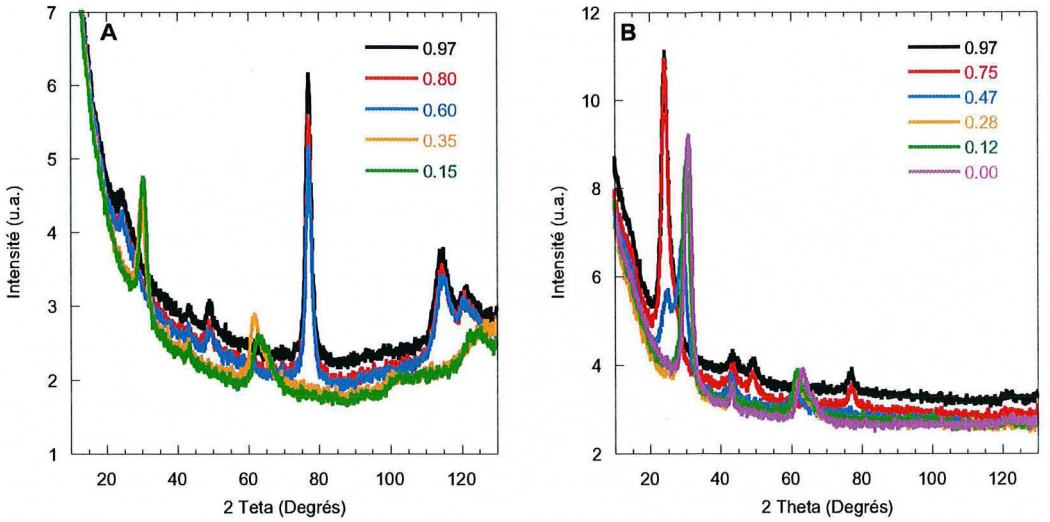


Figure 9 : Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption).

A : D_2O ; B : H_2O

Quand $P/P_{0D} \geq 0.60$, les profils de diffraction sont identiques : on observe un pic vers 24.40 °2θ, un pic à 43.41 °2θ, un pic à 49.27 °2θ, un pic très intense et très fin à 77.24 °2θ et deux pics à 114.70 et 121.58 °2θ. Seule l'intensité des pics diminue avec la baisse de la pression relative, notamment celle du pic à 77.24 °2θ. Quand $P/P_{0D} = 0.35$, le profil change : on observe un pic à 30.14 °2θ, un à 43.31 °2θ, et un troisième à 62.00 °2θ avec une composante vers 65 °2θ. Les pics à 49.27, 77.24 114.7 et 121.58 °2θ s'éteignent complètement. Quand on passe à $P/P_{0D} = 0.15$, la réflexion à 30.14 °2θ pour $P/P_{0D} = 0.35$ se décale vers à 30.60 °2θ, le pic à 43.31 °2θ se déplace vers 43.43 °2θ (peu intense), et celui à 62.00 °2θ se décale à 63.48 °2θ (avec une composante vers 65.40). Un nouveau pic apparaît à 124.41 °2θ.

Les intensités des pics enregistrés sous P/P_{0H} sont beaucoup plus importantes que sous P/P_{0D}. Les pics de diffraction pour $P/P_{0H} = 0.97$ se trouvent à 24.29 (avec un épaulement vers 27 °2θ), 43.54, 49.27, et 77.0 °2θ. Le diffractogramme enregistré pour $P/P_{0H} = 0.75$ est identique, seules les intensités semblent diminuer légèrement. Le profil change radicalement à partir de $P/P_{0H} = 0.47$, comme cela a été observé aux rayons X. On trouve deux pics à 24.29 et

29.34 °2θ, un pic à 43.43 °2θ et un pic à 61.65 °2θ. Le pic vers 77 °2θ observé pour P/P_{0H} > 0.47 existe encore mais est très ténu. Quant au pic à 49.27 observé pour P/P_{0H} > 0.47, il a totalement disparu. Pour $P/P_{0H} \leq 0.28$, il n'y a plus de pic à vers 24 °2θ , mais celui à 29.34 se décale progressivement vers 30.94 tout en grandissant. Le pic à 43.43 °2θ ne bouge pas, tandis que vers 61 °2θ se décale vers 63.37 et un épaulement apparaît vers 66°2θ.

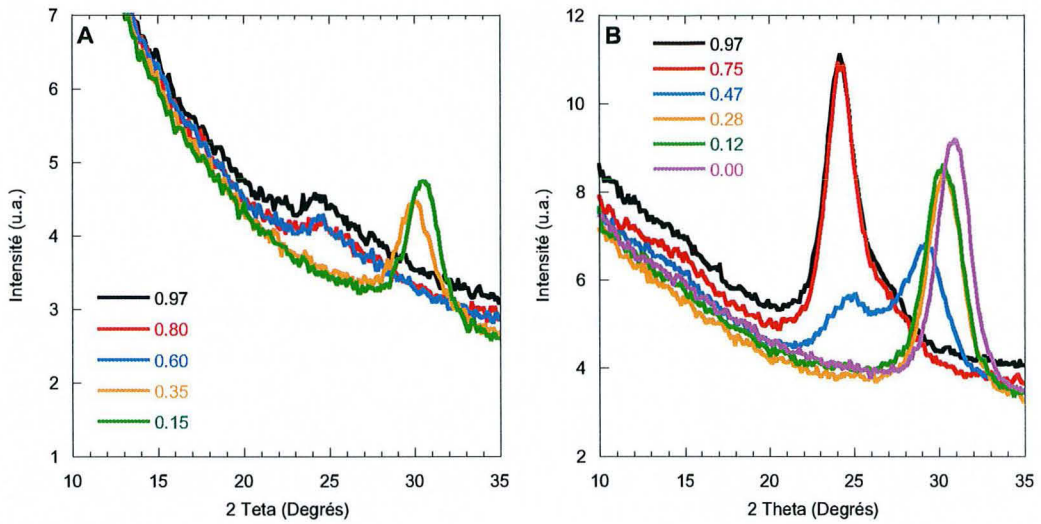


Figure 10 : Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption). Zoom sur la zone 10-35 °2θ ; A : D_2O ; B :H_2O.

L'évolution de la raie d_{003} en fonction de la pression relative (en D_2O ou en H_2O) est montrée sur les Figures 10 et 11, et les variations de sa position sont récapitulées dans le Tableau 6.

P/P_0 D_2O	2θ degrés	d_{001}	P/P_0 H_2O	2θ degrés	d_{001}
0.15	30.60	8.60	0.00	30.94	8.51
0.35	30.14	8.73	0.12	30.25	8.70
0.60	24.40	10.74	0.28	30.37	8.67
0.80	24.40	10.74	0.47	24.98	10.50
0.90	24.40	10.74	0.47	29.34	8.96
			0.75	24.29	10.79
			0.97	24.29	10.79

Tableau 6 : Récapitulation des variations de positions de la réflexion d_{003} en diffration de neutrons, avec les distances interlamellaires correspondantes.

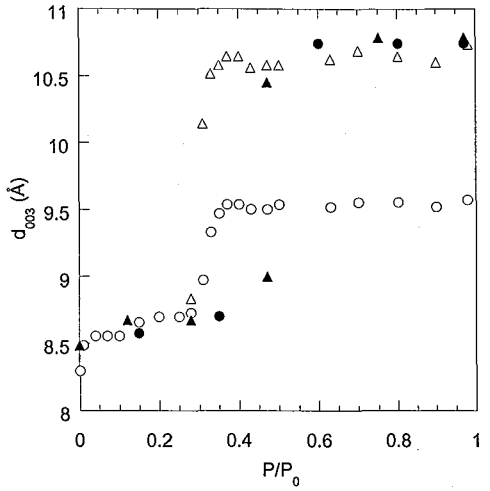


Figure 11 : Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction de la pression relative de D_2O et d'H_2O. Cercles : D_2O, triangles : H_2O ; symboles pleins : diffraction des neutrons ; symboles ouverts : diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus par diffraction des neutrons sont donc tout à fait compatibles avec les données de diffraction des rayons X. En particulier, l'existence de deux distances 003 à forte pression relative est confirmée. Toutefois, les fortes différences d'intensité relative obtenues avec H_2O et D_2O devraient pouvoir permettre de proposer par modélisation des répartitions des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

C.1.3) Analyse par spectroscopies Infrarouge et Raman

C.1.3.1) Sectroscopie infrarouge

C.1.3.1.1) Spectres expérimentaux

Les spectres infrarouges en fonction de la pression relative de vapeur d'eau sont présentés sur les Figures 12 (adsorption) et 13 (désorption). On constate deux types de profils : d'une part le spectre enregistré avec l'échantillon dégazé, sous vide, et d'autre part, les spectres lorsque l'échantillon est en contact avec la vapeur d'eau, qui, même s'il existe quelques variations d'une pression relative à une autre, ont globalement le même aspect. De plus, les bandes à 1330, 1400 et 1540 cm^{-1} signalent la présence de carbonates, mais en très

faible quantité. L'hypothèse faite au début de ce chapitre sur le calcul de la formule structurale apparaît donc valide.

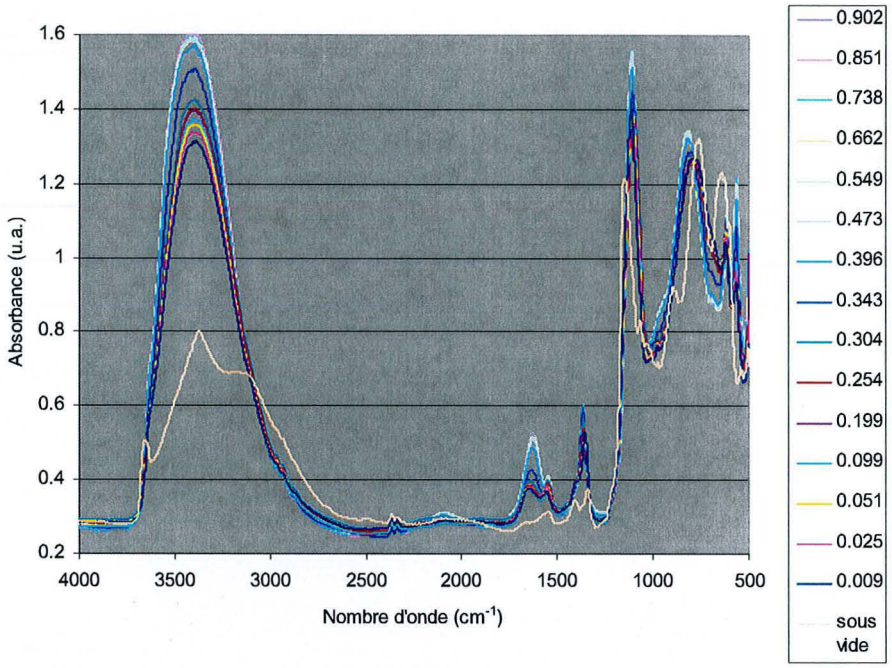


Figure 12 : Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 2SO4 en fonction de la pression relative (adsorption).

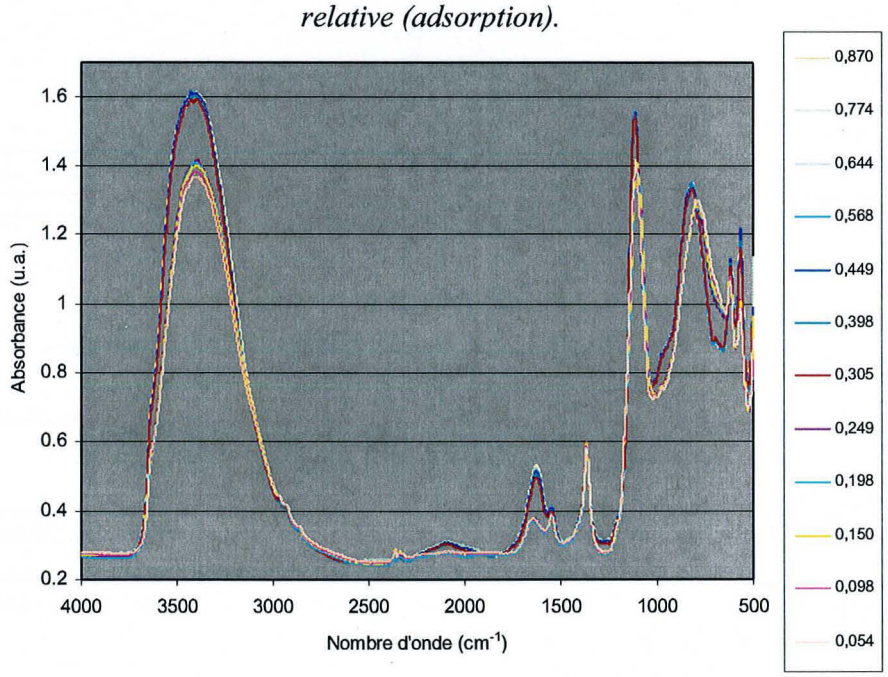


Figure 13 : Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 2SO4 en fonction de la pression relative (désorption).

Les molécules d'eau et l'anion SO_4^{2-} présentent différentes bandes caractéristiques actives en infrarouge (Figure 14 et 15 respectivement), dont les positions permettent de définir quatres zones d'investigation, qui recoupent pour certaines les bandes de l'eau et du sulfate (Tableau 7).

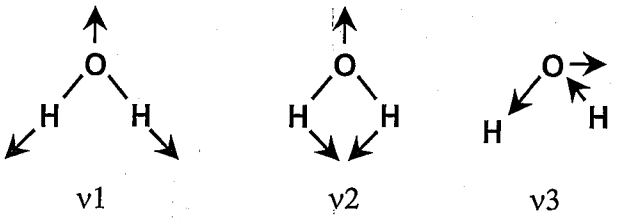


Figure 14 : Modes de vibrations normaux de la molécule d'eau (d'après Nakamoto 1986).

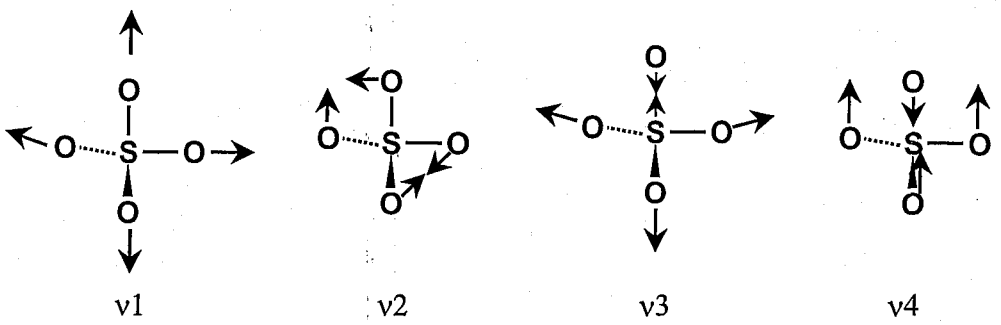


Figure 15 : Modes de vibrations normaux de l'anion sulfate (d'après Nakamoto 1986).

C.1.3.1.2) Echantillon dégazé et sous vide

La Figure 16 présente le spectre obtenu sous vide, pour quatre plages de nombre d'onde : de 500 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} (Figure 16A), de 1000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} (Figure 16B), de 1500 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} (Figure 16C), et de 2800 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} (Figure 16D).

La Figure 16A montre une première bande vers 540 cm^{-1}, assez faible, qui est attribuée dans la littérature à la « respiration » des liaisons Al-O (Al octaèdrique) dans le feuillet (Farmer 1974). On trouve ensuite un massif très intense 640 cm^{-1} avec une bande à 602 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations ν_4 (T_2) du tétraèdre SO_4 (Nakamoto 1986). Pour finir avec cette zone, on trouve une bande à environ 974 cm^{-1}, attribuable à une liaison S-O pointant

vers un aluminium du feuillet, et un doublet à 890 et 760 cm^{-1} attribué aux vibrations de « balancement » hors de leur plan des liaisons M-OH-M de la structure brucitique. La bande à 760 cm^{-1} correspond à deux liaisons M-OH-M dont le balancement est déphasé, tandis que la bande à 890 cm^{-1} est caractéristique de deux de ces liaisons M-OH-M dont le balancement est en phase (Farmer 1974). Ces modes de vibration sont notés γ(OH).

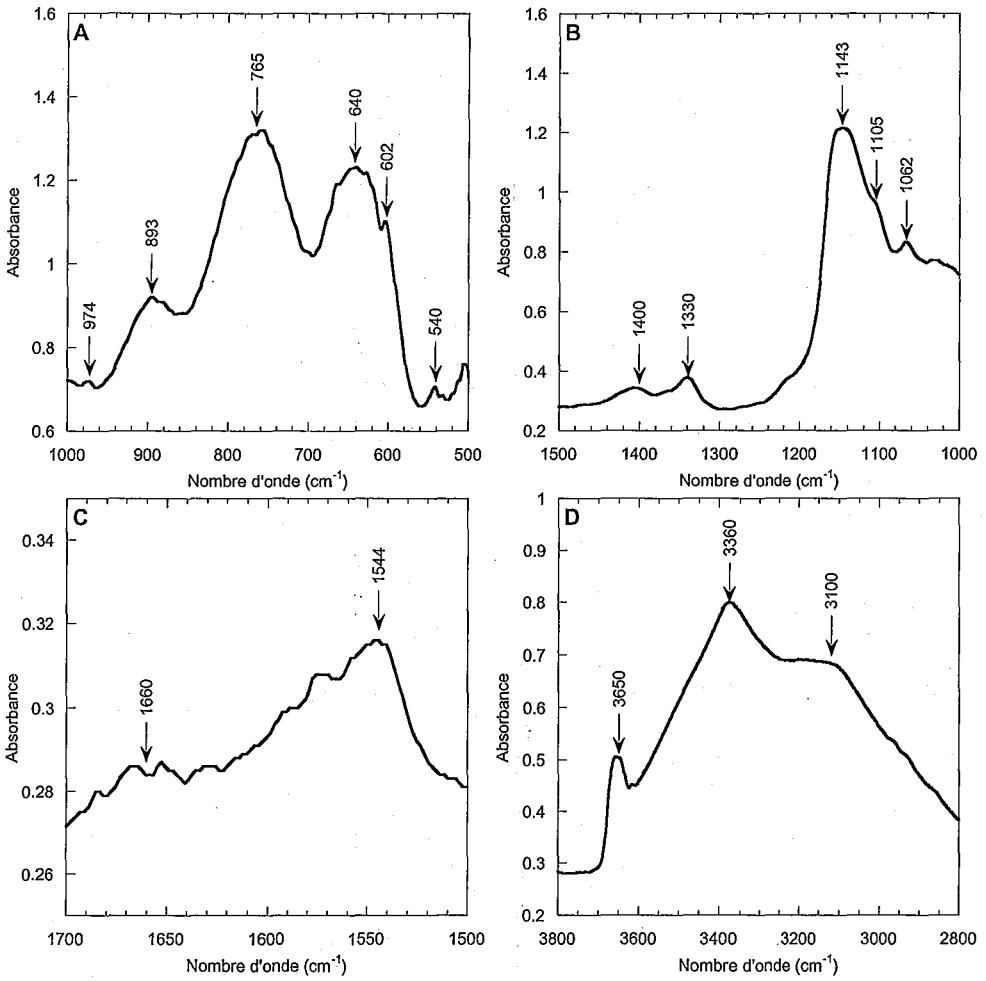


Figure 16 : Spectre infrarouge de la takovite 2SO4 dégazée sous vide.

La Figure 16B montre la zone comprise entre 1000 et 1500 cm^{-1}. Une première bande à 1025 cm^{-1} correspondant aux vibrations de « balancement » dans leur plan des liaisons M-OH-M dans le feuillet (mode de vibrations δ(OH)) (Farmer 1974) apparaît nettement. On

retrouve dans cette zone des bandes correspondant aux vibrations ν_4 T_2 du tétraèdre SO_4 à 1060, 1105 (sous forme d'un épaulement) et 1143 cm^{-1} (Nakamoto 1986). On observe aussi deux bandes à 1330 et 1400 cm^{-1} qui correspondent à une pollution par des carbonates (bandes de vibration symétrique du groupement carbonate sous sa forme HCO_3^- pour la bande à 1330 cm^{-1} et CO_3^{2-} pour la bande à 1400 cm^{-1}).

La Figure 16C présente la zone comprise entre 1500 et 1700 cm^{-1}. Elle comporte une double bande à 1540 cm^{-1} correspondant aux vibrations antisymétriques des groupements HCO_3^-, et une deuxième bande à 1660 cm^{-1}, attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau (δOH).

Dans la zone où les vibrations d'élongation des liaisons O-H sont actives en infrarouge, tracée sur la Figure 16D, on remarque plusieurs bandes bien marquées : deux bandes à 3100 cm^{-1} et 3360 cm^{-1} qui correspondent aux élongations des liaisons OH des molécules d'eau en interactions avec les sulfates et une troisième bande à 3640 cm^{-1} qui correspond aux élongations des groupements OH du réseau brucitique (Farmer 1974). Ces attributions sont récapitulées dans le Tableau 7.

Position (cm^{-1})	Attribution	Référence
540	Al-O du feuillet	Farmer, 1974
602, 640	$\nu_4(T_2)$ SO_4	Nakamoto, 1986
760, 890	γ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
974	$\nu_1(A)$ SO_4	Nakamoto, 1986
1020	δ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
1062, 1105, 1143	ν_3 (T_2) SO_4	Nakamoto, 1986
1330, 1400	élongations symétriques HCO_3	
1544	élongations antisymétriques HCO_3	
1660	δ H_2O	Eisenberg, 1969
3100, 3360	ν_1 H_2O	Eisenberg, 1969
3650	O-H du réseau brucitique	Farmer, 1974

Tableau 7 : Attribution des bandes infrarouge observées pour la takovite 2SO4 sous vide

C.1.3.1.3) Echantillon sous pression de vapeur d'eau croissante

La Figure 17 présente les spectres obtenus sous quelques pressions relatives croissantes, de 0.01 à 0.90 en P/P_0, eux aussi présentés en quatres zones de nombres d'onde distinctes, identiques à celles utilisées pour l'échantillon dégazé et sous vide.

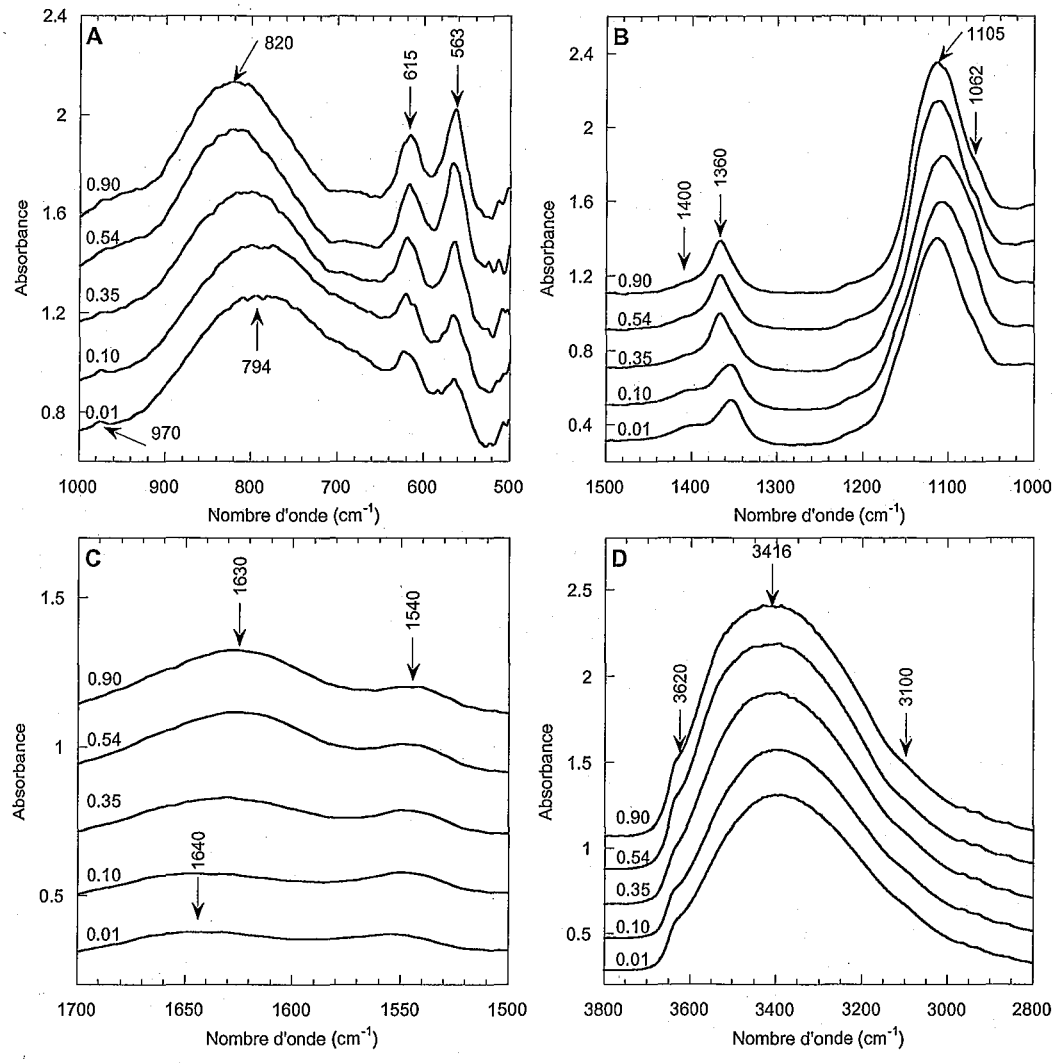


Figure 17 : Spectres infrarouge de la takovite 2SO4 dégazée au contact de la vapeur d'eau pour plusieurs pressions relatives.

La première caractéristique de ces spectres est la relative similitude qui existe entre les différentes pressions relatives : même si des déplacement de bandes sont perceptibles, ces profils ne subissent apparemment pas de modifications majeures au cours de l'hydratation de

l'échantillon. Ce profil général est toutefois très différent de celui obtenu sur l'échantillon déshydraté, et il se met en place dès les très faibles valeurs de P/P_0.

