

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION GENERALE..... 3

### **1. CONTEXTE DE L'ETUDE ..... 3**

- 1.1. Contexte pédologique..... 3
- 1.2. Les Eléments Traces Métalliques..... 3
- 1.3. Epandage de boues de STEP : législation sur les ETM..... 4
- 1.4. Spéciation des ETM ..... 5

### **2. IMOGOLITE ET ALLOPHANES : NANOPARTICULES NATURELLES ..... 7**

- 2.1. Facteur contrôlant la réactivité d'une particule ..... 8

### **3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 10**

### CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STRUCTURE, LA SYNTHESE, LA REACTIVITE ET L'ENJEU DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES. OBJECTIFS DE LA THESE..... 15

### **1. LES IMOGLITES ET ALLOPHANES..... 15**

- 1.1. Les imogolites ..... 15
  - 1.1.1. Composition chimique ..... 15
  - 1.1.2. Structure de l'imogolite ..... 16
  - 1.1.3. Occurrence ..... 18
- 1.2. Les allophanes..... 19
  - 1.2.1. Composition chimique et structures des allophanes..... 19
  - 1.3. Bilan sur les différentes structures ..... 22

### **2. SYNTHESES DES NANOSTRUCTURES ..... 24**

- 2.1. Synthèses des imogolites : première synthèse de nanotubes ..... 24
  - 2.1.1. Synthèse d'imogolites à partir de concentrations initiales en réactifs millimolaires ..... 24
  - 2.1.2. Synthèse d'imogolites à partir de concentration initiales en réactifs élevées (centimolaire et décimolaire)..... 25
- 2.2. Synthèse d'allophanes..... 26

2.3. "Méthode Denaix" : imogolites et allophanes, synthèse "deux en un" .....	27
2.3.1. Descriptif de la synthèse .....	27
2.3.2. Caractérisation des imogolites et allophanes obtenues d'après la méthode Denaix .....	29
2.4. Synthèse de composés analogues aux imogolites : les Ge-imogolites .....	30
2.5. Bilan sur les synthèses et la structure des composés synthétiques .....	31
<b>3. ENJEUX DES IMOGLITES ET ALLOPHANES AU-DELA DE LA PROBLEMATIQUE DES SOLS .....</b>	<b>34</b>
3.1. Nanotubes inorganiques .....	34
3.1.1. Procédés de synthèse complexes .....	34
3.1.2. Facilité du protocole de synthèse des imogolites .....	34
3.1.3. Propriétés des imogolites et applications potentielles .....	34
3.2. Allophanes, propriétés et applications.....	35
<b>4. REACTIVITE DES IMOGLITES ET ALLOPHANES .....</b>	<b>36</b>
<b>5. OBJECTIFS DE LA THESE .....</b>	<b>39</b>
<b>6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>42</b>

## **CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES.....** **51**

<b>1. MATERIAUX ETUDES .....</b>	<b>51</b>
1.1. Système synthétique .....	51
1.1.1. Synthèse des aluminosilicates / aluminogermanates .....	51
1.1.2. Composés de références .....	54
1.1.3. Isothermes d'adsorption d'éléments traces métalliques .....	54
1.2. Système naturel .....	56
1.2.1. Sites de prélèvements .....	56
1.2.2. Extraction des aluminosilicates .....	56
1.2.3. Etude de la spéciation des ETM "in situ" .....	57
<b>2. METHODES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>58</b>
2.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	58
2.2. Diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) .....	59
2.3. Diffraction de Rayons X (DRX) .....	60
2.4. Spectroscopie Infrarouge (FTIR) .....	61

2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	61
2.5.1. Le silicium.....	62
2.5.2. L'Aluminium .....	63
2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) .....	63
2.6.1. Principe.....	63
2.6.2. Formalisme EXAFS .....	65
2.6.3. Analyse des données XAS .....	66
2.6.4. Mise en œuvre expérimentale .....	68
2.7. Analyse chimique en solution (ICP-AES).....	69
<b>3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>70</b>

**CHAPITRE 3. SYNTHESE D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES : CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ET DES MECANISMES DE CROISSANCE..... 75**