La première zone, entre 500 et 1000 cm^{-1} (Figure 17A), présente relativement peu de bandes. On peut noter deux bandes à 563 et 613 cm^{-1} qui correspondent aux élongations T_2 de la structure du sulfate. Les positions de ces deux bandes ne changent quasiment pas quand la pression relative augmente. On trouve aussi une bande assez large autour de 790 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de balancement des OH de la structure du feuillet, et dont la position se décale vers de plus grands nombres d'onde avec l'augmentation de la pression relative, pour atteindre environ 820 cm^{-1} à $P/P_0 = 0.98$. Une troisième bande, beaucoup plus ténue, se distingue vers 970 cm^{-1} : elle peut être attribuée aux vibration ν_1 des liaisons S-O de l'anion, vis à vis d'un cation trivalent du feuillet. Cette bande finit par disparaître avec l'augmentation de la pression relative.

La zone entre 1000 et 1500 cm^{-1} (Figure 17B) présente moins de bandes visibles que sur la même plage de nombre d'onde sous vide. On note que la bande des élongations ν_3 des liaisons S-O à 1105 cm^{-1} se développe en recouvrant les autres composantes observées sous vide, qui n'apparaissent plus que sous forme d'épaulements de moins en moins marqués. Les bandes des carbonates à 1350 et 1400 cm^{-1} augmentent en intensité, et la bande à 1350 cm^{-1} se décale progressivement vers des valeurs de l'ordre de 1365 cm^{-1}. Ces deux évolutions peuvent être mises sur le compte de l'hydratation des carbonates.

Les vibrations de déformations des molécules d'eau (δH_2O) (Figure 17C) évoluent avec la pression relative de vapeur d'eau. La bande observée à 1660 cm^{-1} sous vide apparaît vers maintenant vers 1643 cm^{-1}, son intensité augmente, et cette bande se décale vers 1630 cm^{-1} au fur et à mesure que P/P_0 augmente.

La zone où sont actives les élongations des OH (Figure 17D) change complètement d'aspect dès le début de l'hydratation. Les trois bandes bien visibles sous vide sont prises dans

un massif dont le maximum se situe vers 3400 cm^{-1}, et qui se décale progressivement vers 3410 cm^{-1} quand P/P_0 augmente. La composante autour de 3100 cm^{-1} reste encore visible sous forme d'un épaulement. La bande à 3660 cm^{-1} des OH de la structure brucitique disparaît, mais un autre épaulement se dessine vers 3630 cm^{-1}.

Les attributions pour les spectres enregistrés sur les échantillons hydratés sont récapitulées dans le Tableau 8.

Position (cm^{-1})	Attribution	Référence
540	Al-O du feuillet	Farmer, 1974
613, 563	$\nu_4(T_2)$ SO_4	Nakamoto, 1986
790 → 820	γ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
970	$\nu_1(A)$ SO_4	Nakamoto, 1986
1105	ν_3 (T_2) SO_4	Nakamoto, 1986
1350 → 1365, 1400	élongations symétriques HCO_3	
1560	élongations antisymétriques HCO_3	
1643 → 1630	δ H_2O	Eisenberg, 1969
3400→ 3410	ν_1 H_2O	Eisenberg, 1969
3630	O-H du réseau brucitique	Farmer, 1974

Tableau 8 : Attribution des bandes infrarouge observées pour la takovite 2SO4 en contact avec la vapeur d'eau.

C.1.3.2) Spectrométrie Raman

Les mesures de Raman en fonction de la pression relative ont posé un problème lorsqu'il s'est agi d'obtenir un spectre sur l'échantillon préalablement dégazé, sous vide. En effet, le faisceau laser a litéralement "grillé" l'échantillon, probablement parce que tout ou partie de l'énergie calorique du faisceau a été absorbée par la structure brucitique, conduisant à des phénomènes locaux de déshydroxylation et de formation d'oxydes. La présence d'une pression de vapeur d'eau, même réduite, suffit à empêcher l'échantillon de calciner, les molécules d'eau dissipant la chaleur, mais il a été malheureusement impossible d'obtenir un spectre Raman exploitable sur l'échantillon "sec".

Les spectres Raman enregistrés pour la takovite 2SO4 sont présentés sur les figures 18, 19 et 20. Dans tous les cas, la pression relative à laquelle a été enregistré le spectre est notée en haut et à droite des graphiques. La Figure 18 montre la zone des nombres d'onde de 100 à 700 cm^{-1}. Le signal est très bruité, ce qui limite la lisibilité des bandes à $P/P_0 = 0.10$. A partir de P/P0 = 0.20, plusieurs bandes apparaissent clairement : deux bandes à 464 et 506 cm^{-1}, correspondant aux vibrations ν_2 de la structure tétraédrique de l'anion sulfate, une bande à 560 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des liaison Al-O du feuillet, et une dernière bande à 611 cm^{-1} qui correspond aux vibrations T_2 du sulfate. On retrouve ces positions de bandes à toutes les autres pressions relatives.

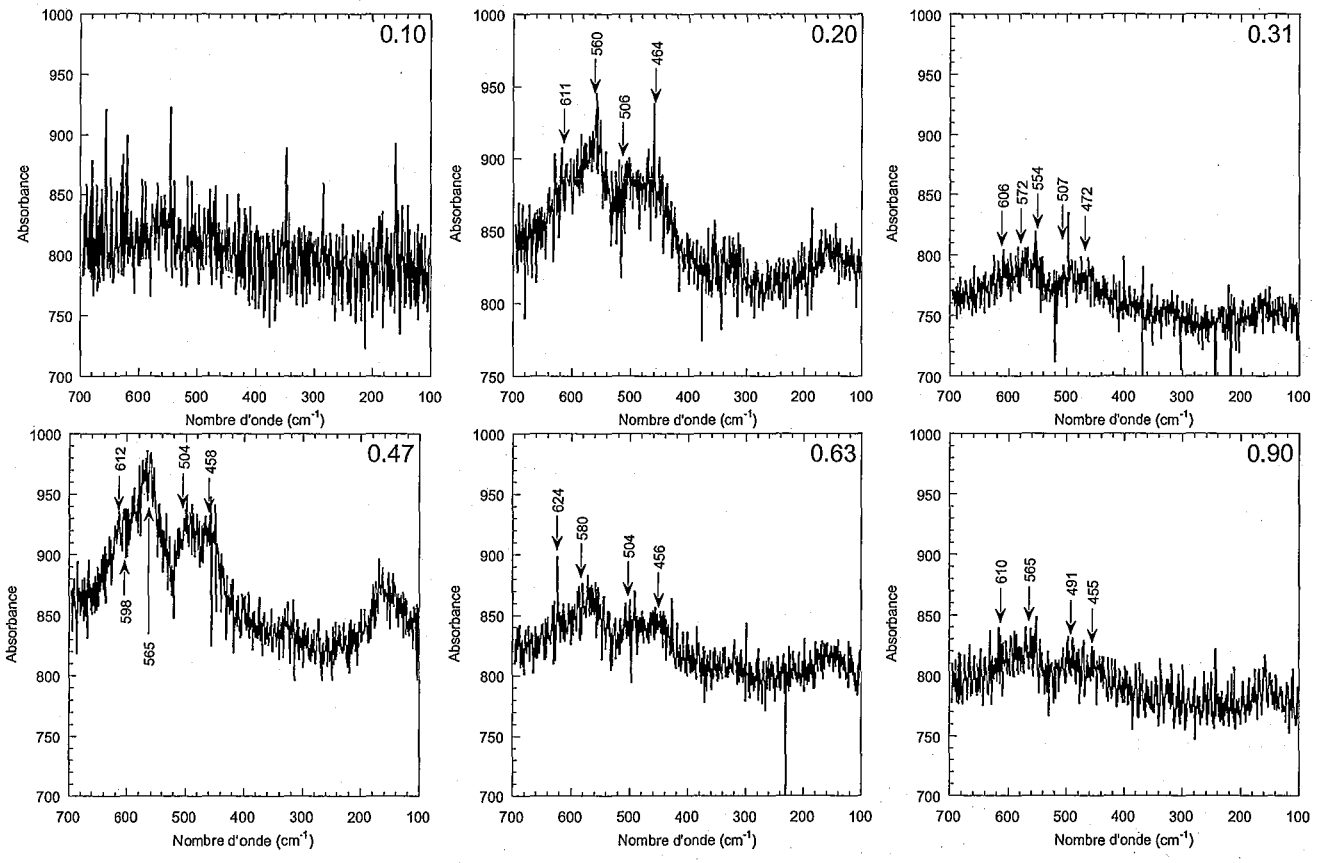


Figure 18 : Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 100 et 700 cm-1 pour différentes pressions relatives.

La plage de nombre d'onde de 700 à 1100 cm^{-1} (Figure 19) montre un pic principal aux alentours de 980 cm^{-1} qui correspond aux vibrations ν_2 de la structure tétraédrique de l'anion sulfate. A $P/P_0 = 0.10$, on peut considérer que ce pic comporte en fait trois composantes (974, 979 et 981 cm^{-1}), ce qui indique que l'anion est dans une géométrie de type C_{3v} contrariée. On note aussi la présence d'un pic faible à 1060 cm^{-1} attribuable aux anions carbonates. Plus on augmente la pression relative, plus le pic principal des sulfates à 980 cm^{-1} s'affine. Pour finir, à $P/P_0 = 0.90$, on a un pic à 981 cm^{-1} bien résolu, caractéristique de l'anion sulfate en symétrie tétraédrique.

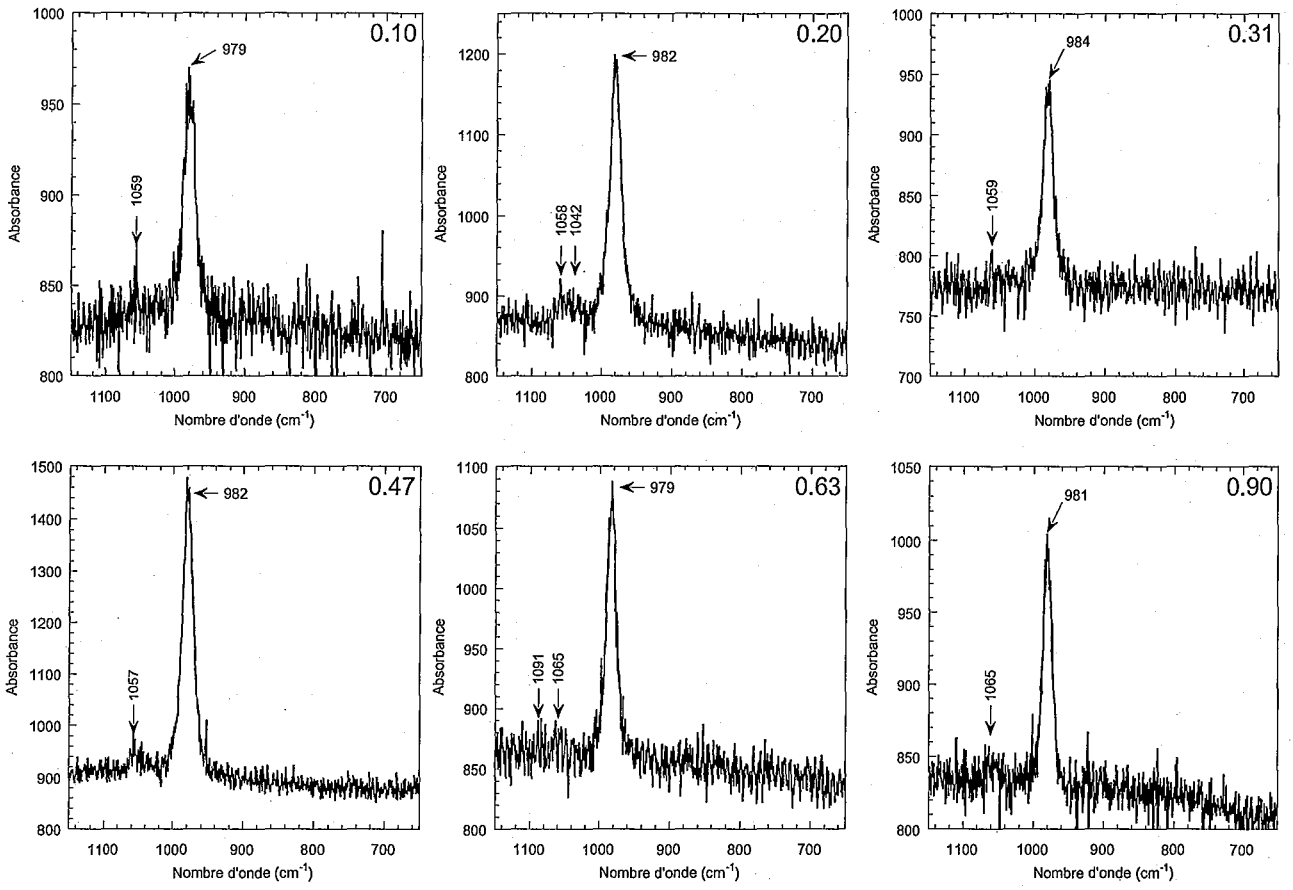


Figure 19 : Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 700 et 1100 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

Les spectres Raman enregistrés dans la zone 3100-3700 cm^{-1} montrent l'évolution des bandes des vibrations des liaisons O-H (Figure 20). A $P/P_0 = 0.10$, on a une bande autour de

3640 cm^{-1} qui correspond aux élongations des OH de la structure brucitique. Cette bande est l'équivalent de celle qui se trouve entre 3650 et 3660 cm^{-1} dans les spectres infrarouge. Dès que la pression relative augmente, on note une bande très large qui apparaît et augmente autour de 3400 cm^{-1}, et qui correspond aux élongations des molécules d'eau. Ce massif reste globalement à la même place lors de l'augmentation de la pression relative, mais son intensité augmente dans le même temps.

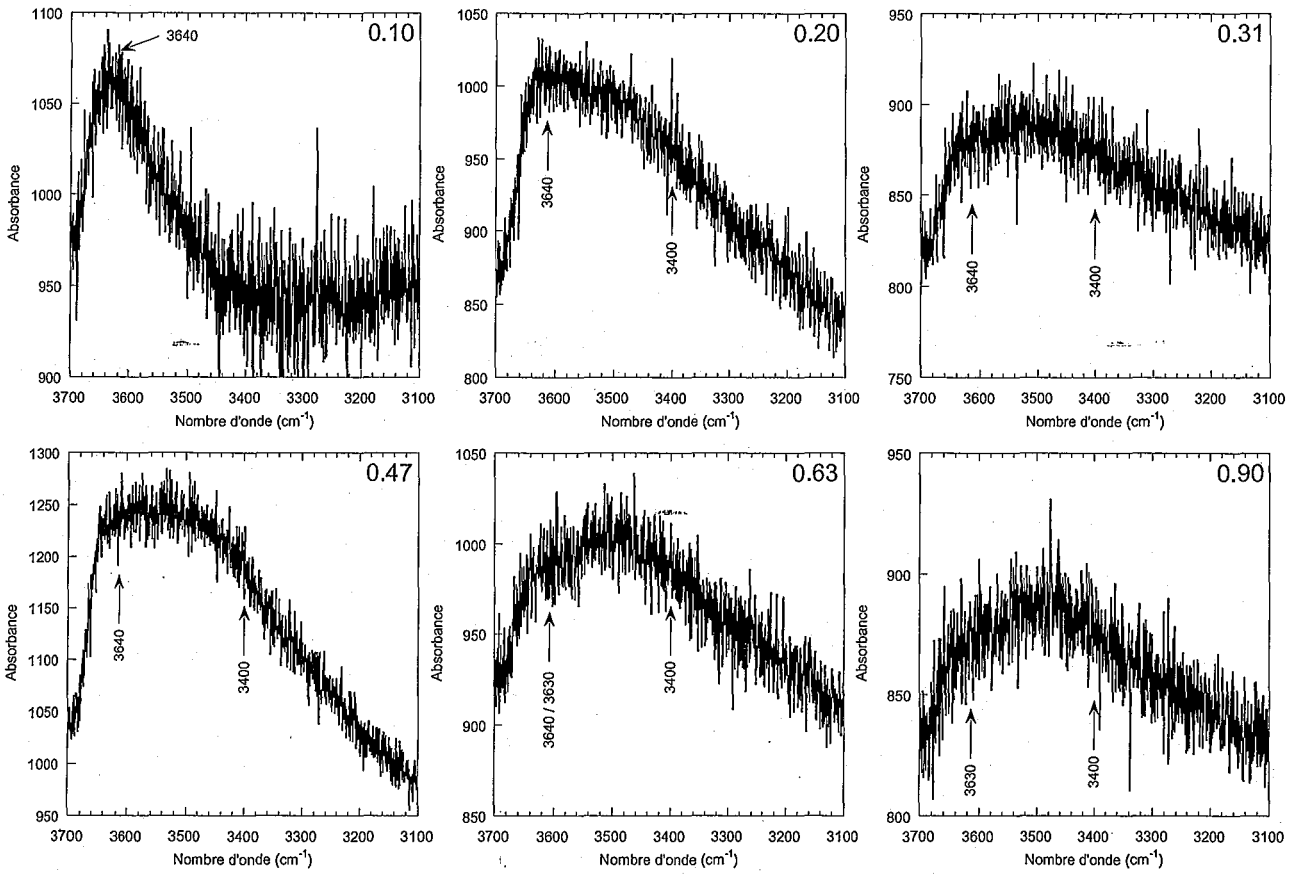


Figure 20 : Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 3100 et 3700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

C.2) Discussion

C.2.1) Gravimétrie d'adsorption d'eau

A partir des mesures de perte de masse au dégazage de la takovite 2SO4, il a été possible de calculer un nombre initial de molécules d'eau par anion en fonction de la

température de chauffage lors du dégazage. Les résultats expérimentaux, et notamment les courbes de gravimétrie d'adsorption d'eau, sont donc décalés.

La courbe de gravimétrie d'adsorption d'eau est abordée non plus en volume adsorbé par unité de masse d'échantillon, mais en nombre de molécules d'eau par anion pour chaque augmentation de pression. La nouvelle isotherme est tracée sur la Figure 21.

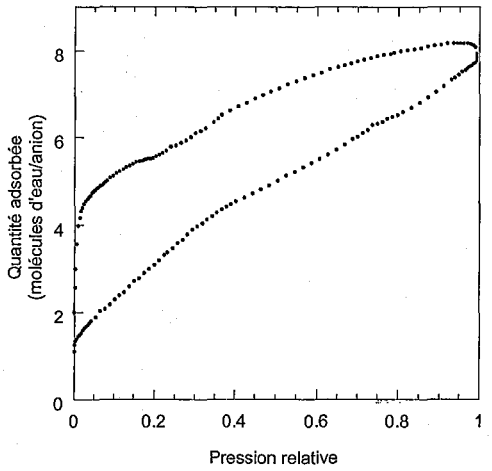


Figure 21 : Gravimétrie d'adsorption d'eau exprimée en nombre de molécules d'eau par anion.

L'isotherme ne change pas d'aspect. Les points d'inflexion correspondent maintenant à des nombres moyens de molécules d'eau par anion (MEPA). Le nombre initial de molécules d'eau par anion est, d'après les dégazages successifs, de 1.1. Le contraste entre la forme de la courbe en adsorption et en désorption et les différents résultats obtenus par les autres techniques (IR principalement), laissent supposer que le début de la courbe en adsorption est sans doute hors équilibre. Une preuve supplémentaire de cette supposition est liée au fait que les échantillons d'HDL sulfate présentent un comportement « explosif » lors de l'hydratation. Les premiers essais de gravimétrie d'adsorption d'eau ont de fait révélé une prise de poids négative pour des valeurs de P/P_0 autour de 0.10 due au fait que certains grains d'échantillon étaient sortis de la nacelle de pesée. On peut dès lors supposer que sur toute la gamme de

pression relative < 0.10, on a un retard important à la prise d'eau et que la forme réelle de l'isotherme d'adsorption dans ce domaine devrait être plus proche de la forme de l'isotherme de désorption. Ce comportement est d'ailleurs observé dans le cas de la takovite 4SO4 (voir chapitre suivant). Il serait donc absolument indispensable de refaire cette expérience de gravimétrie d'adsorption d'eau, en réduisant au maximum l'ouverture de la microfuite amenant la vapeur d'eau sur l'échantillon. On peut alors penser que la vraie forme de la courbe d'adsorption serait sans doute proche de l'isotherme de désorption. Afin d'exploiter conjointement les résultats des différentes expériences, nous nous baserons donc sur les évolutions relatives observées sur la courbe de désorption. Pour de très faibles pressions relatives (< 0.002), l'isotherme de désorption présente une marche verticale correspondant à la désorption de 2 à 3 MEPA. Ce résultat est cohérent avec les valeurs déduites des dégazages successifs (Tableau 2) puisque entre la température ambiante et 100°C, 2 à 3 MEPA sont perdues. Pour des valeurs de pression relative de 0.01, la quantité d'eau adsorbée correspond à environ 4.2 MEP. Pour des valeurs de pression relative entre 0.01 et 0.1, la quantité d'eau désorbée correspond à une MEPA supplémentaire (Qdes = 5.2 MEPA pour $P/P_0 = 0.1$). Pour des valeurs de pression relative entre 0.1 et 0.37, la quantité d'eau augmente de façon moins rapide pour atteindre environ 6.5 MEPA pour $P/P_0 = 0.37$ soit au milieu de la « marche » observée sur l'isotherme. La fin de cette marche est observée aux alentours de $P/P_0 = 0.50$ pour des valeurs de l'ordre de 7.2 MEPA. Finalement, pour des valeurs de P/P_0 supérieures allant jusqu'à la saturation, la quantité d'eau désorbée varie faiblement avec ajout d'environ 1MEPA.

L'analyse de la courbe de désorption permet donc de distinguer cinq phases distinctes.

1. Pour $0<P/P_0<0.01$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 1 et 4

2. Pour $0.01 < P/P_0 < 0.1$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 4 et 5.
3. Pour $0.10 < P/P_0 < 0.30$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 5 et 6.
4. Pour $0.30 < P/P_0 < 0.50$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 6 et 7.
5. Pour $P/P_0 > 0.50$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion > 7.

Les cinq zones définies ci-dessus se retrouvent lorsque l'on trace l'évolution des distances interfoliaires en fonction du nombre de molécules d'eau par anion le long de la désorption déduite des mesures de diffraction des rayons X (Figure 22A) et de diffraction des neutrons (Figure 22B), l'étape de gonflement la plus importante ayant lieu dans la zone n°4 soit lorsque l'on passe de 6 à 7 molécules d'eau par anion sulfate.

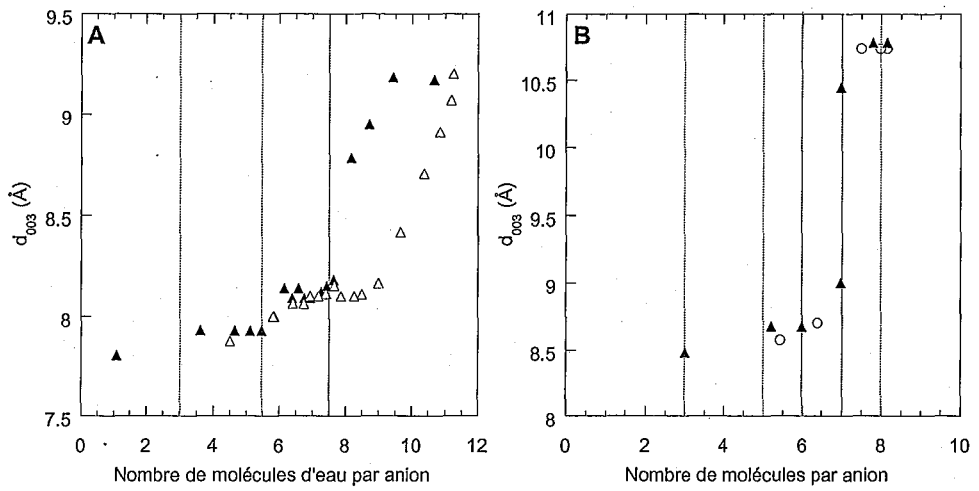


Figure 22 : Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction du nombre de molécules d'eau par anion. A : Cercles : réflexion à 12.52 Å, triangles : réflexion à 12.52 Å ; symboles pleins : adsorption, symboles ouverts : désorption. B : Cercles : D_2O, triangles : H_2O

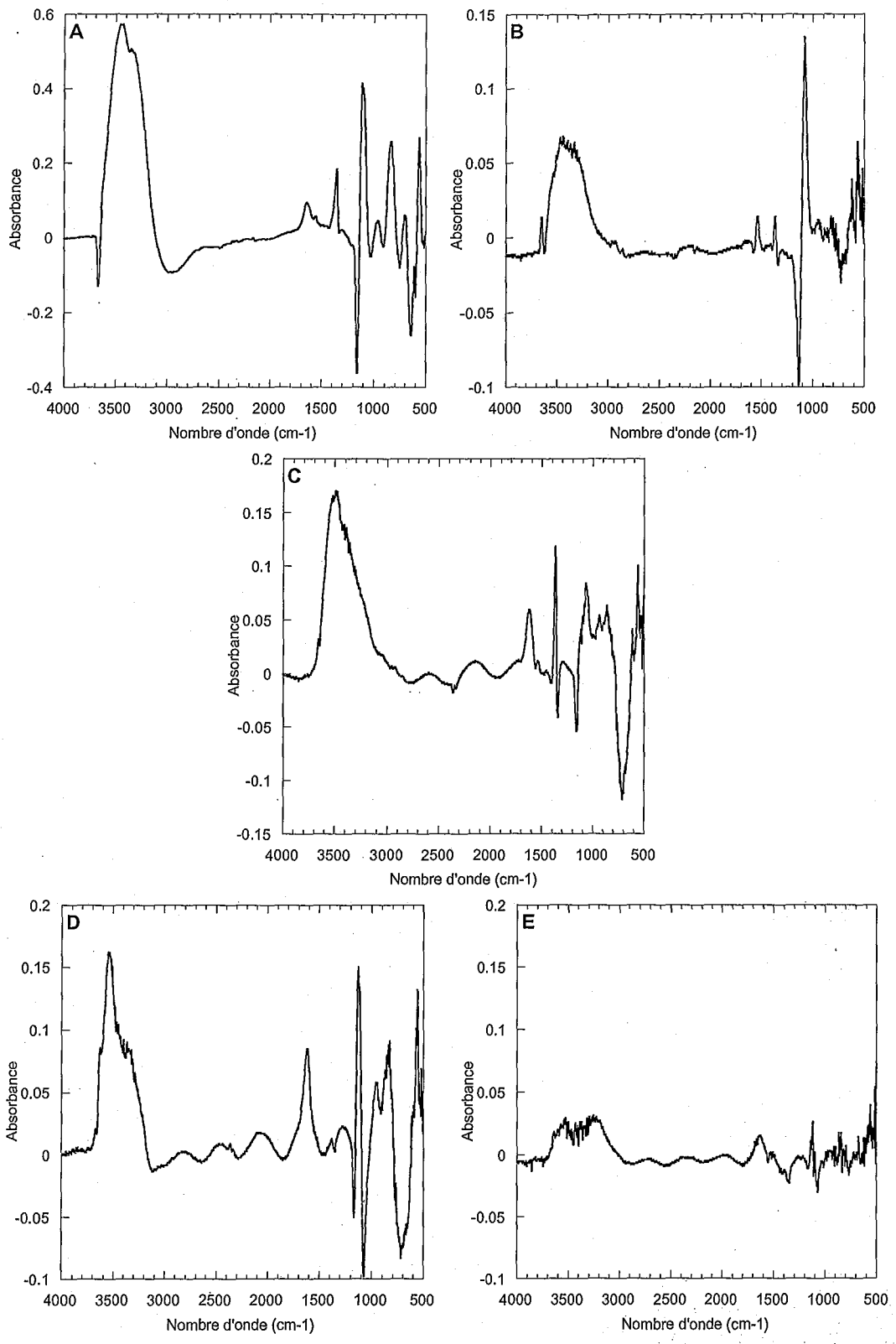


Figure 23 : Soustractions de spectres infrarouge pour les familles définies. A : de $P/P_0 = 0.00$ à $P/P_0 = 0.01$; B : de $P/P_0 = 0.01$ à $P/P_0 = 0.10$; C : de $P/P_0 = 0.10$ à $P/P_0 = 0.30$; D : de $P/P_0 = 0.30$ à $P/P_0 = 0.50$; E : de $P/P_0 = 0.50$ à $P/P_0 = 0.90$.

C.2.2) Evolution du statut des molécules d'eau et des anions sulfates lors des cinq étapes identifiées.

C.2.2.1) Première phase d'hydratation : $P/P_0 < 0.01$

Lorsque l'échantillon est sous vide, soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 1 et 3 suivant les conditions de dégazage, le spectre infrarouge (Figure 16 A et B) suggère que l'ion sulfate interfoliaire est dans une symétrie de type C_{3v} perturbée (bandes à 1143, 1105 (épaulement), 1062, 974, 640 et 602 cm^{-1}) les molécules d'eau résiduelles (de 1 à 3) interagissant directement avec les oxygènes des ions sulfates (élongation à 3360 et 3100 cm^{-1} et déformation à 1660 cm^{-1}). Le quatrième oxygène des ions sulfates peut alors se trouver en interaction avec les cations trivalents du feuillet de takovite. L'adsorption d'une quatrième molécule d'eau par anion modifie fortement le spectre du sulfate (Figure 17 A et B) qui montre des signaux à 1105, 1062 (épaulement) 974 et 620 cm^{-1}. Ces modifications sont associées à des déplacements importants des bandes γ(OH) initialement à 765 et 893 cm^{-1} qui sont remplacées par un massif large centré autour de 795 cm^{-1}. De façon à observer clairement le statut des molécules d'eau ajoutées lors de cette phase d'hydratation, il est utile de tracer le spectre différence entre l'état à $P/P_0 = 0.01$ et la spectre sous vide (Figure 23A).

Les élongations sont alors observées à 3450 et 3330 cm^{-1} et la déformation à 1640 cm^{-1}. Ces fréquences sont proches de celles observées pour l'eau liquide et révèlent des molécules d'eau dont les deux hydrogènes sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Il est alors possible de proposer pour cette étape d'hydratation une hypothèse qui prend en compte la légère augmentation de la distance interfoliaire correspondant à cette étape d'hydratation (Figure 24) : quand la takovite est maintenue sous vide, le sulfate est suffisamment perturbé pour être en géométrie C_{3v} ; l'apport d'une molécule d'eau supplémentaire qui viendrait se fixer sur un site Al-OH libre du feuillet (il n'y a que 0.5 sulfate par atome d'aluminium dans la formule structurale) suffirait à provoquer un relâchement de la structure du feuillet

(modification des bandes γ(OH) en infrarouge) ; en conséquence, la liaison hydrogène S-O---HO-Al serait moins contrainte et la géométrie de l'anion s'en trouverait améliorée, tout en provoquant le gonflement de la structure.

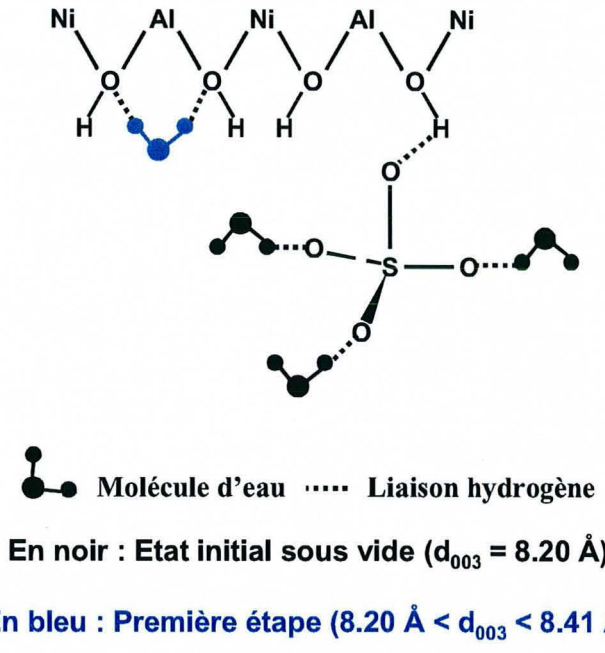


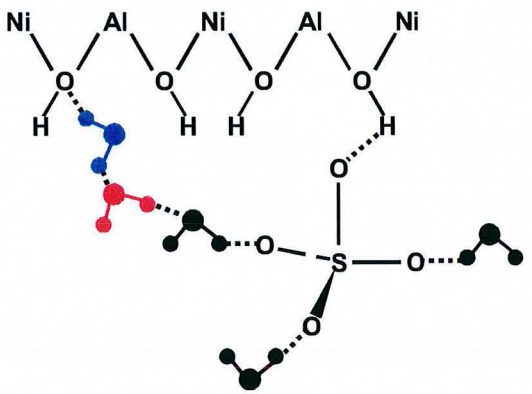
Figure 24 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la première étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.

Ce schéma n'est probablement pas exact en tous points. Il est sûrement possible d'affiner l'interprétation de ces données et d'améliorer la description des phénomènes, mais cette hypothèse présente l'avantage d'être cohérente avec toutes les données expérimentales dont nous disposons. Nous allons donc continuer la discussion en nous basant sur le schéma de la Figure 24.

C.2.2.2) Deuxième phase d'hydratation : $0.01 < P/P_0 < 0.10$

Cette phase correspond à une légère augmentation de la distance interfoliaire (Figure 22) d'environ 0.15Å. Dans le domaine correspondant aux vibrations des ions sulfates (Figure

17 A et 17B), peu de modifications sont observées par rapport à l'étape précédente. On peut juste noter un léger déplacement de la bande à 795 cm^{-1} vers les forts nombres d'onde. Les spectres Raman (Figure 19) montrent un signal large à 979 cm^{-1} qui pourrait de fait comporter trois composantes à 974, 979 et 981 cm^{-1} que l'on peut attribuer à l'ion sulfate dans une symétrie T_d perturbée par rapport à une solution aqueuse. Le spectre de soustraction IR dans la zone où l'on peut observer les élongations et les déformations de l'eau (Figure 23B) laisse apparaître 5 bandes à 3650, 3530, 3450, 3330 et 1640 cm^{-1}. Au cours de cette étape, les molécules d'eau fixées sur les sites OH du feuillet briseraient une des deux liaisons hydrogène, libérant ainsi un OH du feuillet (bande à 3660 cm^{-1} sur la figure 23B), les molécules d'eau supplémentaires venant alors former des ponts entre les molécules d'eau liées au feuillet et certaines molécules d'eau liées à l'anion (Figure 25).



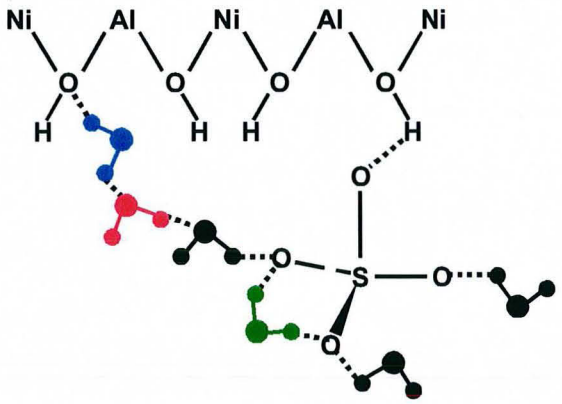
En rouge : Deuxième étape (8.41 Å < d_{003} < 8.56 Å)

Figure 25 : Schémas proposés pour expliquer les phénomènes observés lors de la deuxième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.

C.2.2.3) Troisième phase d'hydratation : $0.10 < P/P_0 < 0.30$

Pendant cette phase, la takovite adsorbe 1 MEPA pour une plage de 0.28 en P/P_0, ce qui est assez faible. Cette étape correspond au passage de 5 à 6 molécules d'eau. Le

gonflement de la structure est très faible. La Figure 23C montre que les molécules d'eau qui arrivent dans le système présentent des bandes infrarouge à 3540, 3430, et 1660 cm^{-1}. Ces bandes correspondent à des molécules d'eau impliquées dans des doubles liaisons hydrogène (des « ponts »). En parallèle, le signal à 3660 cm^{-1} attribuable aux OH structuraux du feuillet continue à croître. Le pic à 1105 cm^{-1} s'affine encore, ce qui signifie que la géométrie du sulfate est encore améliorée, et s'approche celle qu'il aurait en solution aqueuse. Ceci est confirmé par les résultats en Raman : le pic autour de 980 cm^{-1} s'affine considérablement sur cette plage de pressions relatives : le sulfate est passé en symétrie « quasi-tétraédrique ». On peut donc penser que les nouvelles molécules d'eau viennent se fixer sur l'anion,soit en formant des « ponts » entre les oxygènes, soit en créant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau déjà en place (Figure 26).



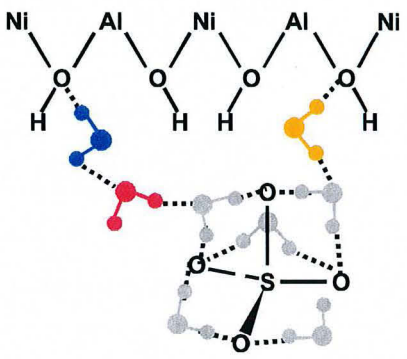
En vert : Troisième étape (8.56 Å < d_{003} < 8.70 Å)

Figure 26 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la troisième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.

C.2.2.4) Quatrième phase d'hydratation : $0.30 < P/P_0 < 0.50$

C'est la zone où les diffractogrammes montrent un très fort gonflement de la structure des HDL. Cela correspond au passage à 7 molécules d'eau par anion. Le signal des

élongations des molécules d'eau est composé de bandes à 3540, 3630, 3360 cm^{-1} et la bande des déformations se trouve à 1620 cm^{-1} (Figure 23D). On peut donc penser que le passage de 6 à 7 molécules d'eau par anion consiste en fait en un remplissage des espaces restant entre les anions complètements hydratés (Figure 27), ce qui provoque alors le fort gonflement observé en diffraction (Figure 22). La symétrie tétraédrique complète du sulfate autorise son passage en complexe de sphère externe par rapport au feuillet, rompant ainsi l'interaction Al-OH---O-S (disparition de la bande infrarouge à 974 cm^{-1}). Le système n'est dès lors plus verouillé, et le gonflement devient possible. Ce gonflement n'est pas homogène dans tous les feuillets, puisque l'on voit apparaître deux populations à deux valeurs de d_{003} différentes en diffraction.



En orange : Quatrième étape (8.70 Å < d_{003} < 10.54 Å)

Figure 27 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la quatrième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.

C.2.2.5) Cinquième phase d'hydratation : 0.50 < P/P_0

A ce stade là, le gonflement de la structure est terminé : les pics de diffraction des rayons X ne bougent plus (Figure 6). Les différences de spectres (Figure 23E) montrent que les molécules d'eau qui sont adsorbées ne présentent plus de profil particulier par rapport aux dernières qui sont entrées dans la structure à l'étape précédente. Il s'agit d'eau « liquide »,

faiblement liée au système. Dans cette phase, la d_{003} observée à 10.6 °2θ en diffraction X s'affine, ce qui correspond à une homogénéisation des espaces interfoliaires dans cette population grâce au remplissage progressif de la structure. Ce remplissage permet aussi à l'anion d'être dans une symétrie tétraédrique comparable à celle qu'il possède en solution aqueuse, comme en témoigne l'affinement du pic à 980 cm^{-1} en Raman.

D) Etude de la Takovite 4SO4

Les analyses chimiques de cet échantillon sont présentées dans le Tableau 9. D'après la formule théorique $M_x^{2+}M^{3+}(OH)_{2x+2}A_{1/z}^{z-}, yH_2O$ (Hofmeister 1992) on trouve la formule structurale de la takovite 4SO4 comme étant : $Ni_{2.9}Al(OH)_{7.8}$, $(SO_4^{2-})_{0.47}$, yH_2O. La valeur obtenue pour la quantité de sulfates est légèrement inférieure à 0.5. On peut penser que cette différence est due à une légère pollution par les carbonates. Les études spectroscopiques présentées dans la suite confirment cette hypothèse. On peut dès lors proposer la formule structurale suivante : $Ni_{2.9}Al(OH)_{7.8}$, $(SO_4^{2-})_{0.47}(CO_3^{2-})_{0.03}$, yH_2O. Dans ce cadre, la quantité de sulfate par unité de masse calculée à partir de cette formule donne une valeur de 1.25 mmol de SO_4^{2-} par gramme d'échantillon.

	Ni %	Al %	SO_4^{2-} %
4 SO4	36.0	5.80	9.51

Tableau 9 : Résultats des analyses chimiques de la Takovite 4SO4.

Comme pour la takovite 2SO4, on peut calculer un nombre résiduel de molécules d'eau par anion (Tableau 10). Les valeurs obtenues sont très proches de celles obtenues pour la takovite 2SO4 (Tableau 2), ce qui montre que la quantité d'eau résiduelle est quasiment uniquement associée aux anions sulfates.

Température de dégazage (°C)	Masse de l'échantillon dégazé (g)	Perte de masse par rapport au dégazage à Tamb. (g)	Reste après dégazage (mmol)	nbre de molécules d'eau par anion :
ambiante	0.0915	/	0.41	3.6
50	0.0898	0.0017	0.32	2.8
95	0.0889	0.0026	0.27	2.4
100	0.0876	0.0039	0.19	1.8
210	0.0841	0.0074	0	0

Tableau 10 : Calcul du nombre de molécules d'eau par anion restant après dégazage à diverses températures.

D.1) Résultats expérimentaux

D.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau.

Comme pour la takovite 2SO4, les isothermes d'adsorption d'eau et d'azote présentent des aspects totalement différents (Figure 28A et 28B). L'isotherme d'adsorption d'azote (Figure 28A) montre une affinité très faible de la takovite 4SO4 pour cette sonde : certains point expérimentaux ont des valeurs négatives, ce qui indique que l'adsorption du gaz est inférieure à la limite de sensibilité de l'appareil. La méthode BET ne peut donc pas être utilisée pour calculer une surface spécifique à l'azote. A l'opposé, l'isotherme d'adsorption d'eau montre que la takovite 4SO4 est très « attractive » pour cette sonde (Figure 28B).

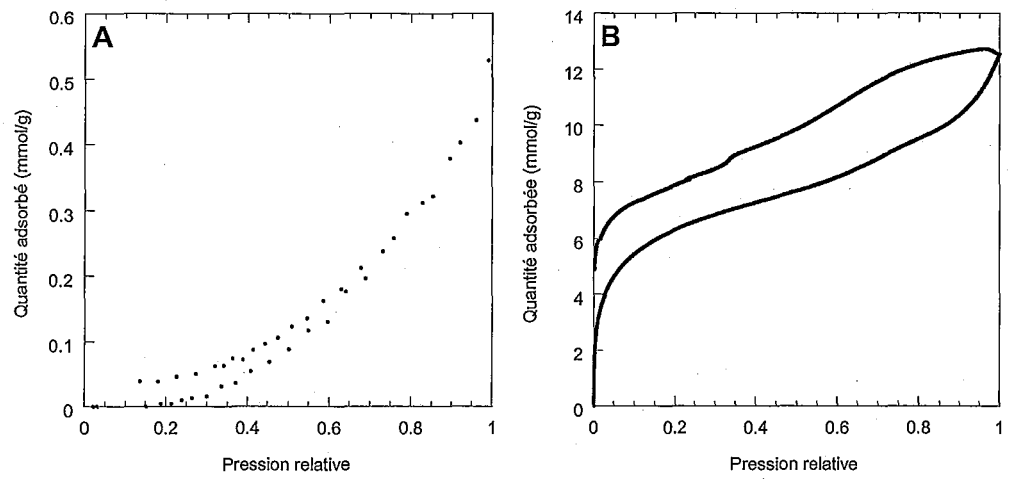


Figure 28 : Comparaison entre les isothermes d'adsorption à l'azote (A) et à l'eau (B) obtenus pour la takovite 4SO4.

La prise de masse est très importante dès les faibles valeurs de P/P_0. Cette phase d'adsorption importante se termine pour des pressions relatives de l'ordre de 0.2. On observe ensuite une prise de masse quasi-linéaire jusqu'à $P/P_0 \approx 0.65$. Entre $P/P_0 \approx 0.65$ et $P/P_0 \approx 0.90$, on observe un changement de pente. Pour les valeurs de pression relative proches de la saturation, on observe un prise de masse beaucoup plus importante. Sur la branche de désorption, on peut observer deux changements de pente pour $P/P_0 \approx 0.70$ et $P/P_0 \approx 0.35$. L'accident observé pour $P/P_0 \approx 0.22$ est un artefact dû au changement automatique de jauge de mesure. Le calcul de la surface spécifique à l'eau, dérivé de l'application de l'équation BET pour $0.03 < P/P_0 < 0.15$, donne une valeur de 345 m^2/g pour une valeur d'encombrement de la molécule d'eau de 10.6 $Å^2$, et une valeur de 482 m^2/g pour un encombrement de 14.8 $Å^2$.

Afin d'estimer l'effet de la charge structurale sur la prise d'eau des échantillons, il est intéressant de tracer sur un même graphique les isothermes d'adsorption d'eau des takovites 2SO4 et 4SO4 (Figure 29).

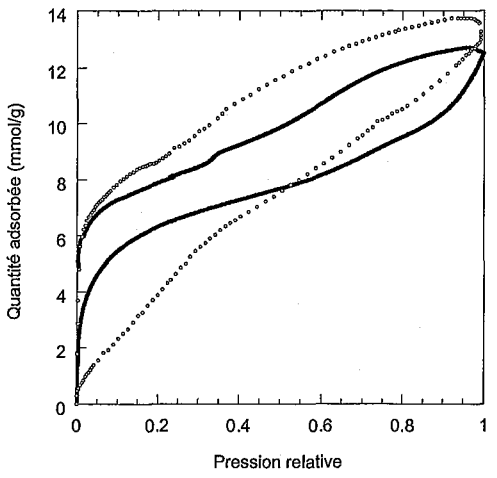


Figure 29 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des takovites 2SO4 (pointillés) et 4SO4 (trait continu).

La comparaison des branches d'adsorption confirme l'hypothèse faite précédemment (§ C.2.1) selon laquelle l'expérience de gravimétrie d'adsorption d'eau sur la takovite 2SO4 était hors équilibre. En effet, la forme de cette isotherme, notamment pour les faibles pressions relatives est différente de celle observée sur la takovite 4SO4. En revanche, les deux branches de désorption ont des aspects similaires, ce qui laisse penser que les deux expériences sont à l'équilibre. Dans ce cadre, la quantité d'eau adsorbée par la takovite la plus chargée est plus élevée, ce qui suggère une fois de plus le rôle dominant des anions interfoliaires.

Si l'on retrace les isothermes en nombre de molécules d'eau par anion (Figure 30), la quantité d'eau adsorbée sur la takovite faible charge est très nettement supérieure à celle adsorbée sur l'échantillon de forte charge. On peut dès lors penser que dans le cas de l'échantillon de faible charge, une partie de l'eau adsorbée pourrait être localisée dans l'espace interfoliaire, entre les anions. Les expériences de spectroscopies vibrationnelles devraient pouvoir confirmer cette tendance.

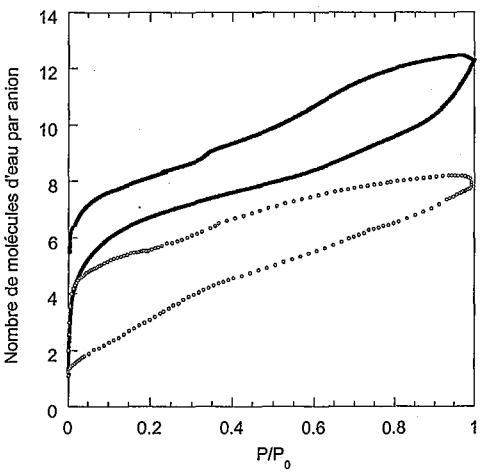


Figure 30 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des takovites 2SO4 (pointillés) et 4SO4 (trait continu) exprimées en nombre de molécules d'eau par anion.

D.1.2) Diffraction des rayons X et des neutrons.

D.1.2.1) Diffraction des rayons X

La Figure 31 présente l'évolution des diffractogrammes obtenus en fonction de la pression relative. Par rapport à ceux obtenus pour la takovite 2SO4, les pics sont moins bien définis. Pour les hautes pressions relatives, les pics de la boehmite sont relativement mal résolus, ce qui engendre une imprécision sur les positions exactes des raies d_{003}. L'allure générale des diffractogrammes laisse donc penser que la takovite 4SO4 est moins bien crisatllisée que la takovite 2SO4.

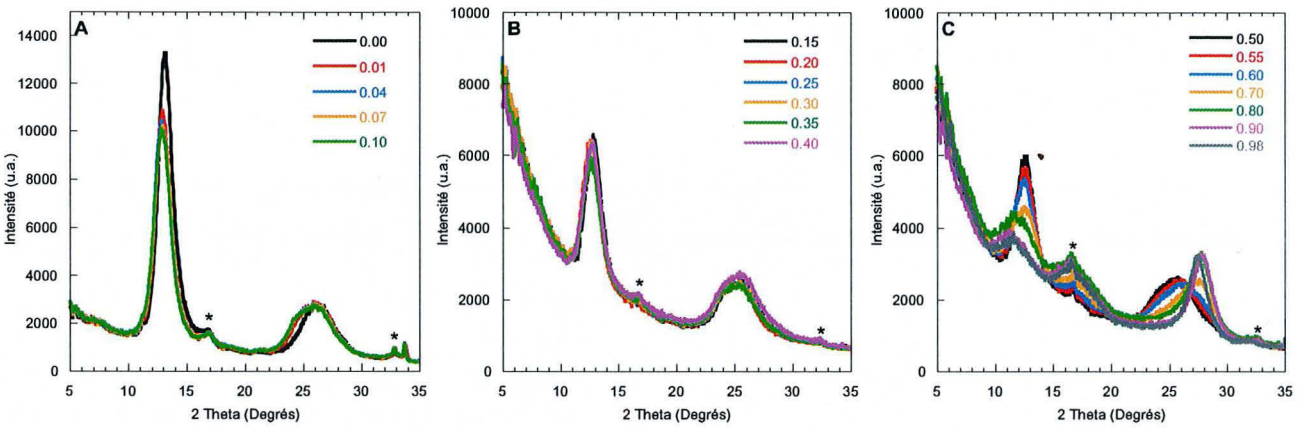


Figure 31 : Evolution des diffractogrammes obtenus pour la takovites 4SO4 en fonction de la pression relative.

Sous vide, la distance interfoliaire (d_{003}) est de 7.81 Å, soit une valeur significativement inférieure à celle de la takovite 2SO4 (8.20 Å, Tableau 5). La raie 006 est alors située vers 3.95 Å. Dès la mise en contact de l'échantillon avec la vapeur d'eau (Figure 31A), on observe un léger déplacement des pics vers les faibles valeurs d'angle, correspondant à des distances interlamellaires d'environ 7.95-8 Å. Parallèlement, la raie 006 se dédouble, avec un déplacement vers les grandes distances.La distance de 8 Å reste constante jusqu'à $P/P_0 = 0.15$. Un nouveau déplacement est observé pour une pression relative

de 0.20 (Figure 31B) , correspondant à une d_{003} d'environ 8.15 Å. Aucun changement notable ne se produit jusqu'à $P/P_0 = 0.50$. Pour une pression relative de 0.60 (Figure 31C), l'intensité de la d_{003} diminue, un épaulement apparaît vers 18° 2θ soit une distance d'environ 5.7 Å et la raie d_{006} tend à se déplacer vers les grands angles. Cette évolution se poursuit pour une pression relative de 0.70 avec apparition d'un épaulement à 11.7° 2θ (8.8 Å). Pour des pressions relatives plus élevées, le pic principal de la d_{003} devient très large avec plusieurs composantes correspondant pour $P/P_0 = 0.98$ à des distances d'environ 10.16, 9.17 et 8.28 Å. Parallèlement l'épaulement vers 18° 2θ se renforce et un pic bien défini apparaît à 27.8° 2θ soit une distance d'environ 3.75 Å. Contrairement à ce qui était observé dans le cas de la takovite 2SO4 (Figure 6), l'état d'hydratation obtenu à haute pression relative pour la takovite 4SO4 correspond à des pics dont les positions ne sont pas rationnelles. En effet les pics à 5.7 et 3.75 Å pourraient être les harmoniques d'un pic autour de 11.3 Å qui n'est pas observé. En parallèle aucune harmonique correspondant aux d_{003} expérimentales n'est présente sur le diffractogramme. On peut donc penser que dans le cas de cet échantillon de plus faible charge, les états d'hydratation ne sont pas réellement homogènes et qu'il existe une interstratification de différents états hydratés.