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>75</b>
1.1. Rappels bibliographiques. Allophanes : sphères, ovoïdes, tubes courts ?.....	75
1.2. Objectifs du chapitre .....	76
<b>2. SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET PLUS..... 77</b>	
2.1. Synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires.....	77
2.1.1. Résumé étendu de l'article.....	77
2.1.2. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube .....	78
2.1.3. Bilan de l'article.....	82
2.2. La concentration est-elle un paramètre limitant pour la synthèse de Ge-imogolite ?... 82	
2.3. Effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates ?..... 84	
2.3.1. Résumé étendu de l'article.....	85
2.3.2. Hydrolysis impact on Ge-imogolite nanotubes synthesis .....	86
<b>3. STRUCTURE DE LA PROTO-GE-IMOGLITE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES GE-IMOGLITES .....</b>	<b>98</b>
3.1. Résumé étendu de l'article .....	98
3.2. Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes .100	

3.2.1. Introduction .....	100
3.2.2. Materials and methods.....	102
3.2.3. Results .....	103
3.2.4. Discussion .....	109
3.2.5. Conclusion.....	113
<b>4. BILAN DU CHAPITRE 3 .....</b>	<b>114</b>
4.1. Al/Si et Al/Ge, deux systèmes divergeants.....	114
4.2. Optimisation de la synthèse des Ge-imogolites, structure des proto-Ge-imogolites et mécanismes de croissances.....	114
<b>5. REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>115</b>

**CHAPITRE 4. STRUCTURES DES ALUMINOSILICATES SYNTHETISES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET DES ALUMINOSILICATES NATURELS.....123**

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>123</b>
1.1. Etat des lieux.....	123
1.2. Objectifs du chapitre .....	123
<b>2. COMPOSITION CHIMIQUE, STRUCTURE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES ALLOPHANES SYNTHETISEES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES.....125</b>	
2.1. Composition chimique des allophanes .....	125
2.2. Structure à l'échelle locale des allophanes et de leurs précurseurs .....	125
2.2.1. Structure à l'échelle locale des précurseurs des allophanes .....	125
2.2.2. Devenir de l'environnement atomique de l'Al et du Si après la période de croissance à 95°C .....	129
2.2.3. Bilan des résultats RMN sur la structure locale de AR1, AR1, AR2 et de leur précurseurs .....	131
2.3. Cristallinité des allophanes .....	132
2.4. Caractérisation structurale des allophanes par microscopie électronique à transmission .....	133
2.5. Cinétique de croissance de AR1, AR1,5 et AR2 .....	134

<b>3. CARACTERISATION DES ALUMINOSILICATES NATURELS D'UN ANDOSOL REUNIONNAIS.....</b>	<b>136</b>
3.1. Minéralogie de l'échantillon naturel (sol brut et fraction isolée) .....	136
3.2. Caractérisation à l'échelle locale des aluminosilicates naturels.....	137
<b>4. DISCUSSION SUR LA STRUCTURE ET LA DEFINITION DES ALLOPHANES .....</b>	<b>138</b>
4.1. Composés de type imogolite.....	138
4.2. Allophanes riches en Si .....	138
4.3. Bilan sur la structure des composés naturels (extrait de l'andosol) et synthétiques (AR1, AR1,5 et AR2) .....	139
<b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>142</b>

**CHAPITRE 5. ROLE DES ALUMINOSILICATES NATURELS SUR LA DYNAMIQUE DU NICKEL DANS UN ANDOSOL DE LA REUNION.....149**

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>149</b>
1.1. Etat des lieux.....	149
1.2. Objectifs du chapitre .....	149
<b>2. REACTIVITE DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES AVEC LE NICKEL.....</b>	<b>151</b>
2.1. Résumé étendu de l'article.....	151
2.2. Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of La Réunion.....	153
2.2.1. Introduction .....	153
2.2.2. Materials and Methods .....	155
2.2.3. Results and Discussion.....	158
EXAFS modeling approach.....	163
2.2.4. Conclusions and perspectives .....	166
<b>3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>168</b>