La Figure 32 présente l'évolution de la position de la raie d_{003} en fonction de la pression relative en vapeur d'eau. La position choisie dans ce graphique représente la raie majeure même si pour les fortes pressions relatives, des composantes à plus faible distance et à plus grande distance sont observées. On peut alors définir quatre zones repérées par des barres verticales. Il est intéressant de noter que les valeurs de pression relative correspondant à ces changements structuraux coincident avec les « accidents » définis à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption d'eau (Figure 28).

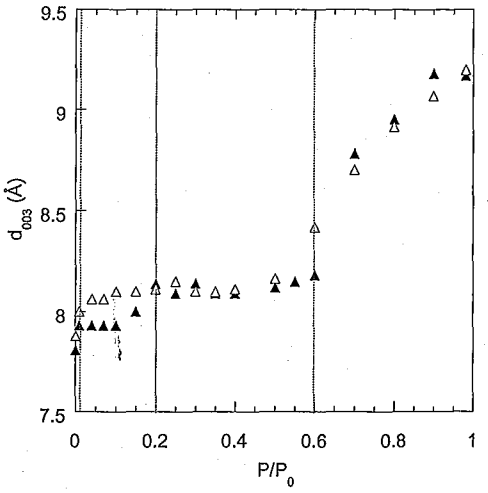


Figure 32 : Evolution de la position de la réflexion d_{003} en fonction de la pression relative.

La Figure 33 présente les mêmes évolutions retracées en fonction du nombre de molécules d'eau par anion. On retrouve les quatre zones définies précédemment. Les variations de la d_{003} observées dans les zones de pression relative entre 0.00 et 0.01, 0.01 et 0.20, 0.20 et 0.60 et 0.60 et 0.90 correspondent respectivement au passage de 1 à 4 molécules d'eau par anion, de 4 à 7 molécules d'eau par anion, de 7 à 10 molécules d'eau par anion et de 10 à 13 molécules d'eau par anion.

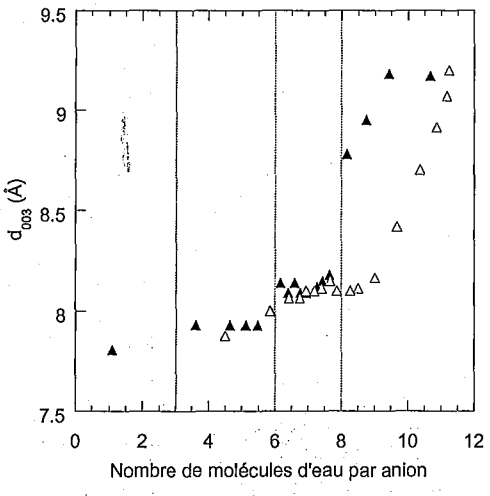


Figure 33 : Evolution de la position de la réflexion d_{003} en fonction du nombre de molécules d'eau par anion.

On remarque aussi que la diminution importante (zone 4) de la valeur de d_{003} en désorption se fait à plus haut nombre de molécules d'eau par anion par rapport à l'adsorption. Les quantités d'eau plus importantes à la désorption pourraient être liées à la mésoporosité du film de takovite, la présence de particules non gonflantes de boehmite dans le dépôt pouvant accentuer cet effet.

D.1.2.1) Diffraction des neutrons

La figure 34A présente les diffractogrammes obtenus sur la takovite 4SO4 pour différentes pressions relatives de D_2O. Le diffractogramme enregistré pour une pression relative de 0.35 (courbe orange) présente un accident vers 85° 2θ qui est dû à un problème expérimental. Tous les diffractogrammes présentent un massif vers 105° 2θ, mais dont la position ne change pas avec la pression relative. Le diffractogramme enregistré à $P/P_{0D} = 0.10$ présente un pic intense à 32.4° 2θ, qui correspond à la réflexion d_{003}, et un deuxième pic à 69.7° 2θ. Ces deux pics restent sensiblement aux mêmes positions pour $P/P_{0D} = 0.35$. A P/P_{0D} =0.50, on constate un léger déplacement de la d_{003} vers 32.05° 2θ et de la deuxième bande vers 73.7° 2θ, tandis que les intensités des pics diminuent, et qu'ils s'élargissent. A P/P_{0D} = 0.60, les intensités ont encore diminué, et les pics se sont élargis et déplacés vers 31.7° 2θ pour la d_{003} et 73.7° 2θ pour la deuxième bande. Lorsque la pression relative de D_2O atteint la valeur 0.90, les deux raies observées se sont encore décalées à 28.3 et 75.3° 2θ respectivement, mais l'intensité de la d_{003} a encore diminué et la bande s'est fortement élargie par rapport au signal observé à faible P/P_{0D}, tandis que la deuxième bande s'est affinée et a grandi. Dans le cas de la takovite 4SO4 au contact de la vapeur de D_2O, on constate que les deux pics observés se déplacent à l'opposé l'un de l'autre.

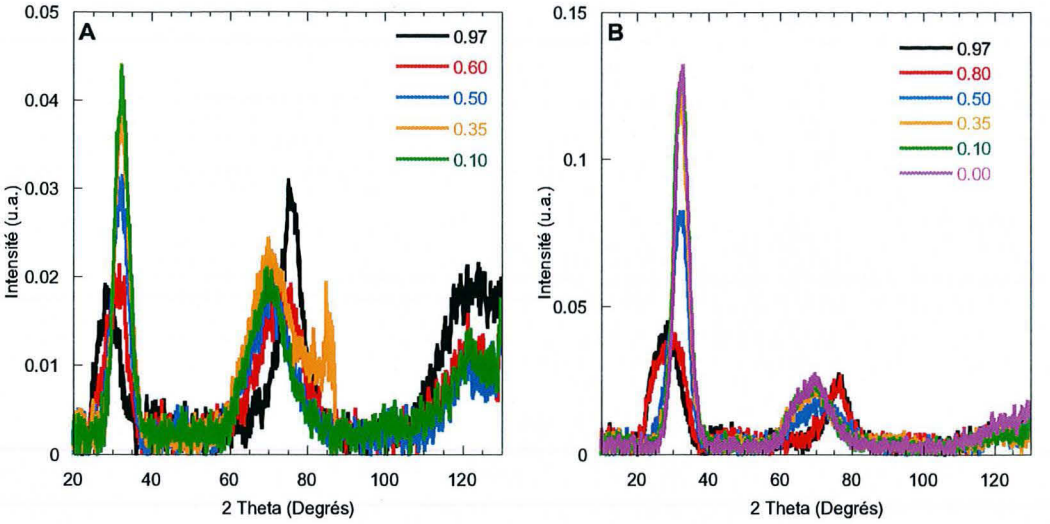


Figure 34 : Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption). A : D_2O ; B : H_2O.

La figure 34B présente les diffractogrammes obtenus sur la takovite 4SO4 pour différentes pressions relatives de H_2O. L'état sec de l'échantillon a été obtenu en plaçant dans la cellule de mesure quelques milligrammes de P_2O_5. Même si ce produit est un dessicant puissant, il reste toujours de l'eau dans la structure des HDL, ce qui explique la légère différence entre la d_{003} mesurée pour l'état sec en diffraction des rayons X et en diffraction des neutrons. De manière générale, les signaux observés sont plus intenses que pour les diffractogrammes enregistrés sous pression de vapeur de D_2O (Figure 34A). On retrouve également deux bandes, similaires à celles observées sur les résulats en D_2O. A $P/P_{0H} = 0.00$, la réflexion d_{003} se trouve à environ 32.2° 2θ, alors que la deuxième bande est située vers 69.2° 2θ. Cette deuxième bande présente en fait deux composantes, une vers 69.2° 2θ, et une deuxième vers 65° 2θ. A $P/P_{0H} = 0.10$, l'intensité de la d_{003} a diminué légèrement, mais sa position n'a pas beaucoup évolué (décalage vers 32.8° 2θ) ; la bande observée vers 65° 2θ ne s'est pas déplacée de façon nette. Le profil observé pour $P/P_{0H} = 0.35$ présente sensiblement le même aspect. A $P/P_{0H} = 0.50$, l'intensité de la d003 diminue fortement, et elle se décale vers 32.8° 2θ mais elle ne s'élargit pas. Le massif observé vers 69° 2θ se décale vers 72.5° 2θ, et sa composante vers 65° 2θ diminue. A $P/P_{0H} = 0.80$, le pic de la d_{003} s'est décalé vers 29.7°

2θ, son intensité a encore diminué, et il s'est fortement élargi. Le massif à 72.5° 2θ s'est affiné pour ne présenter qu'une seule véritable composante, et il s'est décalé vers 76.6° 2θ. Pour $P/P_{0H} = 0.90$, la d_{003} se déplace encore un peu vers 28.4° 2θ. Le pic vers 7.6.6° 2θ ne s'est pas décalé.

Les positions des bandes observées sur les diffractogrammes aux neutrons sont en très bon accord avec les valeurs observées par diffraction des rayons X. Cette tendance est confirmée lorsque l'on trace l'évolution de la distance interfoliaire (calculée à partir de la position de la bande d_{003} sur les diffractogrammes) en fonction du nombre de molécule d'eau par anion (Figure 35).

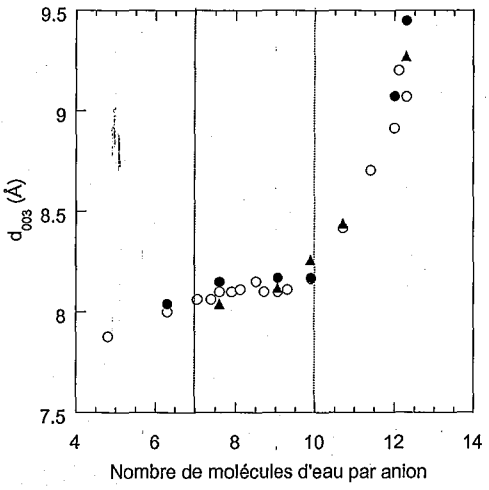


Figure 35 : Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction du nombre de molécules d'eau par anion. Cercles : D_2O, triangles : H_2O ; symboles pleins : diffraction des neutrons ; symboles ouverts : diffraction des rayons X.

Les points correspondant aux valeurs calculées à partir de la diffraction des neutrons s'alignent très bien sur les points issus de la diffraction des rayons X. On retrouve ainsi les zones de pressions relatives définies plus haut (marquées par des traits verticaux sur la figure 35). Le gonflement plus faible et retardé par rapport à la takovite 2SO4 est confirmé. Comme dans le cas de la takovite 2SO4, les fortes différences d'intensité relative obtenues avec H_2O

et D_2O devraient pouvoir permettre de proposer par modélisation des répartitions des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

D.1.3) Analyse par spectroscopie infrarouge et Raman.

D.1.3.1) Spectroscopie Raman.

Les Figures 36 à 38 présentent les spectres Raman obtenus pour différentes pressions relatives sur la takovite 4SO4. La zone de 100 à 700 cm^{-1} (Figure 36) montre sensiblement le même profil quelle que soit la pression relative de vapeur d'eau. Les intensités variables entre les signaux de pression relatives différentes sont probablement la conséquence de phénomènes de diffusion, sans lien particulier avec le comportement de l'échantillon vis à vis de la vapeur d'eau.

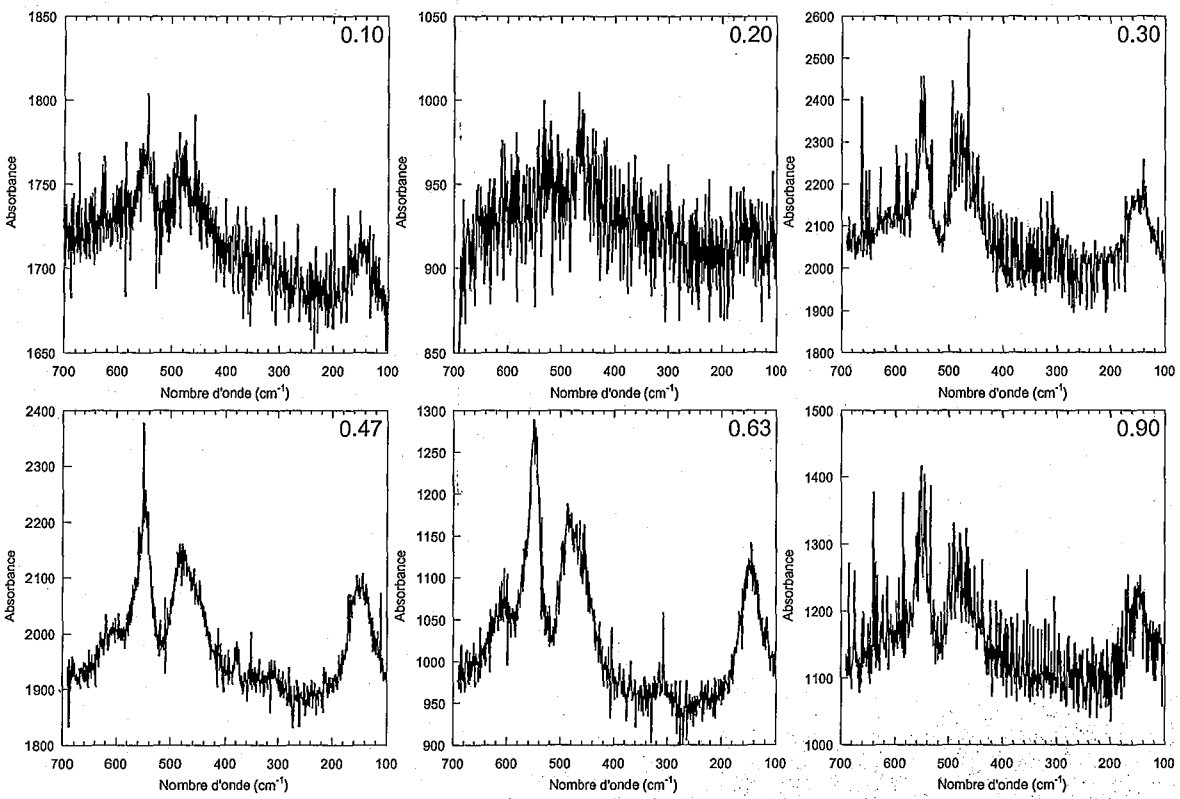


Figure 36 : Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 100 et 700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

On retrouve les bandes observées pour la takovite 2SO4, c'est à dire deux bandes vers 480 et 510 cm^{-1}, correspondant aux vibrations ν_2 de la structure tétraédrique de l'anion sulfate, une bande aux alentours de 550 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des liaisons Al-O du feuillet, et une dernière bande à environ 600 cm^{-1} qui correspond aux vibrations T_2 du sulfate. On retrouve ces positions de bandes à toutes les autres pressions relatives.

Les bandes correspondant aux vibrations des octaèdres d'aluminium de la takovite 4SO4 sont logiquement moins marquées que pour la takovite 2SO4, puisque cette dernière est plus chargée, donc contient plus d'aluminium. Le même phénomène se reproduit avec les bandes de vibrations de l'anion sulfate. De plus, toutes les bandes sont légèrement décalées vers les plus petites valeurs de nombre d'onde par rapport à celles observées pour la takovite 2SO4.

La figure 37 présente les spectres Raman obtenus entre 700 et 1100 cm^{-1} pour différentes pressions relatives. Comme dans le cas de la takovite 2SO4, les spectres montrent un pic principal aux alentours de 980 cm^{-1} qui correspond aux vibrations ν_2 de la structure tétraèdrique de l'anion sulfate. A $P/P_0 = 0.10$, on peut considérer que ce pic comporte en fait au moins deux composantes (973 et 982 cm^{-1}), ce qui indique là aussi que l'anion est dans une géométrie de type C_{3v} contrariée. Plus on augmente la pression relative, plus ce pic s'affine. Pour finir, à $P/P_0 = 0.90$, on a un pic à 981 cm^{-1} bien résolu. Un deuxième pic est présent vers 1030 cm^{-1}. Ce pic diminue au fur et à mesure de l'hydratation de l'échantillon, avec une diminution très marquée entre 0.63 et 0.90, c'est à dire quand l'échantillon gonfle de manière significative. On remarque aussi un pic vers 1060 cm^{-1} qui correspond à l'activité des vibrations des anions carbonates, qui sont présents en impuretés dans la takovite 4SO4.

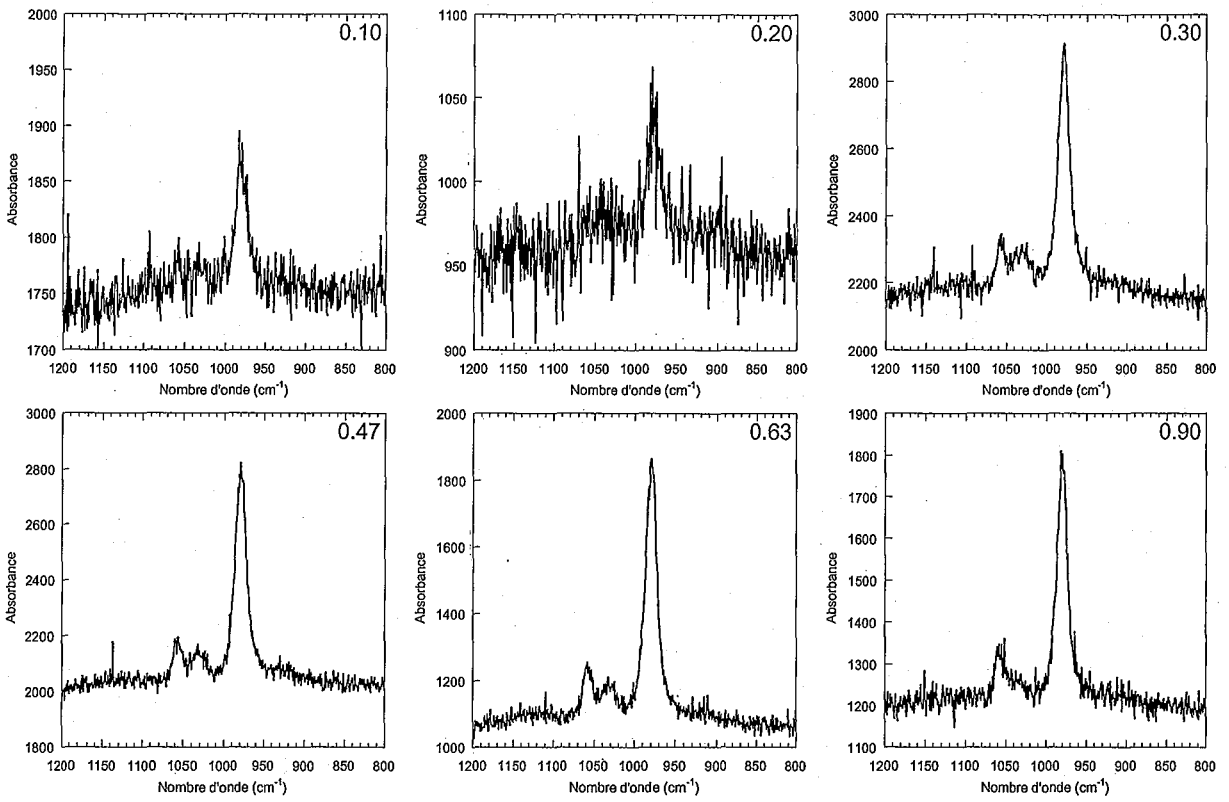


Figure 37 : Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 700 et 1100 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

La figure 38 présente les spectres Raman entre 3400 et 3800 cm^{-1}, c'est à dire dans la zone où les vibrations des groupements OH sont actives. A P/P0 = 0.10 et 0.20, les OH structuraux (bande vers 3650 cm^{-1}) sont peu visibles, ce qui pourrait être dû au fait qu'ils soient impliqués dans une liaison hydrogène. Dès que l'on augmente la pression relative, les bandes de ces OH structuraux deviennent bien visibles et intenses, ce qui laisse penser que certaines liaisons hydrogène se rompent et laissent libres une partie des OH du feuillet. Lors de l'augmentation de la pression relative, une bande très large apparaît et augmente autour de 3580 cm^{-1} : elle correspond aux élongations des molécules d'eau. Ce massif reste globalement à la même place lors de l'augmentation de la pression relative, mais son intensité augmente dans le même temps.

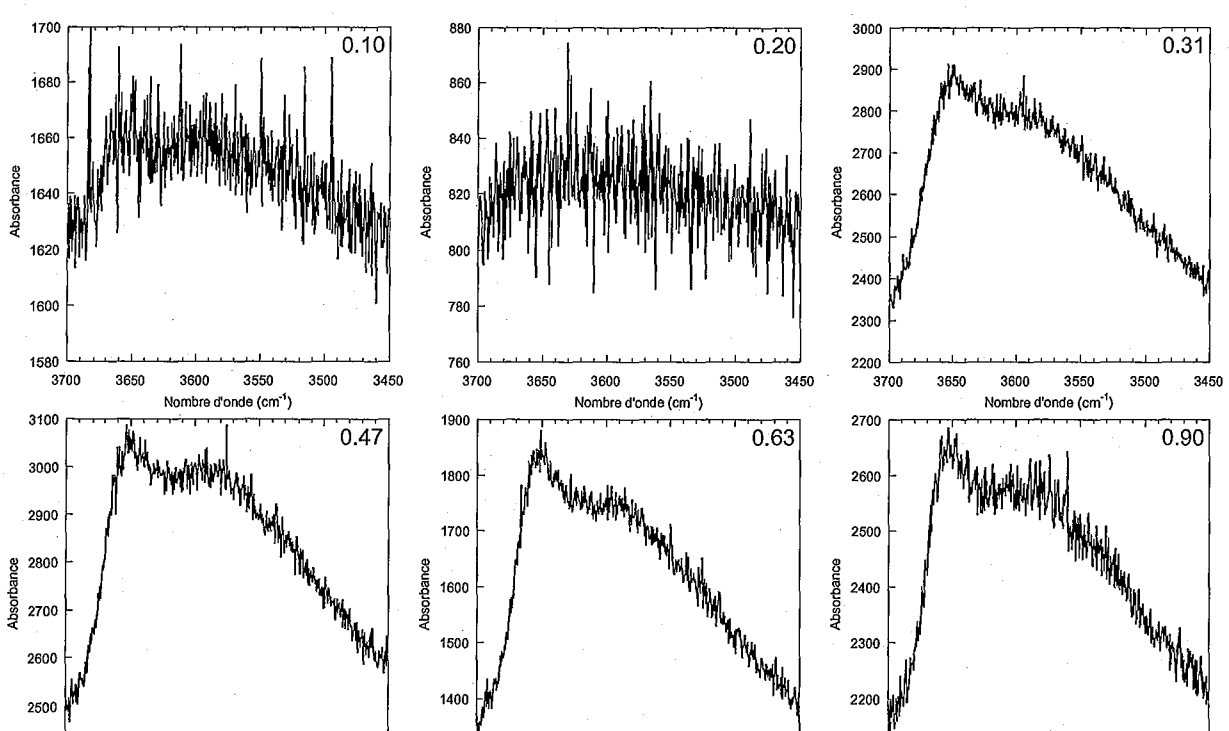


Figure 38 : Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 3400 et 3800 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

D.1.3.2) Spectroscopie Infrarouge.

D.1.3.2.1) Spectres expérimentaux.

Les figures 39 et 40 présentent l'évolution des spectres infrarouge en fonction de la pression relative pour la takoviteSO4 en adsorption et en désorption. Comme dans le cas de la takovite 2SO4, deux types de profils sont observés correspondant à l'échantillon sous vide et aux échantillons hydratés. En accord avec les données de l'analyse chimique et avec les spectres Raman (Figure 37), une pollution significative par les carbonates est révélée par la présence de bandes nettes autour de 1700, 1580, 1550, 1460 et 1360 cm^{-1}. De plus, on peut également noter des signaux correspondant à des substances organiques autour de 2950, 2915 et 2850 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à une pollution entraînée par le pompage de l'échantillon. En effet, si cette pollution était intrinsèque à l'échantillon, ceci devrait résulter

en une très forte fluorescence en spectroscopie Raman, qui n'est pas observée (Figures 36 à 38).

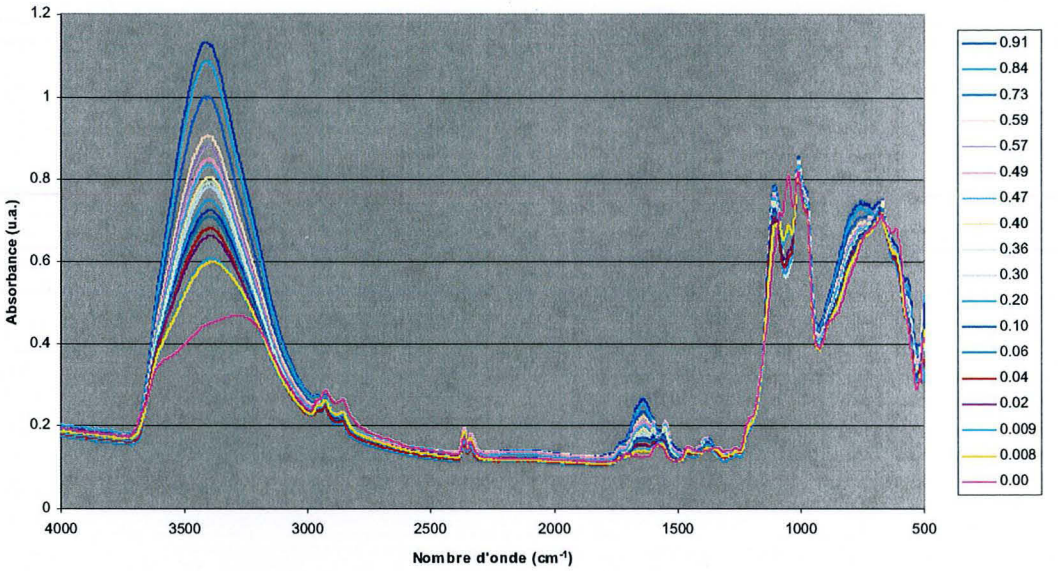


Figure 39 : Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 4SO4 en fonction de la pression relative (adsorption).

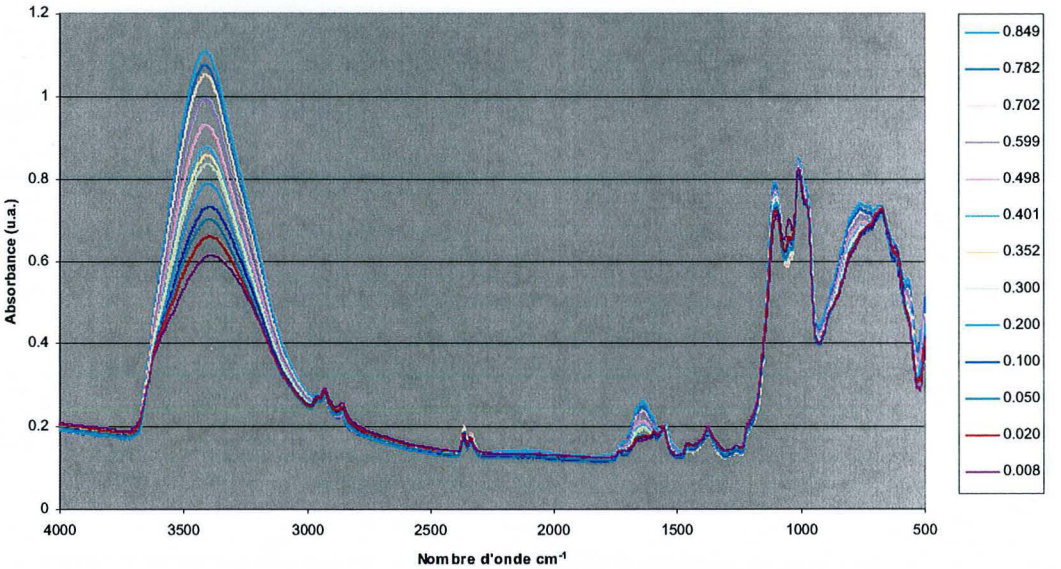


Figure 40 : Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 4SO4 en fonction de la pression relative (désorption).

D.1.3.2.2) Echantillon dégazé et sous vide.

La Figure 41 présente le spectre obtenu sous vide, pour quatre plages de nombre d'onde : de 500 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} (Figure 41A), de 1000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} (Figure 41B), de 1500 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} (Figure 41C), et de 2800 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} (Figure 41D).

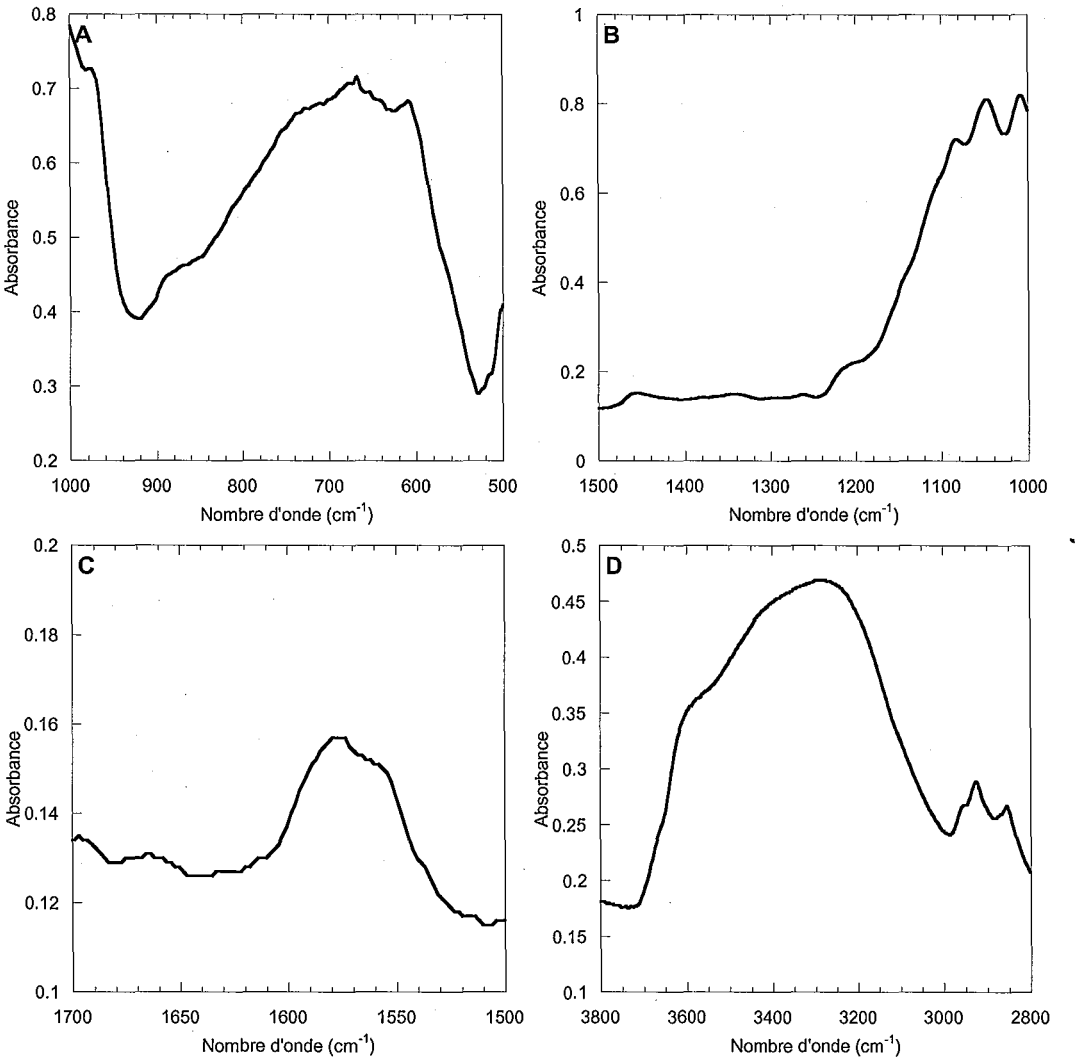


Figure 41 : Spectre infrarouge de la takovite 4SO4 dégazée sous vide.

La Figure 41A présente un premier épaulement vers 550 cm^{-1}, très faible, qui correspond aux vibrations de « respiration » des liaisons Al-O du feuillet. Par rapport à l'échantillon 2SO4, cette bande est moins marquée en accord avec la plus faible quantité d'aluminium présente dans l'échantillon de faible charge. On observe ensuite un faible

épaulement vers 570 cm^{-1} et deux bandes vers 600 et 640 cm^{-1} qui correspondraient aux vibrations ν_4 de l'anion sulfate. La bande observée à 670 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des carbonates. Les deux bande à 730 et 870 cm^{-1} correspondent aux balancements des liaisons M-OH-M dans le feuillet. Par rapport à l'échantillon de forte charge, ces deux bandes sont décalées vers les faibles valeurs de nombre d'onde. On observe également une bande vers 975 cm^{-1} qui est attribuée à une liaison S-O pointant vers un aluminium du feuillet.

Les bandes observées sur la Figure 41B peuvent être attribuées ainsi : les bandes situées aux alentours de 1360 et 1460 cm^{-1} correpondent aux vibrations des carbonates ; les bandes à 1048, 1083, 1105 et 1140 cm^{-1}, ainsi que les épaulements à 1060 et 1170 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des sulfates ; la bande vers 1010 cm^{-1} représente le balancement des liaison M-OH-M du feuillet dans leur plan, elle aussi décalée vers les faibles valeurs de nombre d'onde par rapport à l'échantillon de forte charge. L'ensemble des bandes correspondant aux vibrations de l'anion sulfate (Figure 41 A et 41B) laissent penser que ce dernier se trouve dans une configuration dont la symétrie est assez basse, probablement en symétrie C_s. Considérant la valeur de d_{003} plus faible par rapport à la takovite de forte charge, on peut alors proposer que le tétraèdre du sulfate présente un oxygène vers le feuillet « du dessus », et un autre vers le feuillet « du dessous », tandis que les deux autres oxygènes restent dans un plan parallèle aux feuillets (dans le cas de la takovite 2SO4, le tétraèdre présentait un seul oxygène vers le haut et les trois autres dans un plan parallèle aux feuillet).

Dans la plage de nombre d'onde de 1500 à 1800 cm^{-1} (Figure 41C), on observe trois bandes localisées vers 1560, 1580 et 1700 cm^{-1} respectivement, qui correspondent aux vibrations des carbonates. Une bande présente vers 1660 cm^{-1} est attribuée aux déformations des liaisons O-H dans les molécules d'eau.

La Figure 41D représente la zone où les vibrations d'élongations des molécules d'eau sont actives. On remarque un épaulement vers 3660 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des

OH du feuillet brucitique. Les bandes situées vers 3600, 3410, et 3290 cm^{-1} correspondent à différents types de molécules d'eau dans la structure des takovites. On peut aussi remarquer la présence d'une composante mal définie vers 3150 cm^{-1} qui correspondrait à de l'eau liée aux sulfates. La mauvaise résolution de cette bande par rapport à celle observée pour la takovite 2SO4 pourrait être liée à un plus faible nombre de molécules d'eau liées directement au sulfate. Ces attributions sont récapitulées dans le Tableau 11.

Position (cm^{-1})	Attribution	Référence
550	Al-O du feuillet	Farmer, 1974
570, 602, 640	$\nu_4(T_2)$ SO_4	Nakamoto, 1986
670	carbonates	Nakamoto, 1986
730, 870	γ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
975	$\nu_1(A)$ SO_4	Nakamoto, 1986
1010	δ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
1048, 1060, 1083, 1105, 1140, 1170	ν_3 (T_2) SO_4	Nakamoto, 1986
1360, 1460	élongations symétriques HCO_3	Nakamoto, 1986
1560, 1580, 1700	élongations antisymétriques HCO_3	Nakamoto, 1986
1660	δ H_2O	Eisenberg, 1969
3150, 3290, 3410, 3600	ν_1 H_2O	Eisenberg, 1969
3660	O-H du réseau brucitique	Farmer, 1974

Tableau 11 : Attributions des bandes infrarouge du spectre de la takovite 4SO4 dégazée et sous vide.

D.1.3.2.2) Echantillon sous pression de vapeur d'eau croissante.

Les spectres, présentés sur la Figure 42, sont très différents du spectre enregistré sur l'échantillon dégazé sous vide. Si les profils restent relativement homogènes au cours de l'hydratation, des changements sont néanmoins visibles. Les attributions de bandes sont récapitulées dans le Tableau 12. Les soustractions de spectres ont permis de définir quatre étapes au cours de l'hydratation :

1. Pour $0 < P/P_0 < 0.01$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 1 et 4
2. Pour $0.01 < P/P_0 < 0.20$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 4 et 7.
3. Pour $0.20 < P/P_0 < 0.60$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 7 et 10.
4. Pour $0.60 < P/P_0 < 0.90$ soit pour un nombre de molécules d'eau par anion variant entre 10 et 13.

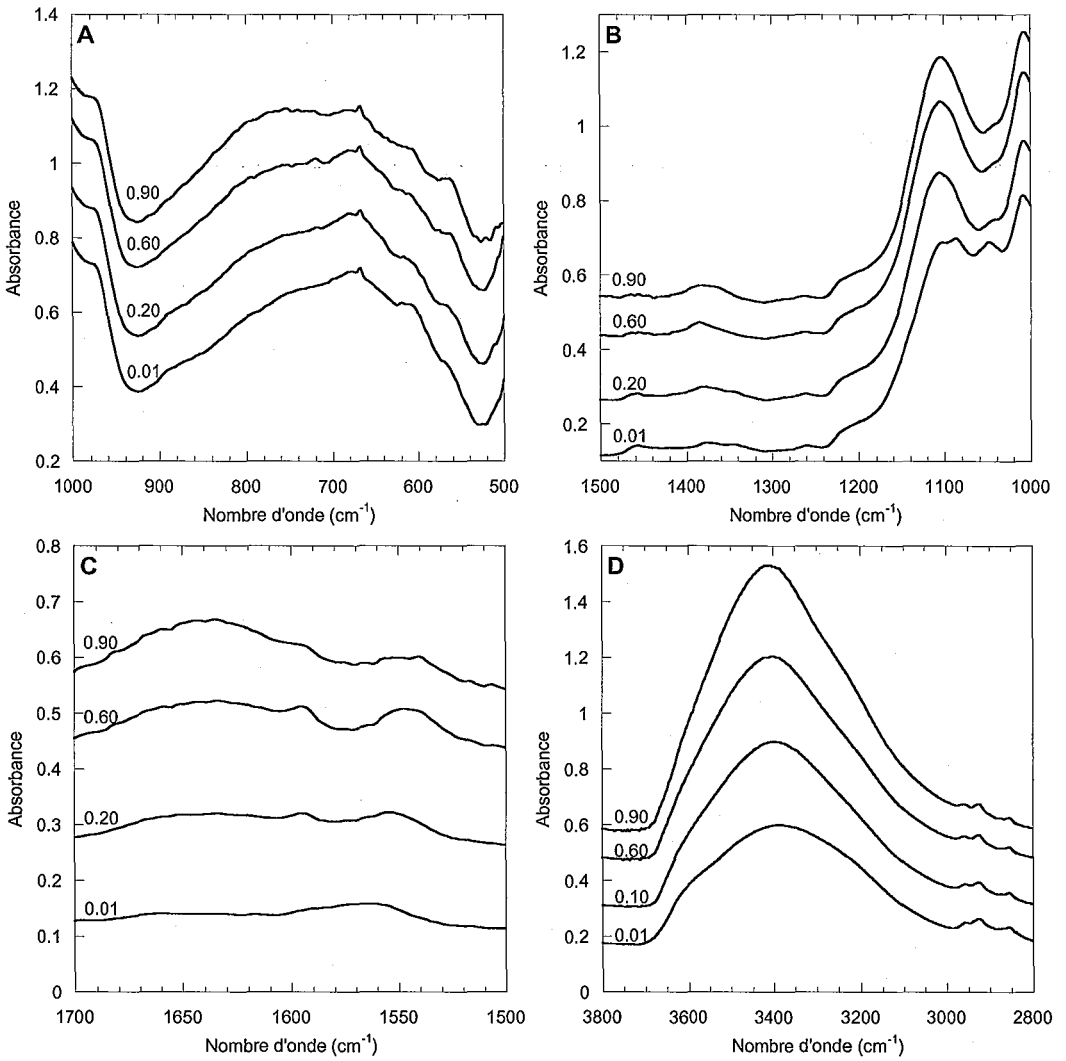


Figure 42 : Spectre infrarouge de la takovite 4SO4 au contact de la vapeur d'eau.

Position (cm^{-1})	Attribution	Référence
570, 602, 640	$\nu_4(T_2)$ SO_4	Nakamoto, 1986
670	carbonates	Nakamoto, 1986
810	γ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
975-980	$\nu_1(A)$ SO_4	Nakamoto, 1986
1010	δ M-OH-M dans le feuillet	Farmer, 1974
1048, 1050, 1083, 1105	ν_3 (T_2) SO_4	Nakamoto, 1986
1370, 1450	élongations symétriques HCO_3	Nakamoto, 1986
1560, 1580, 1720	élongations antisymétriques HCO_3	Nakamoto, 1986
1640	δ H_2O	Eisenberg, 1969
3130, 3230, 3410, 3630	ν_1 H_2O	Eisenberg, 1969
3670	O-H du réseau brucitique	Farmer, 1974

Tableau 12 : Attributions des bandes infrarouge du spectre de la takovite 4SO4 en contact avec la vapeur d'eau.

D.1.3.2.3) Première phase d'hydratation : $0.00 < P/P_0 < 0.01$.

C'est la phase qui correspond à la mise en contact de l'échantillon avec la vapeur d'eau. Elle correspond à l'addition de 2 à 3 molécules d'eau par anion pour atteindre un total d'environ 4 molécules d'eau par anion et à un léger gonflement de la structure. La figure 43A montre l'évolution du spectre infrarouge de la takovite 4SO4 entre 500 et 1500 cm^{-1}, tandis que la figure 43B montre la soustraction entre les spectres enregistrés à $P/P_0 = 0.00$ et $P/P_0 = 0.01$ dans la zone 1500-4000 cm^{-1}. La Figure 43A révèle que des changements se produisent dans la géométrie de l'anion : on voit apparaître un pic vers 1105 cm^{-1}, le pic vers 1050 cm^{-1} diminue fortement et la bande vers 975 cm^{-1} se déplace légèrement vers les plus grandes valeurs de nombre d'onde. Toutefois, le changement dans la géométrie du sulfate n'est pas aussi radical que celui observé pour la takovite 2SO4, puisque la bande à 1105 cm^{-1} n'est pas encore parfaitement définie, et que la bande vers 1080 cm^{-1} reste assez bien résolue. Dans le même temps, les deux signaux γ(OH) du feuillet tendent à s'associer en un signal plus large centré autour de 810 cm^{-1}, tandis que le signal vers 605 cm^{-1} diminue.

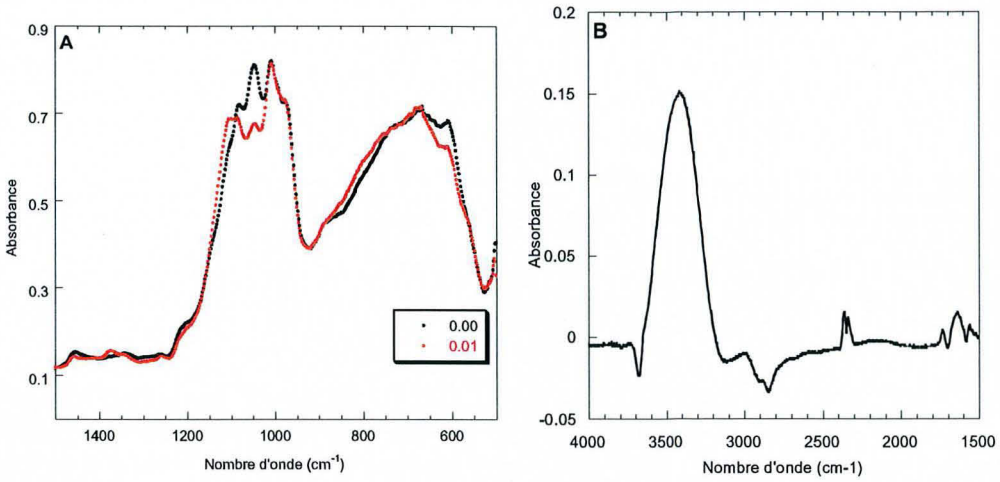
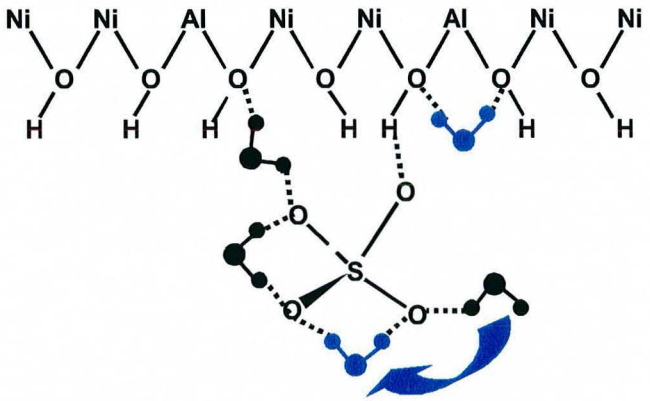


Figure 43 : Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour 0.00 < P/P_0 < 0.01.

La soustraction de spectres dans la zone où sont actives les élongations des OH (Figure 43B) révèle deux signaux en négatif vers 3670 cm^{-1} et 3130 cm^{-1}. Le signal à 3670 cm^{-1} est accompagné d'un épaulement en positif vers 3630 cm^{-1}, ce qui suggère plutôt un déplacement de bandes. En revanche, l'allure de la soustraction vers 3130 cm^{-1} montre une réelle baisse de signal. Par ailleurs, on observe un signal important et large centré autour de 3410 cm^{-1}. Dans la zone des déformations de la molécule d'eau le signal principal observé est situé à 1640 cm^{-1}.



En noir : Etat initial sous vide (d_{003} = 7.80 Å)

En bleu : Première étape (7.80 Å < d_{003} < 7.93 Å)

Figure 44 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la première étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.

L'ensemble de ces signaux correspond à des molécules d'eau engagées dans des liaisons hydrogènes, soit avec l'anion, soit avec le feuillet. La diminution du signal à 3100 cm^{-1} suggère que certaines des molécules d'eau associées à l'anion sulfate pourraient « basculer » pour devenir pontantes. L'ensemble de ces phénomènes peut être résumé de façon schématique (Figure 44).

D.1.3.2.4) Deuxième phase d'hydratation : 0.01 < P/P_0 < 0.20.

Cette étape correspond au passage de 4 à 7 molécules d'eau par anion et à un très faible gonflement de la structure. La figure 45A montre l'évolution du spectre infrarouge de la takovite 4SO4 entre 500 et 1500 cm^{-1}, tandis que la figure 45B montre la soustraction entre les spectres enregistrés à P/P_0 = 0.00 et P/P_0 = 0.01 dans la zone 1500-4000 cm^{-1}.

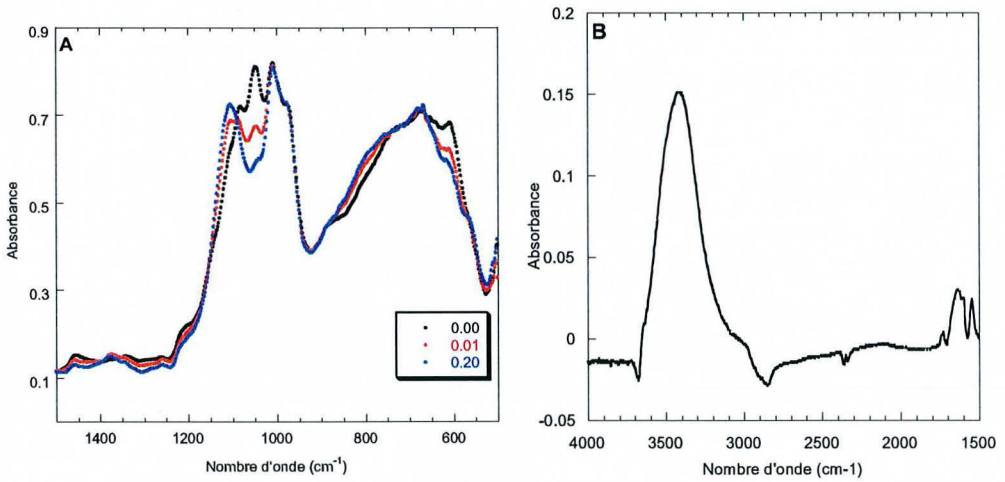
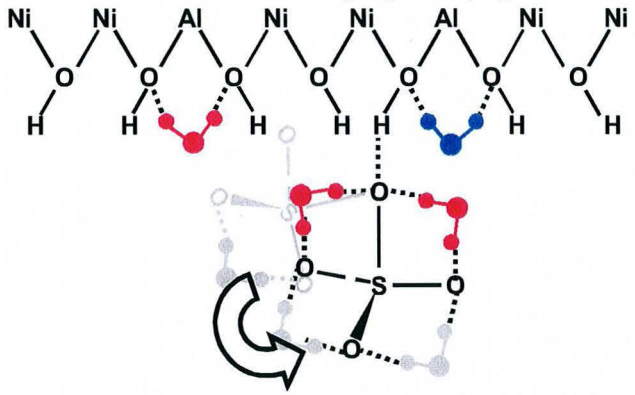


Figure 45 : Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour 0.01 < P/P_0 < 0.20.

La figure 45A révèle que la modification de la symétrie de l'anion amorcée lors de la première étape se poursuit : la bande vers 1105 cm^{-1} s'affine et augmente, tandis que celle à 1048 cm^{-1} diminue encore et la composante à 1080 cm^{-1} disparaît . L'évolution du signal à 605 cm^{-1} est parallèle à celle du pic à 1048 cm^{-1}. En parallèle, le massif correspondant au

balancement des OH du feuillet augmente très légèrement vers 810 cm^{-1}, et la bande à 570 cm^{-1} apparaît légèrement plus nettement.

La soustraction des spectres infrarouge dans la zone 1500-4000 cm^{-1} (Figure 45B) présente une allure tout à fait similaire à celle observée pour l'étape précedente (Figure 43B). La distinction faite entre ces deux étapes n'apparaît donc pas réellement justifiée au regard des resultats de spectroscopies vibrationnelles et on peut donc penser que ces deux étapes correspondent à un même phénomène qui s'étale sur une relativement large gamme de pressions relatives. Il faut noter que les spectres Raman obtenus dans cette gamme de pression relative dans la zone 2800-3800 cm^{-1} ne révèle pas de signal net des hydroxyls structuraux à 3660 cm^{-1}, ce qui est en accord avec les schémas proposés (Figure 44 et 46).



En rouge : Deuxième étape (7.93 Å < d_{003} < 8.14 Å)

Figure 46 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la deuxième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.

L'ensemble des changements observés au cours de ces deux étapes peuvent être interprétés comme correspondant à un basculement de l'anion vers une symétrie C_{3v} (Figure 46). A la fin de cette étape, le sulfate serait alors dans une configuration dans laquelle l'oxygène apical pointerait directement vers le feuillet, tandis que les trois autres seraient parallèles au feuillet du dessous. Cette géométrie correspond à l'état initial de l'anion dans la

takovite de forte charge. Les distances interfoliaires de ces deux états (takovite 4SO4 à 0.20 et takovite 2SO4 sous vide) sont très proches (8.15 Å et 8.20 Å respectivement).

D.1.3.2.5) Troisième phase d'hydratation : $0.20 < P/P_0 < 0.60$.

Cette étape correspond au passage de 7 à 10 molécules d'eau par anion et à un très faible gonflement de la structure. La figure 47A montre l'évolution du spectre infrarouge de la takovite 4SO4 entre 500 et 1500 cm^{-1}, tandis que la figure 47B montre la soustraction entre les spectres enregistrés à $P/P_0 = 0.00$ et $P/P_0 = 0.01$ dans la zone 1500-4000 cm^{-1}.