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....****175**

### **1. CONCLUSIONS GENERALES .....****175**

1.1. Structures et mécanismes de croissance des aluminosilicates et de leurs analogues...	175
1.1.1. Paramètres clés qui gouvernent la synthèse des imogolites (Si-imogolites et Ge-imogolites)	.....
.....	175
1.1.2. Mécanismes de formation des imogolites .....	178
1.1.3. Structure des allophanes riches en Si .....	178
1.1.4. Allophanes riches en Al .....	179
1.2. Structure et réactivité des aluminosilicates naturels .....	179
1.2.1. Structure des aluminosilicates naturels .....	179
1.2.2. Réactivité des aluminosilicates naturels.....	179
1.2.3. Hypothèses sur la formation des aluminosilicates naturels .....	180

### **2. PERSPECTIVES .....****181**

2.1. Structure des allophanes .....	181
2.2. Réactivité des aluminosilicates dans les sols.....	181
2.3. Applications industrielles des imogolites.....	181

## **ANNEXE.....****185**

**CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STRUCTURE,  
LA SYNTHESE, LA REACTIVITE ET L'ENJEU DES  
ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES**

**OBJECTIFS DE LA THESE**



## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STRUCTURE, LA SYNTHESE, LA REACTIVITE ET L'ENJEU DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES. OBJECTIFS DE LA THESE .....</b>	<b>15</b>
<b>1. LES IMOGLITES ET ALLOPHANES .....</b>	<b>15</b>
1.1. Les imogolites .....	15
1.1.1. Composition chimique .....	15
1.1.2. Structure de l'imogolite .....	16
1.1.2.1. <i>Matériaux fibreux</i> .....	16
1.1.2.2. <i>Matériaux tubulaire</i> .....	16
1.1.2.3. <i>Surface protonnée</i> .....	16
1.1.2.4. <i>Modèle de l'imogolite</i> .....	17
1.1.2.5. <i>Origine de la courbure de la couche de gibbsite</i> .....	18
1.1.3. Occurrence .....	18
1.2. Les allophanes .....	19
1.2.1. Composition chimique et structures des allophanes .....	19
1.2.1.1. <i>Allophanes riches en Al</i> .....	20
1.2.1.2. <i>Allophanes riches en Si</i> .....	20
1.2.1.3. <i>Silica springs allophanes</i> .....	21
1.3. Bilan sur les différentes structures .....	22
<b>2. SYNTHESES DES NANOSTRUCTURES .....</b>	<b>24</b>
2.1. Synthèses des imogolites : première synthèse de nanotubes .....	24
2.1.1. Synthèse d'imogolites à partir de concentrations initiales en réactifs millimolaires .....	24
2.1.2. Synthèse d'imogolites à partir de concentration initiales en réactifs élevées (centimolaire et décimolaire) .....	25
2.2. Synthèse d'allophanes .....	26
2.3. "Méthode Denaix" : imogolites et allophanes, synthèse "deux en un" .....	27
2.3.1. Descriptif de la synthèse .....	27
2.3.2. Caractérisation des imogolites et allophanes obtenues d'après la méthode Denaix .....	29
2.4. Synthèse de composés analogues aux imogolites : les Ge-imogolites .....	30
2.5. Bilan sur les synthèses et la structure des composés synthétiques .....	31

<b>3. ENJEUX DES IMOGLITES ET ALLOPHANES AU-DELA DE LA PROBLEMATIQUE DES SOLS.....</b>	<b>34</b>
3.1. Nanotubes inorganiques.....	34
3.1.1. Procédés de synthèse complexes.....	34
3.1.2. Facilité du protocole de synthèse des imogolites.....	34
3.1.3. Propriétés des imogolites et applications potentielles .....	34
3.2. Allophanes, propriétés et applications .....	35
<b>4. REACTIVITE DES IMOGLITES ET ALLOPHANES.....</b>	<b>36</b>
<b>5. OBJECTIFS DE LA THESE.....</b>	<b>39</b>
<b>6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>42</b>

# CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STRUCTURE, LA SYNTHESE, LA REACTIVITE ET L'ENJEU DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES. OBJECTIFS DE LA THESE

Les imogolites et allophanes sont des aluminosilicates structurés à courte distance résultant de l'altération de verres et de cendres volcaniques. Ces aluminosilicates sont décrits dans la littérature sous deux structures principales : la forme tubulaire appelée **IMOGOLITE** dont la structure est maintenant bien connue ( $\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{H}_4$ ), et une forme généralement décrite comme sphérique, l'**ALLOPHANE** mais pour laquelle des structures diverses sont décrites. Cette variabilité de forme est à rapprocher d'une variabilité de composition chimique puisque le rapport Al/Si varie de 1 à 2 pour les allophanes alors qu'il semble stable et égal à 2 pour les imogolites.