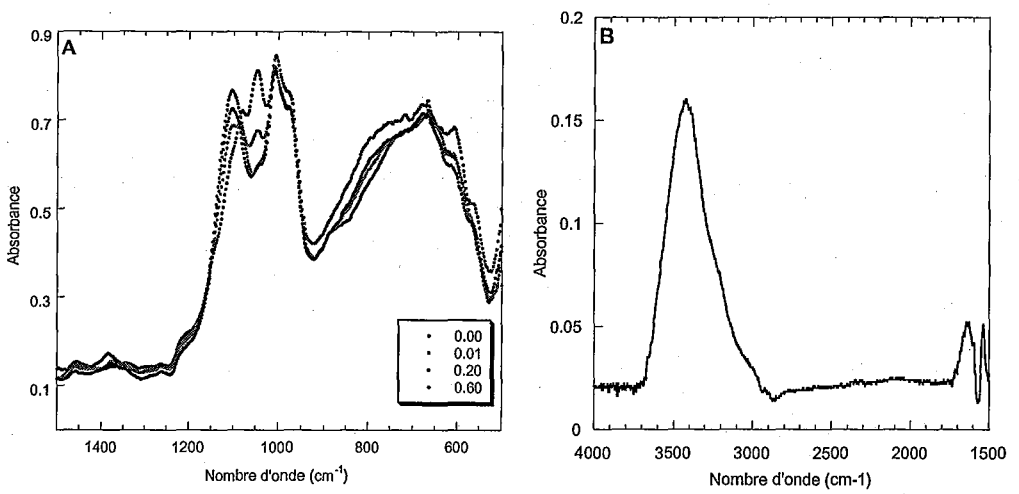
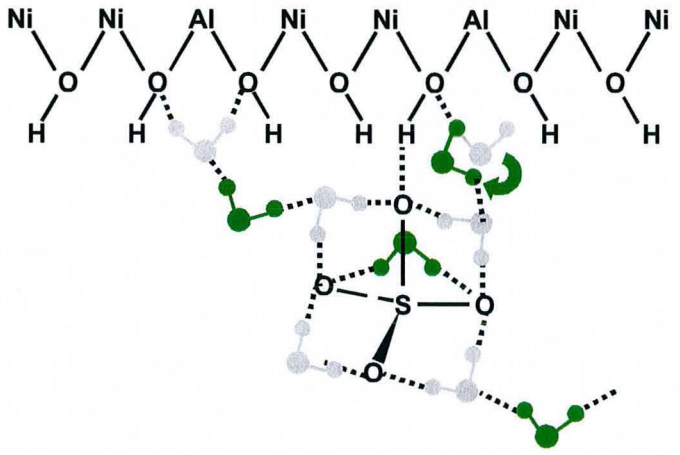


Figure 47 : Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour $0.20 < P/P_0 < 0.60$.

Peu de modifications sont visibles sur la figure 47A. On peut noter toutefois une augmentation du signal à 560 cm^{-1} (balancement des OH du feuillet), tandis que la bande située autour de 975 cm^{-1} se décale vers 980 cm^{-1} soit une valeur équivalente à celle observée par spectrométrie Raman (Figure 37). La soustraction de spectres (Figure 47B) révèle des signaux à 3660, 3430 et 3230 cm^{-1}. La composante à 3660 cm^{-1} est très visible sur le spectre Raman (Figure 38) ; on peut l'attribuer aux OH structuraux du feuillet. Les bandes à 3430 et 3230 cm^{-1} associées à la déformation vers 1635 cm^{-1} peuvent être attribués à des molécules

d'eau engagées dans un réseau de liaisons hydrogène. L'ensemble de ces observations permet de proposer un schéma (Figure 48), dans lequel certaines liaisons hydrogène entre molécules d'eau et hydroxyls structuraux sont libérées.



En vert : Troisième étape (8.14 Å < d_{003} < 8.18 Å)

Figure 48 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la troisième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.

D.1.3.2.6) Quatrième phase d'hydratation : 0.60 < P/P_0 < 0.90.

Cette étape correspond au passage de 10 à 13 molécules d'eau par anion et à un gonflement significatif de la structure, qui évolue vers un état désordonné (Figure X et Neutrons) avec des distances interfoliaires mal résolues. La figure 49A montre l'évolution du spectre infrarouge de la takovite 4SO4 entre 500 et 1500 cm^{-1}, tandis que la figure 49B montre la soustraction entre les spectres enregistrés à P/P_0 = 0.00 et P/P_0 = 0.01 dans la zone 1500-4000 cm^{-1}.

D'un point de vue spectroscopique, l'ensemble des modifications observées sont parfaitement similaires à celles mentionnées pour l'étape précédente. On libère donc encore plus d'hydroxyls structuraux et les molécules d'eau ajoutées développent un réseau de liaisons hydrogène dans l'espace interfoliaire (Figure 50). Le fait que même à très haute

pression relative la bande 980 cm^{-1} ne disparaisse pas montre que, dans ce cas, par opposition à la takovite 2SO4, l'anion ne passe pas en symétrie tétraèdrique, et reste lié au feuillet. Toutefois, dans cette étape, la géométrie de l'ion sulfate doit être modifiée, car on observe sur le spectre Raman entre 800 et 1100 cm^{-1}, entre P/P_0 = 0.63 et P/P_0 = 0.90, une forte diminution de la bande située vers 1030 cm^{-1} (Figure 37).

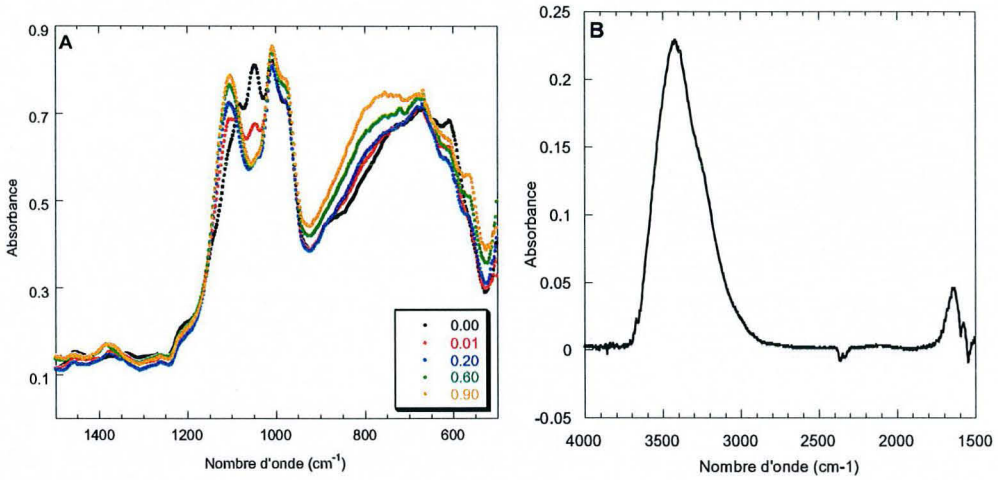
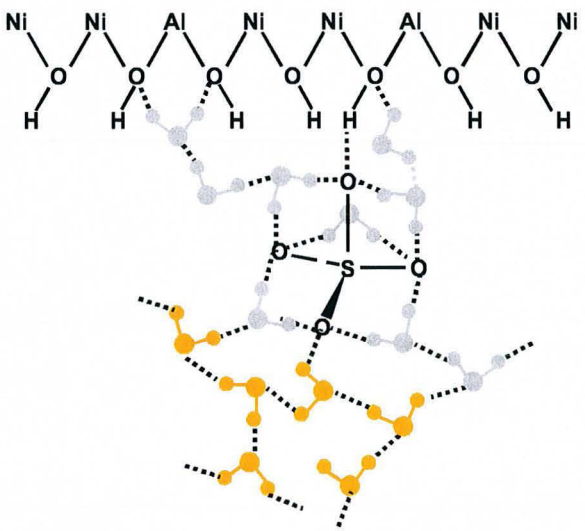


Figure 49 : Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour P/P_0> 0.60



En orange : Quatrième étape (8. 18 Å < d_{003} < 8.8-10.2 Å)

Figure 50 : Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la quatrième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4

E) Etude de la takovite 8SO4

Les analyses chimiques de cet échantillon sont présentées dans le Tableau 9. La valeur obtenue pour la quantité de sulfates est en fait supérieure à 0.5 anion par atome d'aluminium. Ceci confirme l'hypothèse faite dans le cas de la takovite 2SO4, selon laquelle la méthode de dosage des sulfates est relativement imprécise. Nous ferons donc l'hypothèse que le nombre d'anion par atome d'aluminium est bien 0.5. La formule structurale de la takovite 8SO4 s'écrit alors : $Ni_{4.9}Al(OH)_{11.8}$, $(SO_4^{2-})_{0.5}$, yH_2O. Dans ce cadre, la quantité de sulfate par unité de masse calculée à partir de cette formule donne une valeur de 0.88 mmol de SO_4^{2-} par gramme d'échantillon.

	Ni %	Al %	SO_4^{2-} %
8SO4	37.69	3.51	8.5

Tableau 13 : Résultats des analyses chimiques de la Takovite 8SO4.

E.1) Résultats expérimentaux

E.1.1) Mesures quantitatives et énergétiques : adsorption d'azote et d'eau.

Comme pour les deux autres takovites, les isothermes d'adsorption d'eau et d'azote présentent des aspects totalement différents (Figure 51A et 51B). La takovite 8SO4 ne présente pas d'affinité pour l'azote, tandis qu'elle est très réactive vis à vis de l'eau. La branche d'adsorption de l'isotherme obtenu par gravimétrie d'adsorption d'eau présente, comme pour les autres takovites, un premier saut dès la mise en contact de l'échantillon avec la vapeur d'eau ($0.00 < P/P_0 < 0.01$). Ensuite, on observe une forte prise de masse entre $P/P_0 = 0.01$ et $P/P_0 = 0.15$, puis une augmentation quasi-linéaire de la masse jusqu'aux valeurs de pression relative proches de la saturation. La branche de désorption présente quant à elle une diminution, elle aussi linéaire, de la masse de l'échantillon entre $P/P_0 = 0.98$ et $P/P_0 = 0.40$. Entre $P/P_0 = 0.40$ et $P/P_0 = 0.30$, on observe une « marche » sur l'isotherme, puis une diminution beaucoup plus forte de la masse entre $P/P_0 = 0.10$ et $P/P_0 = 0.00$. Le calcul de la

surface spécifique à l'eau, dérivé de l'application de l'équation BET pour $0.01 < P/P_0 < 0.20$, donne une valeur de 343 m^2/g pour une valeur d'encombrement de la molécule d'eau de 10.6 $Å^2$, et une valeur de 480 m^2/g pour un encombrement de 14.8 $Å^2$.

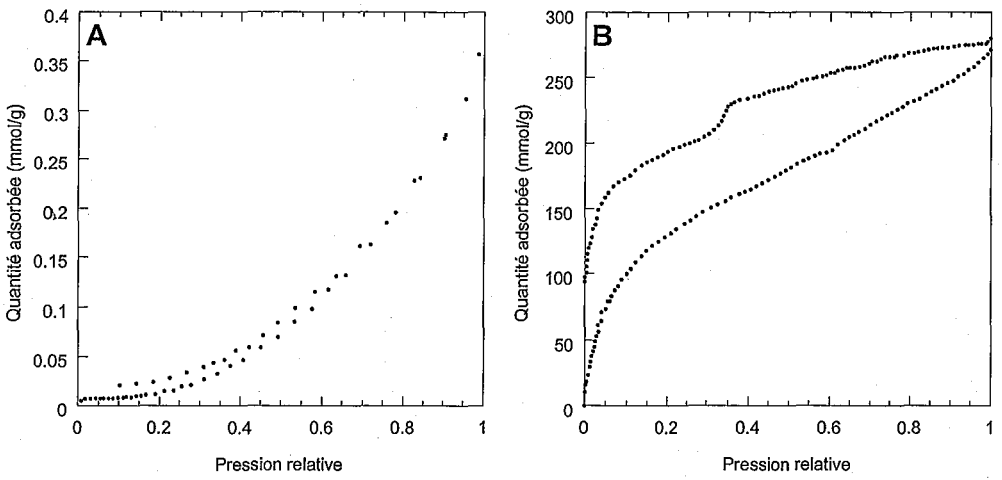


Figure 51 : Comparaison entre les isothermes d'adsorption à l'azote (A) et à l'eau (B) de la takovite 8SO4.

La Figure 52 présente une comparaison des isothermes d'adsorption d'eau pour les trois échantillons de takovite. En prenant en compte le fait que le début de l'isotherme de la takovite 2SO4 est faux (cf § C.1.1), la position de l'isotherme de la takovite 8SO4 au début de l'adsorption apparaît logique. Cet échantillon prend moins d'eau au début de l'hydratation que la takovite 4SO4. Les deux isothermes se croisent vers $P/P_0 = 0.55$, celle de l'échantillon 4SO4 passant sous l'autre. A terme, les deux échantillons ont adsorbé approximativement la même quantité d'eau, cette quantité étant par ailleurs inférieure à celle de la takovite 2SO4, ce qui est en accord avec les teneurs en sulfates de ces trois échantillons. Les branches de désorptions présentent sensiblement le même type de profil, avec une première décroissance linéaire de la masse, suivie d'un accident entre $P/P_0 = 0.40$ et $P/P_0 = 0.30$.Les trois isothermes se rejoignent alors vers $P/P_0 = 0.05$.

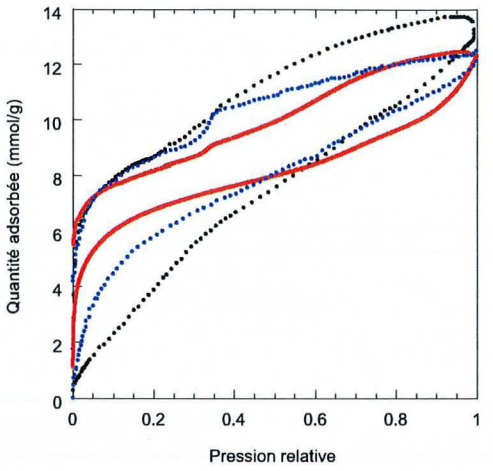


Figure 52 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des trois takovites étudiées. Noir : takovite 2SO4 ; Rouge : takovite 4SO4 ; Bleu : takovite 8SO4.

Lorsque ces mêmes isothermes sont retracées en exprimant la quantité d'eau adsorbée en nombre de molécules d'eau par anion (Figure 53), elles se décalent vers les fortes valeurs lorsque la charge diminue. On peut donc penser que pour les échantillons de faibles charges, une partie importante de l'eau adsorbée se trouve dans l'espace interfoliaire entre les anions sulfates.

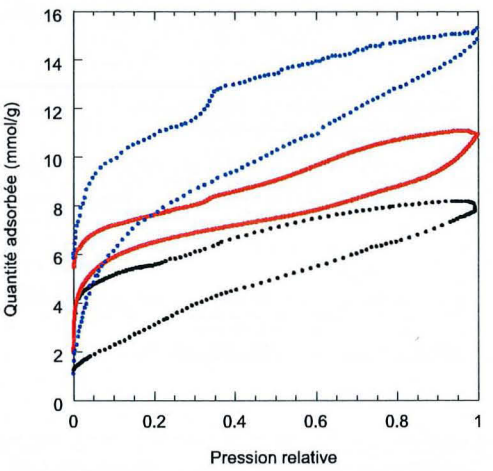


Figure 53 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des trois takovites étudiée, exprimées en nombre de molécules d'eau par anion. Noir : takovite 2SO4 ; Rouge : takovite 4SO4 ; Bleu : takovite 8SO4.

E.1.2) Diffraction des rayons X et des neutrons.

E.1.2.1) Diffraction des rayons X.

La figure 54 présente l'évolution des diffractogrammes de la takovite 8SO4 obtenus pour des pressions relatives de vapeur d'eau croissante. Outre les pics de la takovite et de la boehmite, on remarque la présence d'un pic vers 22.6° 2θ dont la position n'évolue pas avec la quantité d'eau. La distance correspondant à cette position est de 4.58 Å, et peut donc être attribué à la présence de théophrastite $Ni(OH)_2$ dans l'échantillon. La présence de l'hydroxyde du métal divalent dans des synthèses d'échantillons de faibles charges a été régulièrement observée dans les synthèses de LDH faites au sein de notre laboratoire.

Lorsque l'échantillon est sous vide, les distances interfoliaires correspondant aux positions des pics d_{003} et d_{006} sont de 7.22 et 3.71 Å, soit des valeurs significativement inférieures à celles observées pour les échantillons de plus fortes charges. Lorsque l'on met l'échantillon en contact avec la vapeur d'eau, les deux distances augmentent brusquement, comme dans le cas de tous les échantillons à anions sulfates pour atteindre des valeurs de 7.55 Å et 3.83 Å pour $P/P_0 = 0.01$. Un gonflement limité se produit ensuite jusqu'à $P/P_0 = 0.10$ (7.69 et 3.88 Å). Les distances restent constantes jusqu'à $P/P_0 = 0.40$. Un léger gonflement amenant les distances à des valeurs de 7.76et 3.90 Å se produit pour $P/P_0 = 0.47$. Les distances finales obtenues à saturation sont de 7.80 et 3.91 Å. L'évolution observée lors de la désorption est tout à fait similaire et ne sera donc pas présentée. Les figures 55A et 55B présentent l'évolution des d_{003} en fonction de P/P_0 et du nombre de MEPA, respectivement. A partir de ces graphiques, on pourrait définir quatre zones d'hydratation : de $P/P_0 = 0.00$ à $P/P_0 = 0.01$, de $P/P_0 = 0.01$ à $P/P_0 = 0.10$, de $P/P_0 = 0.10$ à $P/P_0 = 0.47$ et $P/P_0 \geq 0.47$.

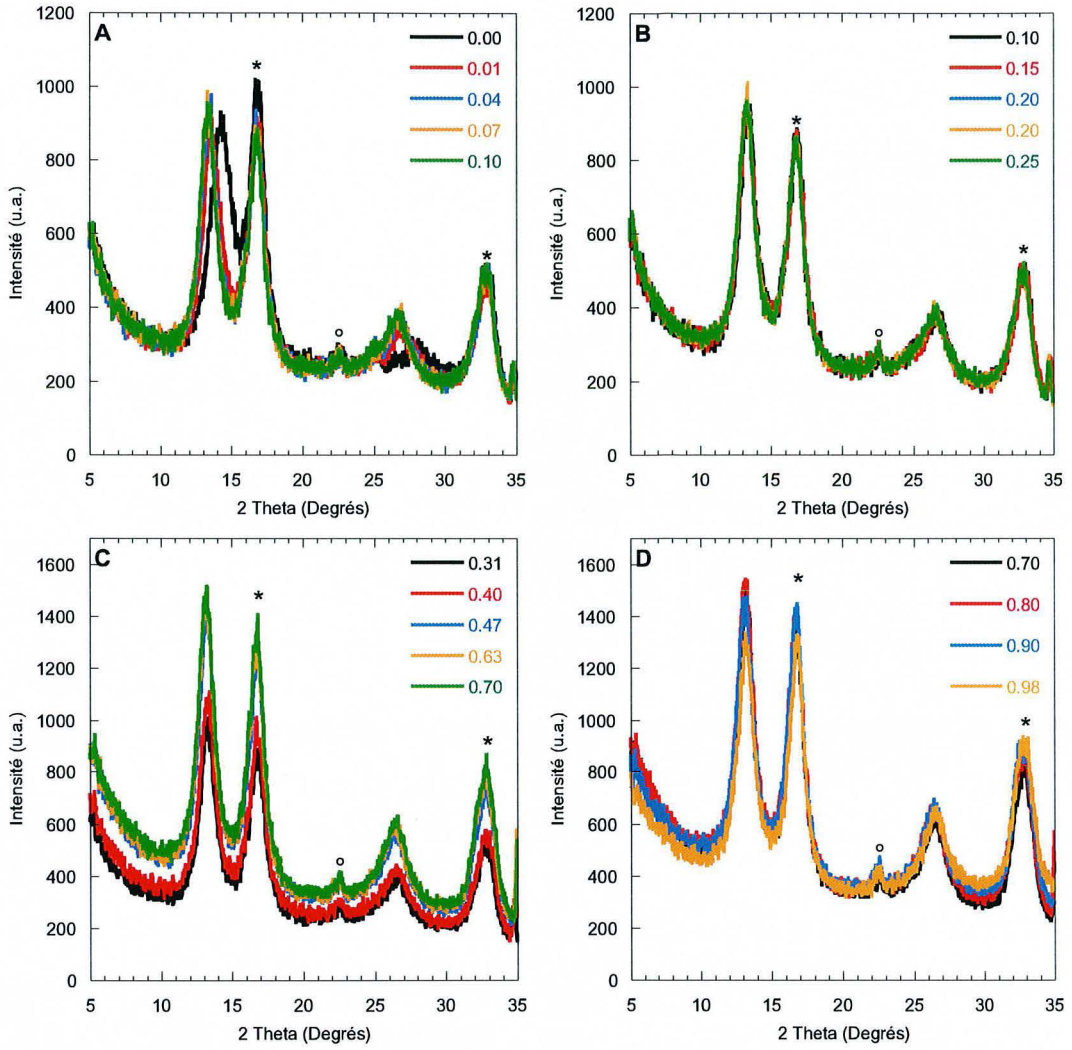


Figure 54 : Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (adsorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite, et le pic marqué d'un ° correspond à la théophrastite.

E.1.2.2) Diffraction des neutrons.

En raison de contraintes liées au temps de faisceau obtenu pour les expériences de diffraction des neutrons, seuls trois diffractogrammes ont été enregistrés : les états saturés sous pression de vapeur d'eau et de D_2O, et l'état « sec », lorsque l'échantillon est en présence de P_2O_5 (Figure 55). Les trois diffractogrammes présentent un pic vers 58°5 2θ (4.64 Å), qui correspond à la d_{001} dela théophrastite, observée aux rayons X. Lorsque l'échantillon est en

présence de P_2O_5, la distance d_{003} est égale à 7.74 Å, soit une valeur nettement supérieure à celle obtenue sous vide par diffraction des rayons X. On peut donc penser que dans ce cas, le P_2O_5 ne déshydrate pas complètement l'échantillon.

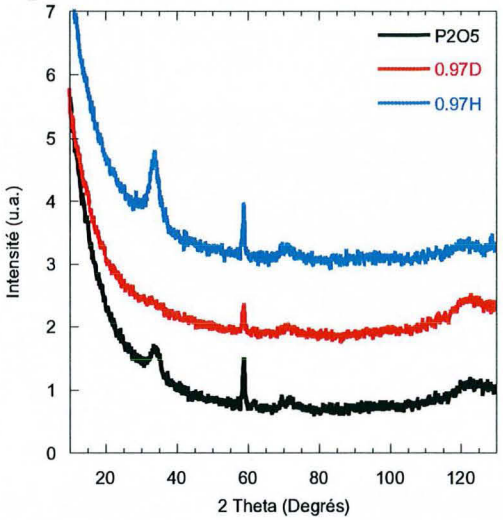


Figure 55 :Diffraction des neutrons pour différentes conditions de pression relative.

Pour des valeurs proches de la saturation, des différences très nettes sont obtenues entre les expériences réalisées en présence de D_2O ou d'H_2O. En présence d'eau, on observe une raie d_{003} bien résolue, correspondant à une distance de 7.81 Å, identique à celle observée en diffraction des rayons X. Pour une même pression relative de D_2O, cette même raie est quasiment éteinte, alors que la d_{006} est bien visible, et correspond à une distance de 3.92 Å.. Un phénomène similaire d'extinction en présence de D_2O pour certaines valeurs de pressions relatives a été observé dans le cas de saponites synthétiques (Rinnert 2004). Ce comportement est clairement lié à la quantité et à l'organisation de l'eau interfoliaire, et devra être modélisé.

E.1.3) Spectroscopie Raman.

Pour des raisons techniques, les spectres infrarouge en fonction de la pression de vapeur d'eau n'ont pas pu être enregistrés sur cet échantillon. En conséquence, seuls les spectres raman seront montrés ici (Figures 56, 57 et 58).

Dans la zone de nombre d'onde entre 100 et 700 cm-1 (Figure 56), aucune bande n'est clairement visible pour $P/P_0 = 0.10$. Deux signaux commencent à apparaître dans le bruit de fond pour $P/P_0 = 0.20$, aux alentours de 550 et 470 cm^{-1}. Pour $P/P_0 = 0.31$, des pics sont bien visibles à 615, 544 et 467 cm^{-1} ; ils correspondent aux vibrations des anions sulfates. Un épaulement est également visible vers 560 cm^{-1} ; il correspond aux vibrations des liaisons Al-O du feuillet. En accord avec la formule structurale, l'intensité de cette dernière bande est plus faible que pour les échantillons de plus fortes charges (Figures 18 et 36) qui contiennent plus d'aluminium.

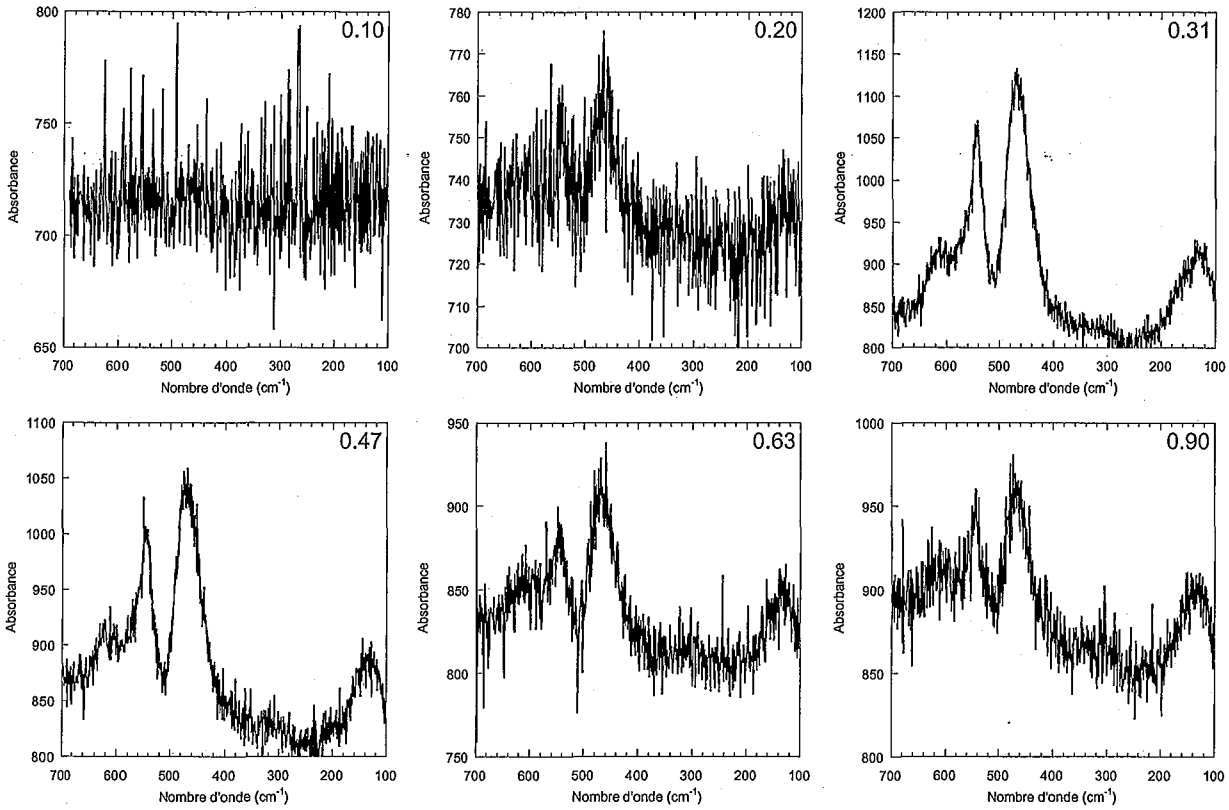


Figure 56 : Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 100 et 700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

Pour les pressions relatives supérieures, le profil reste sensiblement le même. Toutefois, la qualité des spectres est bien meilleure pour des pressions relatives intermédiaires (0.47, 0.63 par exemple).

La figure 57 présente les spectres Raman enregistrés entre 800 et 1200 cm^{-1}. Quatre pics sont observés aux alentours de 1050, 1025, 975 et 920 cm^{-1}. hors qualité des spectres, aucune évolution significative n'est observée lors de l'hydratation de l'échantillon. Le premier pic correspond à une pollution par des carbonates, qui reste assez limitée. Les deux pics à 1025 et 975 cm^{-1} correspondent aux vibrations des ions sulfates. Le pic à 920 cm^{-1} reste non attribué. Par rapport aux takovites de plus fortes charges, le pic à 1025 cm^{-1} est beaucoup plus intense. Il est absent sur l'échantillon 2SO4, présent et très sensible à l'hydratation de l'échantillon 4SO4. Même en absence de données infrarouge sur cet échantillon, on peut penser que ce pic révèle un environnement de l'anion plus contraint lorsque la charge de la takovite diminue.

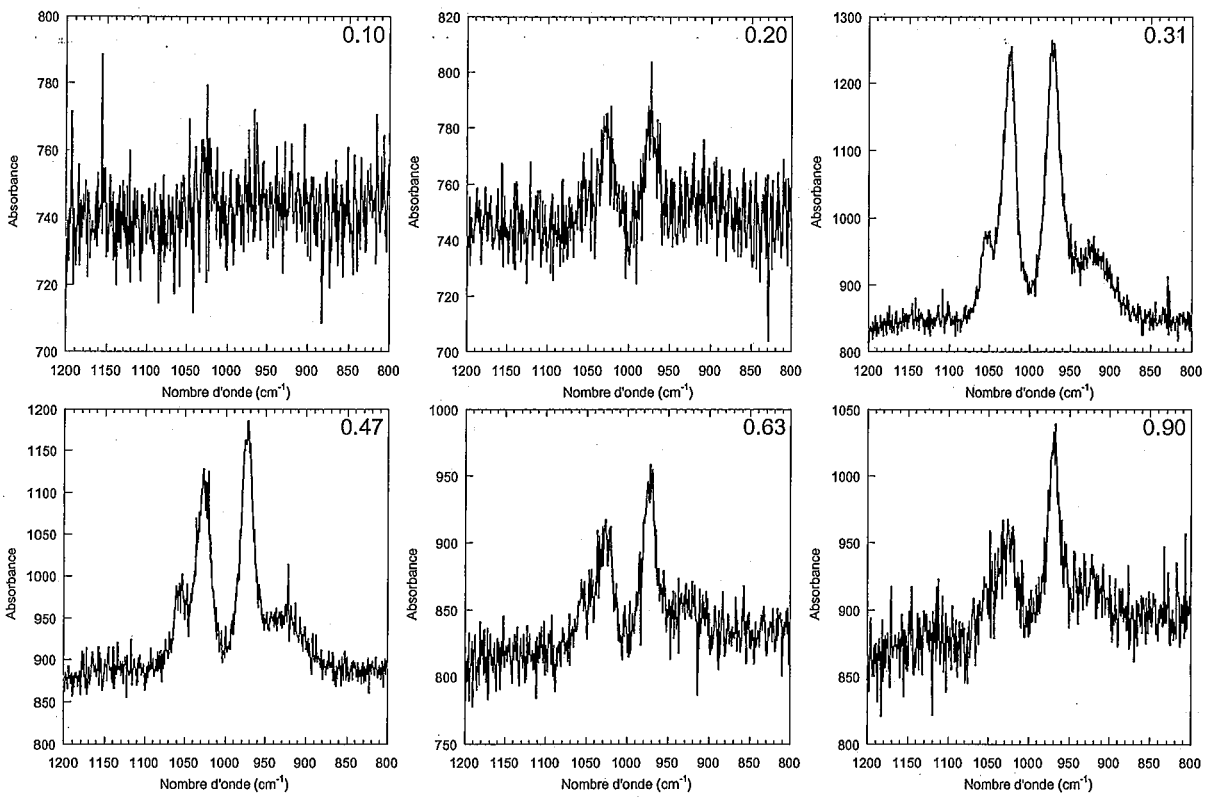


Figure 57 : Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 800 et 1200 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

La figure 58 présente l'évolution des spectres Raman dans la zone de nombre d'onde de 3000 à 3800 cm^{-1}. La bande correspondant aux hydroxyls structuraux située vers 3660 cm^{-1} s'observe sur tous les spectres. Pour des valeurs de $P/P_0 \geq 0.31$, on peut noter la présence d'un épaulement aux alentours de 3610 cm^{-1}, dont l'intensité relative semble augmenter avec la pression relative. Au vu des interprétations proposées pour les takovites de plus fortes charges sur la base des données infrarouge, on peut penser que cette dernière bande correspond à des hydroxyls en interaction directe avec des molécules d'eau. Même à très forte pression relative, il semblerait que pour l'échantillon 8SO4, les hydroxyls structuraux ainsi affectés ne sont pas libérés.

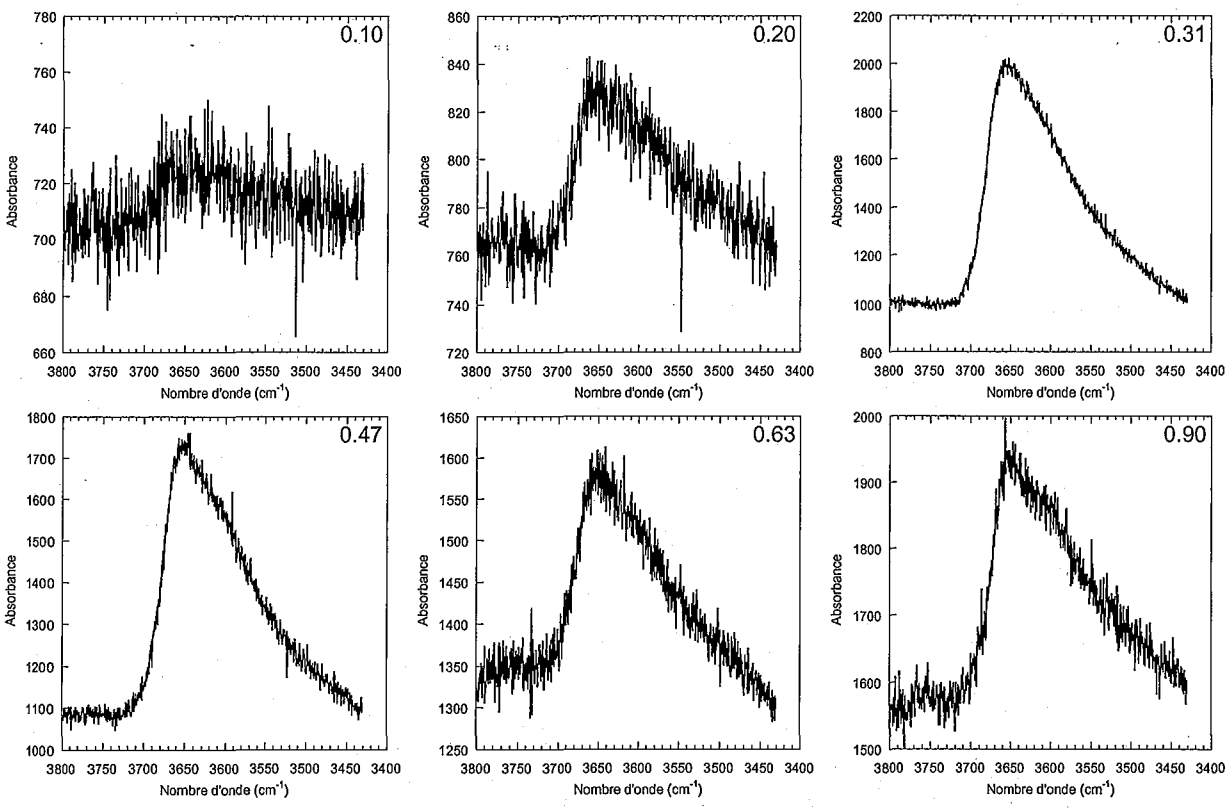


Figure 58 : Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 800 et 1200 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

F) Conclusions partielles sur l'hydratation des takovites sulfatées.

L'hydratation des takovites sulfatées met en jeu un ensemble de phénomènes dont les paramètres de contrôle sont interdépendants : charge du feuillet, position de l'anion, interactions anion-feuillet, affinité des molécules d'eau pour différents sites (oxygènes des sulfates, OH du feuillet). La charge du feuillet contrôle la répartition et l'agencement des anions au sein de l'espace interfoliaire. Un feuillet très chargé (Takovite 2SO4) impose beaucoup d'anions compensateurs dans l'espace interfoliaire, qui se trouvent forcés d'optimiser leur position pour limiter les contraintes ; la position idéale est alors celle où ils pointent alternativement vers le feuillet du dessus et celui du dessous. Ils se trouvent alors en symétrie C_{3v}. A l'opposé, un feuillet moins chargé ne nécéssitant que peu d'anions compensateurs, ceux-ci sont plus libres de s'organiser, et peuvent ainsi échanger plus d'interactions avec le feuillet, leur géométrie s'en trouvant plus limitée (C_{3v} ou C_s). Les analyses spectroscopiques révèlent que les premières molécules d'eau qui entrent en contact avec l'échantillon dégazé présentent plus d'affinité pour les OH du feuillet que pour les oxygène de l'anion. Dans le cas des échantillons de forte charge, dès que leur nombre est suffisant pour occuper tous les sites les plus attractifs, elles se lient aussi à l'anion, complétant sa sphère d'hydratation et le forçant à se détacher du feuillet, provoquant le gonflement de la structure. Dans le cas de la takovite la plus chargée, l'anion peut même être amené à passer en complexe de sphère externe alors que dans la takovite de charge moyenne, le gonflement se produit en complexe de sphère interne (liens anion-feuillet préservé). Dans le cas de l'échantillon de faible charge, on peut penser que la distance plus grande entre sites chargés permet aux molécules d'eau adsorbées sur le feuillet de créer un réseau de liaisons hydrogènes sans que l'anion ne soit réellement impliqué dans ce réseau. Dans ce cas, le

gonflement de la structure reste extrêmement limité. Les données infrarouge restant à acquérir sur cet échantillon devraient permettre d'affiner cette hypothèse.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

La première partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude de la synthèse des hydroxydes lamellaires doubles, et plus particulièrement sur l'espèce nickel-gallium. L'étude de la synthèse par hydrolyse et condensation de métaux de transition par deux méthodes différentes a mis en évidence les étapes qui conduisent à la formation de phases HDL. Cette étude a été menée en combinant des analyses à l'échelle locale en EXAFS et semi-locale en SAXS et MET. L'association de ces trois techniques se révèle particulièrement fructueuse puisqu'elle nous a permis de mieux identifier les mécanismes impliqués dans la synthèse aussi bien à l'échelle atomique qu'à l'échelle colloïdale. Au final, il a été démontré que ces méthodes de synthèses en apparence simples se révèlent relativement complexes, et qu'un contrôle soigneux des paramètres de synthèse des phases HDL devrait permettre d'ajuster les conditions à mettre en œuvre pour synthétiser des matériaux en vue d'utilisation ciblées.

Certains points restent encore à étudier, notamment l'influence de l'anion associé au métal hydrolysé sur les mécanismes de la synthèse. Il a en effet été prouvé que certains anions modifiaient considérablement le comportement colloïdal des métaux (cas du système fer-phosphate, Rose 1996, 1997ab). L'influence de la nature du métal de transition utilisé est aussi un paramètre à étudier, par exemple pour comparer les espèces formées lors de son hydrolyse (avec par exemple le zinc à la place du nickel). La stabilité des structures formées (les fibres dans le cas du nickel) est aussi un paramètre à étudier, qui pourrait trouver des applications dans le domaine des matériaux.

La deuxième partie de ce travail de thèse est focalisée sur les mécanismes d'hydratation d'une phases HDL à base de nickel et d'aluminium, la takovite. L'étude des propriétés texturales, énérgétiques et structurales combinée à l'utilisation des spectroscopies de vibration s'est révélée être un outil puissant pour appréhender les phénomènes de

structuration de l'eau dans les espaces interlamellaires. Cette étude a confirmé que l'hydratation des minéraux lamellaires relève d'un équilibre subtil entre les propriétés de l'ion compensateur, l'hydratation du feuillet et la cohésion électrostatique de l'ensemble de la structure. Ces résultats sont à mettre en relation avec les études conduites auparavant sur l'hydratation de minéraux lamellaires variés (argiles naturelles et synthétiques, silices lamellaires), dans le sens où ils confirment la grande complexité des phénomènes mis en jeu dans le comportement de l'eau dans un espace tel que l'espace interfoliaire de minéraux lamellaires. Par ailleurs, il apparaît que les matériaux lamellaires gonflants, de par leur variété compositionnelle sont de bons modèles pour l'étude de l'eau confinée dans des espaces bidimensionnels.

Dans un avenir immédiat, il reste à modéliser les données de diffraction de neutrons, afin d'obtenir une information sur la structure et l'orientation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des takovites sulfatées. Ces mesures pourraient également être couplées à des simulations Monte-Carlo afin de préciser la structuration de l'eau dans les espaces interfoliaires. Les phases HDL sont bien adaptées à de telles études de par la structure relativement simple de leur feuillet. Par ailleurs des études complémentaires en spectroscopie vibrationnelle devraient être engagées. Les mesures dans le proche infrarouge en réflexion diffuse présentent l'avantage d'être directement quantitatives (Rinnert 2004ab) et devraient permettre de mieux étudier la zone des hydroxyls structuraux. Il pourrait être également intéressant de réaliser des mesures dichroïques ainsi que des expériences de deutération. L'étude d'autres anions interfoliaires pourrait permettre de préciser le rôle relatif des interactions eau/feuillet/anion sur les phénomènes d'hydratation. Dans ce cadre, des expériences avec des takovites au chlore, dont les résultats n'ont pas été montrés dans ce manuscript, révèlent des échantillons au gonflement très limité même lorsque la charge est élevée. Finalement, les résultats présentés dans ce travail n'abordent pas la dynamique de

l'eau interfoliaire. On pourrait également envisager de s'intéresser à ces aspects en combinant des expériences de RMN, de diffusion neutronique et des simulations moléculaires de type Monte-Carlo.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelmoula M., Trolard F., Bourier G., Génin J.-M. R. *Hyperfine Interactions,* **1998**, *112*, 235-238.
- Akitt, J.W.; Farthing, A. *J. Magn. Reson.* **1978**, *32,* 345-352.
- Akitt, J.W.; Farthing, A. *Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1981**, 1617-1623.
- Akitt, J.W.; Elders J.M. *Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1988**, 1347-1355.
- Akitt, J.W.; Kettle, D. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 377-379.
- Allman V.F., *Chimia*, **1970**, *24*, 99-108.
- Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L., *International Journal of Pharmaceutics,* **2001**, *220,* 23-32.
- Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Luque J.M., Ruiz J.R., Urbano F.J., *Materials Letters*, **2000**, *43*, 118-121.
- Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Luque J.M., Ruiz J.R., Urbano F.J., *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, *168*, 156-161.
- Bacon G.E., *Neutron Diffraction*, Press Oxford, **1975**.
- Bérend I., Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieure à 0.95. Thèse, INPL Nancy, **1991**.
- Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L.J., Masion A., Thomas F., *Clays and Clay Miner.* **1995**, *43,* 324-336.
- Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., *Chem. Mater.* **1997**, *9,* 241-247.
- Bihannic I., Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse, Université d'Orléans, **1998**.
- Bish D.L., *Bull Miner.*, **1980**, *103*, 170-175.

- Boclair J.W., Bratermann P.S., ., *Chem. Mater.* **1998**, *10,* 2050-2052.
- Bottero, J.Y.; Tchoubar, D.; Arnaud, M.; Quienne, P.; *Langmuir* **1991**, *7*, 1365-1369.
- Bottero, J.Y.; Manceau, A.; Villieras, F.; Tchoubar, D.; *Langmuir* **1994**, *10*, 316-319.
- Brindley G.W., Kikkawa S., *American Mineralogist*, **1979**, *64*, 836-843.
- Brunauer S., Emmett P.A., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 309-319.
- Cannon W.R., Pettitt B.M., McCammon J.A., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98,* 6225-6230.
- Cases J.M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F., Poirier J.E., *Langmuir*, **1992**, *8,* 2730-2739.
- Cases J.M., Bérend I., François M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F., *Clays and Clay Miner.* **1997**, *45,* 8-22.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today,* **1991**, *11,* 173-301.
- Clause O., Rebours B., Merlen E., Trifiro F., Vaccari V., *Journal of Catalysis*, **1992**, *133,* 231-246.
- Constantino V., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem,* **1995**,, *34,* 883-892.
- Crespo I., Barriga C., Rives V., Ulibarri M.A., *Solid State Ionics,* **1997**, *101*, 729-735.
- Defontaine G.; Michot L.J.; Bihannic I.; Ghanbaja J.; Briois V. *Langmuir* **2003**. *19.* 10588-10600.
- Defontaine G.; Michot L.J.; Bihannic I.; Ghanbaja J.; Briois V. *Langmuir* **2004a,** *(soumis juin 2004)*
- Defontaine G.; Michot L.J.; Bihannic I.; Ghanbaja J.; Briois V. *Langmuir* **2004b,** *(soumis juin 2004)*
- Delville A., **2002**, The influence of electrostatic forces on the stabillty and the mechanical properties of clay suspension, A.A. Balkema, *Chemomechanical coupling in clay, from nanoscale to engineering application*, Di Malo, Hueckel and Loret.
- Dimotakis E.D., Pinnavaia T.J. , *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2393-2394.

- Doelsch E., Rose J., Masion A, Bottero A., Nahon D., Bertsch P.M., *Langmuir* **2000.** *16.* 4726-4731.
- Doelsch E., Stone W.E.E., Petit S., Masion A, Rose J., Bottero A., Nahon D., *Langmuir* **2001.** *17.* 1399-1405.
- El Malki K., de Roy A., Besse J.P., *Mat. Res. Bull*, **1993** , *28*, 667-673.
- Eisneberg D., Kauzmann W., *The Structure and Properties of Water.* Clarendon Press, Oxford, **1969.**
- d'Espinose de la Caillerie J.-B., Bobin C., Rebours B., Clause O. in *Preparation of Catalysts VI – Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts,* Poncelet, G. *et al.* Editors, Elsevier Science B. V., **1995** pp 169-184.
- Eypert-Blaison C., Sauzéat E., Pelletier M., Michot L.J., Villiéras F., Humbert B., *Chem. Mater.* **2001a**, *13,* 1480-1486.
- Eypert-Blaison C., Humbert B., Michot L.J., Pelletier M., Sauzéat E., Villiéras F., *Chem. Mater.*, **2001b**, *13*, 4439-4446.
- Eypert-Blaison C., Michot L. J., Humbert B., Pelletier M., Villieras F., d'Espinose de la Caillerie J.-B., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106,* 730-742.
- Farmer V.C., *The Infrared Spectra of Mineral.* Mineralogical Society, London, **1974.**
- Feitknecht N., Fischer G., *Helv. Chim. Acta*, **1935**, *18*, 555-569.
- Feitknecht N., Fischer G., *Helv. Chim. Acta,* **1942**, *25*, 555-569.
- Forano C., de Roy A., Depège C, Khaldi M., *Symposium on Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids, 209th National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, April 2-7 1995.* **1995**, 317-319.
- Gazzano M., Kagunya W., Matteuzzi D., Vaccari A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* 4514-4519.

- Guinier A., Fournet G., *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, New York, (1955).
- Glatter, O. in *Small Angle X-ray Scattering,* Glatter, O., Kratky, O. Eds, Academic Press, London **1982** pp 119-196.
- Henry M., Jolivet J.P., Livage J., *Structure and Bonding*, **1992**, *77*, 153-206.
- Hofmeister W., Platen H.V., *Cryst. Rew.*, **1992**, *3*, 3-29.
- Holgado M.J., Rives V., Sanroman M.S., Malet P., *Solid State Ionics,* **1996**, *92*, 273-283.
- Holland F.A., Chapman F.S. *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks.* Rheinhold Publishing, New York, **1966**.
- Hou X., Kirkpatrick R.J., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1890-1897.
- Hou X., Bish D.L., Wang S-L., Johnson C.T., Kirkpatrick R.J., *American Mineralogist*, **2003**, *88*, 167-179.
- Itoh T., Ohta N., Shichi T., Yui T., Takagi K., *Langmuir*, **2003**, *19*, 9120-9126.
- Johansson G., Olin A., *Acta. Chem. Scand.*, **1968**, *22*, 3197.
- Jolivet J.P. *De la Solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.* Savoirs Actuels InterEditions, CNRS Editions: Paris, **1994**.
- Kagunya W., Hassan, Z. Jones W., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5970-5974.
- Kagunya W., Baddour-Hadjean R., Kooli F., Jones W., *Chem. Phys.*, **1998**, *236*, 225-234.
- Kolski, G.B., Kildahl, N.K., Margerum, D.W. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1211-1215.
- Kwak S-Y., Jeong Y-J., Park J-S., Choy J-H., *Solid State Ionics,* **2002**, *151*, 229-234.
- Lartiges B.S.; Montargès-Pelletier E.; Michot L.J.; Barrès O.; Briois V.; Poncinet V. Manuscript en préparation, **2004**.

- Masion A, Rose J., Bottero J.Y., Tchoubar D., Elmerich P., *Langmuir* **1997a**. *13*. 3882-3885.
- Masion A, Rose J., Bottero J.Y., Tchoubar D., Garcia F., *Langmuir* **1997b**. *13*. 3886-3889.
- Masion A, Doelsch E., Rose J., Moustier S., Bottero J.Y., Bertsch P.M., *Langmuir* **2001**. *17*. 4753-4757.
- Merlen E., Gueroult P., d'Espinose de la Caillerie J.-B., Rebours B., Bobin C., Clause O., *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 45-56.
- Meyer M., Synthèse et propriétés d'organisation de particules plaquettaires d'hydroxyde de nickel dispersées par voie électrostatique. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2003**.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G., *Inorg. Chem*, **1990**, *29*, 5201-5207.
- Michalowicz A. Méthodes et programmes d'anlyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS), Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques. Thèse, Université Paris Val de Marne, **1990**, pp 211-241.
- Michalowicz, A. *Soc. Fr. Chim.* **1991**, *102*.
- Michot L.J.; Montargès-Pelletier E.; Lartiges B.S.; d'Espinose de la Caillerie J.-B.; Briois V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6048-6056.
- Michot L.J., Ghanbaja J., Tirtaatmadja V., Scales P.J., *Langmuir*, *17*, **2001**, 2100-2105.
- Michot L.J., Villiéras F., François M., Bihannic I., Pelletier M., Cases J.M., *C. R. Geosciences*, *334*, **2002**, 611-631.
- Michot L.J., Pelletier M., Bihannic I., Rinnert E., Robert J.L., *American Mineralogist*, **2004**, *sous presse*.

- Miyata S., *Clays and Clay Miner.* **1975**, *23,* 369-375.
- Miyata S., Okada A., *Clays and Clay Miner.* **1977**, *25,* 14-18.
- Miyata S., Hirose T., *Clays and Clay Miner.* **1978**, *26,* 441-447.
- Miyata S., *Clays and Clay Miner.* **1983**, *31,* 305-311.
- Montargès E., Michot L.J., Ildefonse P., *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 83-101.
- Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Fourth Edition.* Wiley, New York, **1986**.
- Ohtaki H., Radnai T., *Chem. Rew.*, *93*, **1993**, 1157-1204.
- Ookubo A.,Ooi K., Tani F., Hayashi H., *Langmuir*, *10*, **1994**, 407-411.
- Paulhiac J.L., Clause O., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11602-11603.
- Pelletier M. Application de la Spectroscopie Infrarouge à l'Etude de l'Organsiation de l'eau aux Interfaces : la Cas des Phyllosilicates 2 :1., Thèse INPL, **1999**, 375p.
- Pokrovski, G.S.; Schott, J.; Hazemann, J.L.; Farges, F.; Pokrovski, O.S. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **2002**, *66*, 4203-4322.
- Poirier J.E., François M., Cases J.M., Rouquerol J., in *Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption. 4-9 Mai 1986, Santa Barbara, CA*, Lapias A.I., Editor, New York, **1987**, 473-482.
- Prévot V., Forano C., Besse J.P., *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 3-15.
- Pye C.C., Rudolph W.W., *J. Phys. Chem. A,* **2001**, *105,* 905-912.
- Raussel-Collom J.A., Serratosa J.M., in *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society, London, **1987**, 371-422.
- Rehr J.J., Alberts R.C., *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72.*
- Ren L., He J., Zhang S., Evans D.G., Duan X., *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2002**, *18,* 3-11.