Les différents protocoles de synthèse proposés dans la littérature, ont permis une meilleure compréhension de la structure et ainsi que de la réactivité de ces aluminosilicates. Les propriétés de ces nano-structures rendent ces particules attrayantes pour de nombreuses applications comme la catalyse ou le stockage de gaz.

## 1. LES IMOGOLITES ET ALLOPHANES

### 1.1. Les imogolites

#### 1.1.1. Composition chimique

L'imogolite est décrite comme un aluminosilicate hydraté. La première analyse chimique réalisée en 1969 sur un échantillon d'imogolite quasiment pur a permis de donner une première estimation de sa composition chimique :  $1,1\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2,3-2,8\text{H}_2\text{O}$  (WADA and YOSHINAGA, 1969). Un peu plus tard, en se basant sur les premières études sur la caractérisation structurale de l'imogolite, Cradwick et al. (1972), proposent alors la formule suivante:  $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ . Cette composition chimique est actuellement celle qui est retenue et toujours utilisée pour décrire ce composé.

### **1.1.2. Structure de l'imogolite**

#### ***1.1.2.1. Matériaux fibreux***

L'imogolite a été découvert en 1962 par Yoshinaga et Aomine (YOSHINAGA and AOMINE, 1962a; YOSHINAGA and AOMINE, 1962b) dans une fraction argileuse d'un « *glassy volcanic ash soil* » (Imogo en japonnais) au Japon. La caractérisation de l'imogolite est alors rendue difficile à cause de la présence d'autres phases comme les allophanes ou de la silice amorphe. Cependant, la microscopie électronique a permis de décrire une structure fibreuse.

En 1966, Miyauchi et Aomine réussissent à collecter des imogolites dans une phase quasiment pure. La microscopie confirme la présence de matériaux fibreux. Les imogolites sont aussi caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) (MIYAUCHI and AOMINE, 1966). Les diagrammes de diffractions présentent des bandes de diffraction plus ou moins diffuses, non attribuées, à 3, 8 et 14 Å. En 1969, des clichés de microscopie électronique permettent d'estimer le diamètre des fibres d'imogolite : celui ci varie entre 10 et 30 nm (WADA and YOSHINAGA, 1969). La diffraction des rayons X met en avant des pics de diffraction assez diffus à des distances sensiblement différentes des premières observations : 8,4 et 17,7 Å.

#### ***1.1.2.2. Matériaux tubulaire***

Des études complémentaires sur l'observation de ces fibres par microscopie électronique et diffraction électronique montrent que ces fibres sont en fait des faisceaux de tubes unitaires de 17-21 Å de diamètre (WADA et al., 1970; YOSHINAGA et al., 1968). Le diamètre est alors cohérent avec le pic de diffraction observé à bas angle en Diffraction des Rayons X (18 Å). La diffraction électronique montre également une répétition de 8,4 Å selon l'axe du tube ainsi qu'une distance de 22-23 Å qui se répète perpendiculairement aux tubes correspondant à la distance "centre à centre" entre deux tubes (RUSSEL et al., 1969). Certaines bandes de vibration en spectroscopie infrarouge, s'avèrent être sensibles à la morphologie tubulaire de l'imogolite (590, 690 et 1010 cm<sup>-1</sup>).

#### ***1.1.2.3. Surface protonnée***

Afin d'observer les groupements hydroxyles de la structure, une substitution des protons par du deutérium a été entreprise (WADA, 1966). Ceci pour faciliter l'assignation des bandes de vibration en infrarouge dues à la présence de groupements hydroxyles. La facilité et l'efficacité avec laquelle la substitution des protons par le deutérium a été réalisée indique que la totalité des groupements hydroxyles dans la structure de l'imogolite se trouve en surface. Une autre étude sur l'imogolite par spectroscopie infrarouge confirme la première étude de Wada à savoir la présence de groupements hydroxyles (OH) en surface (RUSSEL et al., 1969).