- Rinnert E., Thèse, Université Henri Poincaré, **2004a.**
- Rinnert E., Carteret C., Humbert B., Fragnetto-Cusani G., Ramsay J.D.F., Delville A., Robert J.L., Bihannic I., Pelletier M., Michot L.J. soumis à *J. Phys. Chem. B,* **2004b.**
- Rose J., Manceau A., Bottero J.Y., Masion A., Garcia F., *Langmuir*, *12*, **1996**, 6701-6707.
- Rose J., Flanck A.M., Masion A., Bottero J.Y., Elmerich P., *Langmuir*, *13*, **1997a**, 1827-1834.
- Rose J., Manceau A., Masion A., Bottero J.Y., *Langmuir*, *13*, **1997b**, 3240-3246.
- Roussel H., Ordre cationique dans des hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl]. Thèse, Université Blaise Pascal, **1999**.
- Roussel H., Briois V., Elkaïm E., de Roy A., Besse J.P., Jolivet J.P., *J. Phys. Chem. B,* **2000**, *104,* 5915-5923.
- Roussel H., Briois V., Elkaïm E., de Roy A., Besse J.P., Jolivet J.P., *Chem. Mater.* **2001**, *13,* 329-337.
- de Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J.P., In *Expanded Clays and Others Microporous Solids*, Volume 2, Van Nostran Eds, Reinhold, New York, **1992**
- Scheidegger A.M., Lamble G.M., SparksD.L., *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186,* 118-128.
- Scheinost A.C., SparksD.L., *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223,* 167-178.
- Serna C.J., White J.L., *Clays and Clay Miner.* **1977**, *25,* 384-391.
- Serna C.J.,Rendon J.L., Iglesias J.E., *Clays and Clay Miner.* **1982**, *30,* 180-184.
- Simon L., François M., Refait P., Renaudin G., Lelaurain M., Génin J.-M. R., *Solid State Science*, **2003**, *5,* 327-334.
- Tchoubar, D.; Bottero, J.Y.; Quienne, P.; Arnaud, M.; *Langmuir* **1991**, *7*, 398-402.

- Tichit D. Hassane Louty M., Guida A., Huong Chiche B., Figueras F., Auroux A., Bartalini D., Garrone E., *Journal of Catalysis*, **1995**, *151,* 50-59.
- Tichit D., Naciri Bennani M., Figueras F., Ruiz J.R., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2086-2091.
- Ulibarri M.A., Pavlovic I., Barriga C., Hermosin M.C., Cornejo J., *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18 17-27.
- Van der Pol A., Mojet B.L., Van de Ven E., de Boer E., *J. Phys. Chem.,* **1994**, *98,* 4050-4054.
- Vantelon D., Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : répercussions sur les propriétés colloïdales. Thèse INPL, **2001**.
- Villain, F., Briois, V., Castro, I., Helary, C., Verdaguer, M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2545-2548.
- Villiéras F., Michot L.J., Cases J.M., Berend I., Bardot F., François M., Gérard G. and Yvon J. in "*Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*". W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, *104*, , 573-623, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Vucelic M., Jones W., Moggridge G.G., *Clays and Clay Miner.* **1997**, *45,* 803-813.
- Xu R., Zeng H.C., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 297-303.
- Yoshitake H., *Atmos. Environ., 34,* **2000**, 2571-2580.
- Yun S.K., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater,* **1995**, *7,* , 348-354.
- Yun S.K., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.,* **1996**, *35,* , 6853-6860.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

- **Figure 1 :** Schéma de la structure théorique d'une phase HDL.
- **Figure 2 :** Environnement des cations métalliques dans un feuillet de phase HDL dans le plan 001 pour différents rapports M^{II}/M^{III}. En haut : du point de vue de M^{II}, en bas du point de vue de M^{III}. En gris : M^{II}, en noir : M^{III} (d'après Brindley & Kikkawa, 1977, et Hofmeister, 1992).
- **Figure 3 :** Influence des paramètres structuraux sur l'adsorption d'eau et le gonflement de deux phases HDL distinctes (d'après Hou 2003)
- **Figure 4 :** Cliché en microscopie électronique à transmission d'une suspension de takovite. A : après la synthèse. B : après traitement hydrothermal pendant 7 jours à 140°C.

PREMIERE PARTIE

- **Figure 1 :** Principe de la méthode de synthèse par titration.
- **Figure 2 :** Principe de la synthèse par coprécipitation à pH constant.
- **Figure 3 :** Schématisation du phénomène EXAFS.
- **Figure 4 :** Spectre expérimental EXAFS : seuil d'absorption (A) et oscillations (B).
- **Figure 5 :** Schéma d'un microscope électronique à transmission. 1: Canon à électron. 2: Anode. 3: Système de condenseurs. 4: Diaphragme condenseur. 5: Objet mince. 6: Objectif. 7: Diaphragme objectif. 8: Plan image de l'objectif. 9: Lentilles de projection. 10: Ecran fluorescent d'observation. 11: Pompe à vide.
- **Figure 6 :** Condition de Bragg.

- **Figure 7 :** Formation d'un faisceau diffracté.

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 1. Hydrolysis in the pure Ni^{2+} system.*

- **Figure 1.** Titration curve of $NiCl_2$.
- **Figure 2.** Ni EXAFS spectra for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios $R=OH^-/Ni^{2+}$:**A**: supernatant; **B**: colloids. **a:** R=0.0, **b:** R=0.1, **c:** R=0.2, **d:** R=0.4, **e:** R=0.6, **f:** R=0.8, **g:** R=1.0, **h:** R=1.2, **i:** R=1.4, **j:** R=1.6, **k:** R=1.7, **l:** R=1.8, **m:** R=2.0.
- **Figure 3.** Nickel RDFs (uncorrected for phase shifts) for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios $R=OH^-/Ni^{2+}$: **A**: supernatant; **B**: colloids. **a:** R=0.0, **b:** R=0.1, **c:** R=0.2, **d:** R=0.4, **e:** R=0.6, **f:** R=0.8, **g:** R=1.0, **h:** R=1.2, **i:** R=1.4, **j:** R=1.6, **k:** R=1.7, **l:** R=1.8, **m:** R=2.0.
- **Figure 4.** Filtered EXAFS spectra of nickel chloride solutions at various R values. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.
- **Figure 5.** Evolution of the number of nickel neighbours in the second subshell of hydrolyzed nickel chloride as a function of the hydrolysis ratios $R=OH^-/Ni^{2+}$.
- **Figure 6.** Nickel RDFs (uncorrected for phase shifts) for nickel chloride solutions at various hydrolysis ratios $R=OH^-/Ni^{2+}$ after centrifugation of the colloidal suspension: **a:** R=0.1, **b:** R=0.2.
- **Figure 7.** Experimental Small Angle X-ray Scattering curves of colloids obtained at various hydrolysis ratios.
- **Figure 8.** Evolution of the slopes of the experimental curves at high q values as a function of hydrolysis ratio.
- **Figure 9.** Distance distribution functions of colloidal suspensions for various R values.

- **Figure 10.** Modelling of experimental SAXS curves for various R values: Solid line : experimental curves. Solid line with circles: calculated curves.
- **Figure 11.** Transmission electron microscopy micrographs of fresh colloidal suspensions for various R values: **A**: R=0.2; **B**: 1.0; **C**: R=1.6; **D**: R=2.0.
- **Figure 12.** Transmission electron microscopy micrographs of aged colloidal suspensions for various R values: **A**: R=0.2; **B**: 0.6; **C**: R=1.0; **D**: R=1.6; **E**: R=2.0; **F**: R=1.0 at larger magnification.
- **Figure 13.** Schematic mechanism proposed for explaining the evolution observed upon nickel hydrolysis.

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 2. Hydrolysis of a Ni^{2+}/Ga^{3+} solution.*

- **Figure 1.** Titration curve of a mixed nickel-gallium chloride solution.
- **Figure 2.** XRD pattern obtained on a dried sample at R = 2.0.
- **Figure 3.** Experimental SAXS curves of colloids obtained at various hydrolysis ratios: (a) R) 0.7; (b) R) 0.9; (c) R) 1.4; and (d) R) 2.0.
- **Figure 4.** Modeling of experimental SAXS curves for various R values: solid line, experimental curves. The fit parameters are reported in Table 1.
- **Figure 5.** Transmission electron microscopy micrographs of aged colloidal suspensions for various R values: **A**: R=0.9; **B**: 1.1; **C**: R=1.4; **D**: R=2.0.
- **Figure 6.** EDX spectrum (**A**) and Electron Diffraction pattern along [1 –1 0] zone axis (**B**) of lens-shaped structure seen on Figure 5B.
- **Figure 7.** Ni and Ga k edge EXAFS spectra for mixed nickel-gallium chloride solutions at various hydrolysis ratios $R=[OH^-]/[Ni^{2+}+Ga^{3+}]$:**A**: Ni k edge; **B**: Ga k

edge. **a:** R=0.2, **b:** R=0.3, **c:** R=0.4, **d:** R=0.6, **e:** R=0.7, **f:** R=0.8, **g:** R=0.9, **h:** R=1.0, **i:** R=1.1, **j:** R=1.2, **k:** R=1.4, **l:** R=1.6, **m:** R=1.8, **n:** R=2.0, **o:** R=2.4.

- **Figure 8.** Nickel and Gallium RDFs (uncorrected for phase shifts) for mixed nickel-gallium chloride solutions at various hydrolysis ratios R=$[OH^-]/[Ni^{2+}+Ga^{3+}]$: **A**: Ni k edge; **B**: Ga k edge. **a:** R=0.2, **b:** R=0.3, **c:** R=0.4, **d:** R=0.6, **e:** R=0.7, **f:** R=0.8, **g:** R=0.9, **h:** R=1.0, **i:** R=1.1, **j:** R=1.2, **k:** R=1.4, **l:** R=1.6, **m:** R=1.8, **n:** R=2.0, **o:** R=2.4.
- **Figure 9.** Filtered Ga K-edge EXAFS spectra of mixed nickel-gallium chloride solutions at various R values. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.
- **Figure 10.** Comparison between filtered Ga k edge EXAFS spectra of mixed nickel-gallium chloride solutions at various R values and linear combinations of GaOOH spectra and NiGa LDH spectra. The proportions of LDH phase in the solids are reported in Table 5. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.
- **Figure 11.** Filtered Ni K-edge EXAFS spectra of mixed nickel-gallium chloride solutions at various R values. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 3. Synthesis at constant pH.*

- **Figure 1.** Evolution of the Ni/Al ratio in the solid as a function of the Ni/Al ratio in the solutions used for synthesis at constant pH.
- **Figure 2.** Evolution of the volume of base added (Vb) as a function of the volume of salt solution added (Vs).

- **Figure 3.** Experimental Small Angle X-ray Scattering curves of colloids obtained for various Vs. Case of Ni/Ga = 2.
- **Figure 4.** Evolution of the slopes of the experimental curves at high q values as a function of Vs.
- **Figure 5.** Modelling of experimental SAXS curves for various Vs values, with Ni/Ga = 2. Solid line : experimental curves. Dotted line: calculated curves.
- **Figure 6.** Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 2.0 ml, **b:** Vs = 3.0 ml, **c:** Vs = 7.0 ml, **d:** Vs = 10.0 ml, **e:** Vs = 16.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.
- **Figure 7.** Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 4) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.
- **Figure 8.** Ni and Ga K-edge EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 6) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.
- **Figure 9.** Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 2.0 ml, **b:** Vs = 3.0 ml, **c:** Vs = 7.0 ml, **d:** Vs = 10.0 ml, **e:** Vs = 16.0 ml, **f:** Vs = 60.0 ml.
- **Figure 10.** Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 4) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **b:** Vs = 60.0 ml.

- **Figure 11.** Ni and Ga K-edge RDFS obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 6) chloride solution at various salt solution volumes Vs: **A**: Ni K-edge; **B**: Ga K-edge. **a:** Vs = 3.0 ml, **b:** Vs = 60.0 ml.
- **Figure 12.** Fitting at Ni K-edge of some EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.
- **Figure 13.** Fitting at the Ga K-edge of some EXAFS spectra obtained on the centrifuged colloids synthesized from mixed nickel-gallium (Ni/Ga = 2) chloride solution. Solid line: experimental spectrum. Dotted line: calculated spectrum.
- **Figure 14.** Evolution of the Debye-Waller factor at Ga K-edge as a function of Vs for Ni/Ga = 2. Circle: Ga-O shell ; Triangle : Ga-metal shell.
- **Figure 15.** Schematic distribution of divalent and trivalent metals in LDH sheets for various Ni/Ga ratios. Grey circles : trivalent metal ; Open circles : divalent metal.
- **Figure 16.** Evolution of Debye-Waller factor at Ni K-edge (dark symbols) and Ga K-edge (open symbols) as a function of Ni/Ga for Vs = 60 ml. Circle: metal-oxygen shell ; Triangle : metal-metal shell.

DEUXIEME PARTIE

- **Figure 1 :** Schéma du montage de gravimétrie d'adsorption d'eau.
- **Figure 2 :** Schéma de la ligne D16 (vue de dessus)
- **Figure 3 :** Schéma du montage de la spectrométrie infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée.
- **Figure 4 :** Spectromètre Raman.
- **Figure 5 :** Comparaison entre les isothermes d'adosprtion à l'azote (A) et à l'eau (B).

- **Figure 6 :** Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (adsorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite.
- **Figure 7 :** Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (désorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite.
- **Figure 8 :** Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. Cercles : réflexion à 12.52 Å, triangles : réflexion à 12.52 Å ; symboles pleins : adsorption, symboles ouverts : désorption.
- **Figure 9 :** Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption). A : D2O ; B :H2O.
- **Figure 10 :** Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption). Agrandissement de la zone 10-35 °2θ ; A : D2O ; B :H2O.
- **Figure 11 :** Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction de la pression relative de D2O et d'H2O. Cercles : D2O, triangles : H2O ; symboles pleins : diffraction des neutrons ; symboles ouverts : diffraction des rayons X.
- **Figure 12 :** Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 2SO4 en fonction de la pression relative (adsorption).
- **Figure 13 :** Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 2SO4 en fonction de la pression relative (désorption).
- **Figure 14 :** Modes de vibrations normaux de la molécule d'eau (d'après Nakamoto 1986).
- **Figure 15 :** Modes de vibrations normaux de l'anion sulfate (d'après Nakamoto 1986).
- **Figure 16 :** Spectre infrarouge de la takovite 2SO4 dégazée sous vide.
- **Figure 17 :** Spectres infrarouge de la takovite 2SO4 dégazée au contact de la vapeur d'eau pour plusieurs pressions relatives.

- **Figure 18 :** Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 100 et 700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 19 :** Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 700 et 1100 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 20 :** Spectres Raman de la takovite 2SO4 entre 3100 et 3700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 21 :** Gravimétrie d'adsorption d'eau exprimée en nombre de molécules d'eau par anion.
- **Figure 22 :** Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction du nombre de molécules d'eau par anion. A : Cercles : réflexion à 12.52 Å, triangles : réflexion à 12.52 Å ; symboles pleins : adsorption, symboles ouverts : désorption. B : Cercles : D_2O, triangles : H_2O.
- **Figure 23 :** Soustractions de spectres infrarouge pour les familles définies. A : de P/P0 = 0.00 à P/P0 = 0.01 ; B : de P/P0 = 0.01 à P/P0 = 0.10 ; C : de P/P0 = 0.10 à P/P0 = 0.30 ; D : de P/P0 = 0.30 à P/P0 = 0.50 ; E : de P/P0 = 0.50 à P/P0 = 0.90.
- **Figure 24 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la première étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.
- **Figure 25 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la deuxième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.
- **Figure 26 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la troisième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.
- **Figure 27 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la quatrième étape de l'hydratation de la takovite 2SO4.
- **Figure 28 :** Comparaison entre les isothermes d'adsorption à l'azote (A) et à l'eau (B) obtenus pour la takovite 4SO4.

- **Figure 29 :** Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des takovites 2SO4 (pointillés) et 4SO4 (trait continu).
- **Figure 30 :** Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des takovites 2SO4 (pointillés) et 4SO4 (trait continu) exprimées en nombre de molécules d'eau par anion.
- **Figure 31 :** Evolution des diffractogrammes obtenus pour la takovites 4SO4 en fonction de la pression relative.
- **Figure 32 :** Evolution de la position de la réflexion d_{003} en fonction de la pression relative.
- **Figure 33 :** Evolution de la position de la réflexion d_{003} en fonction du nombre de molécules d'eau par anion.
- **Figure 34 :** Diffraction des neutrons pour différentes pressions relatives (désorption). A : D_2O ; B : H_2O.
- **Figure 35 :** Evolution de la réflexion d_{003} expérimentale en fonction du nombre de molécules d'eau par anion. Cercles : D_2O, triangles : H_2O ; symboles pleins : diffraction des neutrons ; symboles ouverts : diffraction des rayons X.
- **Figure 36 :** Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 100 et 700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 37 :** Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 700 et 1100 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 38 :** Spectres Raman de la takovite 4SO4 entre 3400 et 3800 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 39 :** Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 4SO4 en fonction de la pression relative (adsorption).
- **Figure 40 :** Spectres infrarouge obtenus pour la takovite 4SO4 en fonction de la pression relative (désorption).

- **Figure 41 :** Spectre infrarouge de la takovite 4SO4 dégazée sous vide.
- **Figure 42 :** Spectre infrarouge de la takovite 4SO4 au contact de la vapeur d'eau.
- **Figure 43 :** Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour $0.00 < P/P_0 < 0.01$.
- **Figure 44 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la première étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.
- **Figure 45 :** Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour $0.01 < P/P_0 < 0.20$.
- **Figure 46 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la deuxième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.
- **Figure 47 :** Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour $0.20 < P/P_0 < 0.60$.
- **Figure 48 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la troisième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.
- **Figure 49 :** Evolution des spectres infrarouge de la takovite 4SO4 pour $P/P_0 > 0.60$.
- **Figure 50 :** Schéma proposé pour expliquer les phénomènes observés lors de la quatrième étape de l'hydratation de la takovite 4SO4.
- **Figure 51 :** Comparaison entre les isothermes d'adsorption à l'azote (A) et à l'eau (B) de la takovite 8SO4.
- **Figure 52 :** Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des trois takovites étudiées. Noir : takovite 2SO4 ; Rouge : takovite 4SO4 ; Bleu : takovite 8SO4.
- **Figure 53 :** Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des trois takovites étudiée, exprimées en nombre de molécules d'eau par anion. Noir : takovite 2SO4 ; Rouge : takovite 4SO4 ; Bleu : takovite 8SO4.

- **Figure 54 :** Diffraction des rayons X pour différentes pressions relatives (adsorption). Les pics marqués d'une astérique correspondent aux réflexions de la boehmite, et le pic marqué d'un ° correspond à la théophrastite.
- **Figure 55 :** Diffraction des neutrons pour différentes conditions de pression relative.
- **Figure 56 :** Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 100 et 700 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 57 :** Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 800 et 1200 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.
- **Figure 58 :** Spectres Raman de la takovite 8SO4 entre 800 et 1200 cm^{-1} pour différentes pressions relatives.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 1. Hydrolysis in the pure Ni^{2+} system.*

- **Table 1.** Structural parameters for the first and second coordination sphere of nickel atoms derived from the EXAFS analysis of nickel chloride at increasing hydrolysis ratios $R=OH^-/Ni^{2+}$. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.
- **Table 2.** Parameters used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (7)).

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 2. Hydrolysis of a Ni^{2+}/Ga^{3+} solution.*

- **Table 1.** Thickness and length used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)).
- **Table 2.** Comparison between d_{hkl} values derived from EDS analysis and reference values (JCPDS slide n° 26-674).
- **Table 3.** Structural parameters for the different coordination spheres of gallium atoms derived from the EXAFS analysis of mixed nickel-gallium chloride solutions at increasing hydrolysis ratios $R=[OH^-]/[Ni^{2+}+Ga^{3+}]$. [a] N_i is the number of atoms at

distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

- **Table 4.** Structural parameters for the different coordination spheres of nickel atoms derived from the EXAFS analysis of mixed nickel-gallium chloride solutions at increasing hydrolysis ratios $R=[OH^-]/[Ni^{2+}+Ga^{3+}]$. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.
- **Table 5.** Comparison between the Calculated Number of Ni Neighbors and the Number of Ni Neighbors Derived from the EXAFS Analysis.

Publication : *Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS and TEM study. 3. Synthesis at constant pH.*

- **Table 1.** Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 2.
- **Table 2.** Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 4.
- **Table 3.** Thicknesses and lengths used for modelling experimental SAXS curves, using cylinder form factor (equation (1)) for Ni/Ga = 6.
- **Table 4.** Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 2) at various Vs values. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.
- **Table 5.** Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 4) at

various Vs values. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

- **Table 6.** Structural parameters for the different coordination spheres of gallium and nickel atoms derived from the EXAFS analysis of centrifuged colloids (Ni/Ga = 6) at various Vs values. [a] N_i is the number of atoms at distance r_i. [b] σ_I is the Debye-Waller factor (Å) for subshell *i*. [c] r_i is the distance between two atoms of each atomic pair. [d] $Q = \Sigma[(k^3\chi_{calc}) - (k^3\chi_{exp})]^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$.

DEUXIÈME PARTIE

- **Tableau 1 :** Résultats des analyses chimiques de la Takovite 2SO4.
- **Tableau 2 :** Calcul du nombre de molécules d'eau par anion restant après dégazage à diverses températures.
- **Tableau 3 :** Surfaces spécifiques calculées pour les isothermes présentées sur la Figure 1
- **Tableau 4 :** Position des pics de diffraction de la Boehmite (γ-AlOOH).
- **Tableau 5 :** Récapitulation des variations de positions du pic le plus intense (003), avec les distances interlamellaires correspondantes.
- **Tableau 6 :** Récapitulation des variations de positions de la réflexion d003 en diffration de neutrons, avec les distances interlamellaires correspondantes.
- **Tableau 7 :** Attribution des bandes infrarouge observées pour la takovite 2SO4 sous vide
- **Tableau 8 :** Attribution des bandes infrarouge observées pour la takovite 2SO4 en contact avec la vapeur d'eau.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-Pierre JOLIVET, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Monsieur Didier TICHIT, Directeur de Recherche, LMCCO, Montpellier

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise

Monsieur DEFONTAINE Guillaume

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Synthèse et hydratation des hydroxydes lamellaires doubles : étude des takovites"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 juillet 2004

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont des minéraux lamellaires chargés positivement de formule générale $[Ni^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{x}(OH)_2]$, $[A^{z-}_{x/z}, yH_2O]$, où A est un anion interfoliaire. Ces composés sont facilement synthétisables avec des paramètres structuraux aisément ajustables.

Dans un premier temps, les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de ces matériaux sont abordés à l'échelle locale par EXAFS, et semi locale par diffusion des rayons X et microscopie électronique à transmission. Deux systèmes sont étudiés : une solution de chlorure de nickel et une solution mixte chlorure de nickel - chlorure de gallium. L'hydrolyse du nickel seul procède par formation de longues fibres qui sont par la suite "consommées " pour former des plaquettes d'hydroxyde de nickel. Lors de la titration d'une solution mixte gallium / nickel, des espèces colloïdales proches de l'oxyhydroxyde de gallium se forment en premier lieu, tandis que le nickel ne subit aucune hydrolyse. Les colloïdes de gallium sont ensuite remplacés progressivement par des plaquettes de HDL, par redissolution/precipitation. Lors de la synthèse par coprécipitation, tout le gallium est incorporé immédiatement dans une phase HDL dont la stoechiométrie ne correspond pas à celle prévue par les conditions initiales. A ces premiers stades, la diffusion des rayons X révèle la présence de colloïdes fibreux, semblables à ceux observés lors de l'hydrolyse du nickel seul. Ces espèces fibreuses finissent par se dissoudre, contribuant ainsi à un ajustement de la stoechiométrie des phases HDL. Dans tous les cas, une partie des ions nickel reste sous forme monomérique dans le surnageant de la suspension finale.

Dans un deuxième temps, le comportement à l'eau de phases HDL Ni/Al à charge variable compensée par des anions sulfates a été étudié en combinant trois types de mesures : i) quantitative et énergétique (gravimétrie d'adsorption d'eau), ii) structurales (diffraction des rayons X et des neutrons sous pression de vapeur d'eau contrôlée) et iii) moléculaires (spectrométries Raman et infrarouge en pression de vapeur d'eau contrôlée). Le moteur principal de l'hydratation est l'interaction anion interfolaire-feuillet. Pour l'échantillon de forte charge, les anions, en symétrie C_{3v}, sont reliés au feuillet par leur oxygène apical. L'ajout de molécules d'eau à la structure provoque leur écartement du feuillet puis leur passage en complexe de sphère externe, ce qui entraîne le gonflement de la structure. Pour les HDL moins chargées, les anions sont liés de façon plus forte au feuillet. Les mesures par spectroscopies vibrationnelles révèlent dans ce cas l'absence de complexes de sphère externe. En conséquence, le décalage par rapport au feuillet est plus difficile à obtenir, et le gonflement de la structure est plus tardif et moins important, voire quasiment nul.

Mots-clés : Hydroxydes doubles lamellaires - synthèse - hydrolyse – DPAX - EXAFS - colloïdes - hydratation

Abstract

Layered Double Hydroxide (LDH) are positively charged lamellar materials with a general formula written as $[Ni^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{x}(OH)_2]$, $[A^{z-}_{x/z}, yH_2O]$, where A is a compensating interlayer anion. These materials are easy to synthesize with adjustable structural parameters.

The first part of this work focuses on the mechanisms operating upon synthesis of these compounds. The experimental approach combines analyses at the local scale by EXAFS with analyses at the semi-local scale by X Ray Scattering and Transmission Electron Microscopy. The hydrolytic behavior of pure nickel chloride and mixed nickel-gallium solutions was investigated. Nickel salts hydrolysis proceeds through the initial formation of long fibers that are then dissolved to form nickel hydroxide platelets. Upon hydrolysis of a mixed nickel -gallium solution, gallium oxyhydroxide like colloids form first whereas nickel ions do not react. Upon pH increase, gallium colloids are progressively replaced by LDH platelets through dissolution/reprecipitation. When synthesis is carried out by co-precipitation at constant pH, in the initial steps, all gallium atoms are incorporated in a LDH phase whose stoichiometry differs from that corresponding to the initial conditions. SAXS experiments reveal the formation of fibrous colloids similar to those observed when nickel alone is hydrolyzed. Such fibrous species then dissolve which somehow adjusts the stoichiometry of the formed LDH.. All along the synthesis, part of nickel ions do not react and remain as monomers in the supernatants.

The second part deals with the hydration behavior of vriable charge Ni/Al-sulfate LDHs that was investigated by combining i) water adsorption gravimetry measurements, ii) X-ray and neutron diffraction experiments under controlled water pressure and iii) Raman and infrared under controlled water pressure. The main « engine » for hydration is the interlayer anion whose interactions with the solid layer control the observed changes. For the high charge sample, anions, in a C_{3v}, symmetry are linked to the layer through their apical oxygen atom. When water molecules are added, they move away from the layer to reach an situation of outer-sphere complex, that results in significant swelling of the structure. In less charged LDHs, anions are linked more strongly to the layer. Vibrational spectroscopy results reveal that in these cases, the anions never reach an outer-sphere complex. Consequently, swelling is retarded or even nearly suppressed.

Key words : Layered Double Hydroxides - synthesis - hydrolysis - SAXS - EXAFS - colloids - hydration