### 1.1.2.4. Modèle de l'imogolite

Par un procédé chimique, Cradwick et al. (1972) mettent en évidence la présence d'un groupement orthosilicate dans la structure de l'imogolite, c'est à dire des tétraèdres de silicium isolés. A partir de cette information et des précédents travaux, les auteurs proposent une structure de l'imogolite sous forme de cylindres creux de 2 nm de diamètre et plusieurs nm de long. La surface externe est composée d'octaèdres d'aluminium arrangés selon un feuillet de type gibbsite, alors que la couche interne est constituée de tétraèdres de silicium greffés sur les lacunes de la couche dioctaédrique d'aluminium (Figure 1).

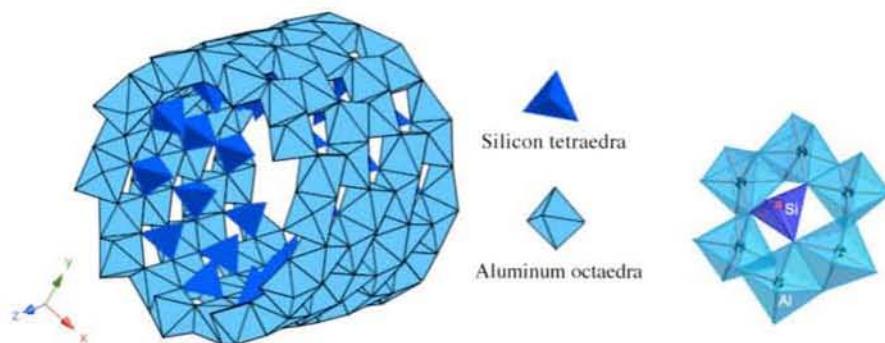


Figure 1. Structure de l'imogolite proposée par Cradwick et al. (1972)

Cette configuration du silicium, différente de celle rencontrée dans les argiles en feuillet (ex : montmorillonite, smectite, kaolinite...) est caractéristique de la structure de l'imogolite. En effet dans le cas des aluminosilicates lamellaires, les tétraèdres de silicate sont liés les uns aux autres pour former une couche de tétraèdres de Si liée à la couche d'octaèdres (ex de la montmorillonite : Figure 2).

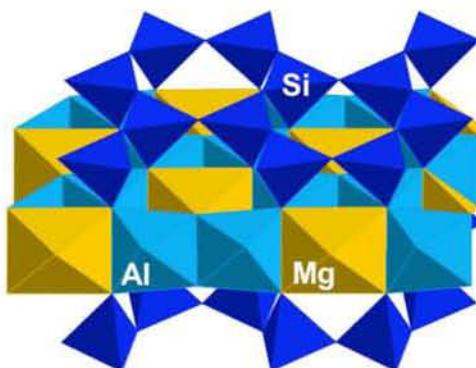


Figure 2. Structure de la montmorillonite. Chaque tétraèdre de Si est lié à 3 autres tétraèdres de Si et à la couche d'octaèdres (Al et Mg).

Une des techniques souvent utilisée pour identifier ce type de site est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La première étude sur les imogolites en RMN  $^{29}\text{Si}$  date de 1982 (BARRON et al., 1982). Le signal observé, caractéristique de l'environnement atomique du Si dans l'imogolite, correspond à un déplacement chimique de -78 ppm (Figure 3). Ce pic décrit précisément l'environnement local du silicium : il est coordonné par l'intermédiaire de 4 oxygènes, à 3 aluminiums et un groupement hydroxyle.

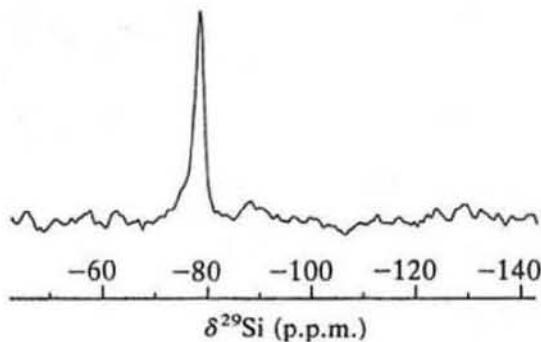


Figure 3.  $^{29}\text{Si}$  RMN de l'imogolite (BARRON et al., 1982).

#### 1.1.2.5. Origine de la courbure de la couche de gibbsite

L'hypothèse avancée par les auteurs pour rendre compte de la courbure de la couche de gibbsite est la suivante : les tétraèdres de silicium, en se fixant dans les lacunes de la couche dioctaédrique d'aluminium vont contraindre le système en raccourcissant les liaisons O-O autour du site vaquant pour qu'elles correspondent à la distance de la liaison O-O du tétraèdre de Si (3 Å contre 3,2 Å pour la gibbsite), entraînant ainsi la courbure de la couche de gibbsite (CRADWICK et al., 1972).

#### 1.1.3. Occurrence

Le "berceau" de l'imogolite est le Japon, où les premières découvertes ont été faites (AOMINE and MIYAUCHI, 1965; MIYAUCHI and AOMINE, 1966; YOSHINAGA and AOMINE, 1962b). Depuis, les imogolites ont été observées principalement dans les sols volcaniques jeunes dérivés de l'altération de cendres volcaniques tels que des andosols ou andisols. Mais aussi dans des sols développés sur des basaltes, des spodosols et des sols forestiers bruns. Les imogolites coexistent généralement avec une phase plus amorphe, les allophanes.

## 1.2. Les allophanes

Contrairement à l'imogolite, il est difficile de séparer la notion de composition chimique de la notion de structure. En effet, il existe une grande variété structurale et chimique des allophanes. La partie suivante a pour but de faire le bilan de l'état des connaissances sur la structure et la composition chimique des différents types d'allophanes généralement décrits dans la littérature.

### 1.2.1. Composition chimique et structures des allophanes

Si la structure de l'imogolite est bien déterminée, celle des allophanes reste mal connue et sa définition reste confuse. Le terme "alophane" est apparu pour la première fois en 1934 pour décrire un matériau amorphe associé à l'halloysite et assimilable à une solution solide d'Al, Si et H<sub>2</sub>O (ROSS and KERR, 1934). En 1955, le terme d'alophane est utilisé pour définir des aluminosilicates amorphes avec un rapport Al/Si=1 (BROWN, 1955). C'est un peu plus tard que la notion d'ordre local à courte distance intervient lors d'un séminaire USA-Japon, l'alophane est alors définie comme étant des aluminosilicates naturels hydratés caractérisés par un **ordre à courte distance** et une **variabilité chimique** avec toutefois une prédominance de liaisons Si-O-Al (van Olphen, 1971). La même année pour la première fois l'alophane est décrit comme une **particule unitaire sphérique** (KITAGAWA, 1971).

La structure est difficile à définir au regard de la grande variabilité chimique observée. Ainsi, plusieurs définitions ont été publiées :

*"Groupe d'aluminosilicates hydratés constitués de particules sphériques irrégulières creuses de diamètre 3,5 à 5 nanomètres ayant un rapport Al/Si pouvant varier de 1 à 2." (WADA, 1989)*

*"Nom donné à un groupe de minéraux avec un ordre à courte distance qui contient de la silice, de l'alumine et de l'eau combinée chimiquement." (PARFITT, 1990)*

Ces deux définitions, pourtant proches chronologiquement, ne renseignent pas les mêmes informations. Si la première donne une information structurale (particules sphériques de 3,5 à 5 nm) elle ne donne aucune information sur l'ordre local contrairement à la seconde qui décrit ces allophanes comme étant structurés à courte distance mais par contre ne donne aucune indication sur la forme structurale. Cependant, dans la majeure partie des travaux réalisés sur les allophanes, la structure sphérique ainsi que l'ordre à courte distance sont décrits.

La grande variabilité de composition chimique et de structure à amener à distinguer différents types d'allophanes en fonction de leur rapport Al/Si et de leurs conditions de formation. Ainsi 3 types d'allophanes sont généralement différenciés :

#### **1.2.1.1. *Allophanes riches en Al***

Les allophanes riches en Al ( $\text{Al/Si} \approx 2$ ) sont aussi appelées "proto-imogolite alophane" ou "alophane de type imogolite". De nombreuses études en résonance magnétique nucléaire du silicium et de l'aluminium révèlent un environnement local identique à celui de l'imogolite, c'est-à-dire des tétraèdres de silicium greffés sur les lacunes de la couche de gibbsite. Les allophanes se différencient des imogolites par leur forme sphéroïdale. Le diamètre des sphères est souvent polydisperse et varie entre 3 et 5 nm.

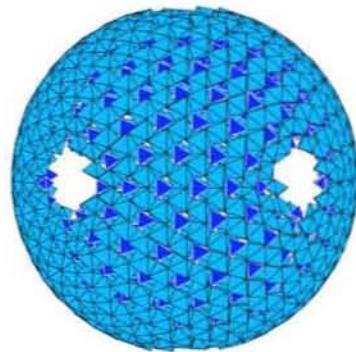
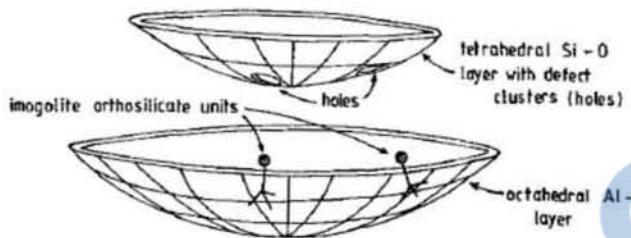


Figure 4. Modèle de l'alophane riche en Al proposé par Creton et al. (CRETON et al., 2008).

Des études récentes proposent des modèles sphériques d'allophanes riches en Al avec une structure locale de type imogolite (CRETON et al., 2008) (ABIDIN et al., 2006). Dans les deux modèles proposés, la sphère est composée de six pores (Figure 4).

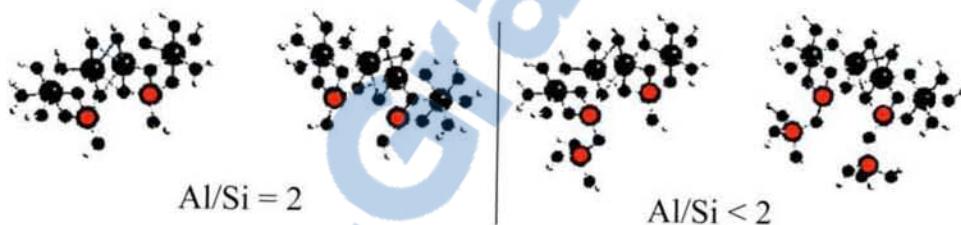
#### **1.2.1.2. *Allophanes riches en Si***

Les allophanes riches en Si ( $\text{Al/Si} < 2$ ) sont aussi décrites comme des allophanes de type halloysite. Contrairement à l'alophane riche en Al, la structure de l'alophane riche en Si semble caractérisée par la présence de silicium polymérisé à différents états ainsi que de l'aluminium tétraédrique en proportion variable. Deux structures sont proposées pour ce type d'alophane. La première consiste en une couche incomplète de tétraèdres de silicium à l'intérieur d'une couche de gibbsite (MACKENZIE et al., 1991) (Figure 5).



*Figure 5. Structure de l'alophane riche en Si proposé par MacKenzie et al. (1991).*

La seconde structure proposée pour ce type d'alophane décrit des petits dimères ou trimères de silicium fixés dans les lacunes de la couche dioctaédrique de la gibbsite. En fait cette structure s'apparente à celle de l'alophane riche en Al avec des dimères ou trimères de silicium à la place d'un tétraèdre simple observé dans la structure imogolite (Figure 6). (Henmi, 1988; Henmi et al., 1997; Padilla et al., 1997).



*Figure 6. Structure locale de l'alophane proposée par Henmi et al. (1988). A droite un fragment d'alophane riche en Si (rouge: Si, noir: Al). Par comparaison un fragment d'alophane de type imogolite (gauche).*

### 1.2.1.3. Silica springs allophanes

Les Silica springs allophanes (stream deposit allophane (PARFITT, 1990)) sont décrites avec un rapport Al/Si pouvant varier entre 1 et 2. Ces allophanes ont été découvertes dans le lit d'une rivière sur le Mont Ruapehu (Volcan actif de Nouvelle-Zélande) sous l'aspect d'un dépôt blanc crémeux. Elles sont décrites comme des sphérules plus ou moins complètes avec un diamètre de 2-3 nm. La structure de ces allophanes est décrite comme des fragments courbés d'aluminosilicate. Une couche externe complète de tétraèdres de Si et d'aluminium avec un rapport  $\text{Si/Al}^{\text{IV}} = 3$  et une couche interne incomplète d'octaèdre d' $\text{Al}^{\text{VI}}$  constituent ces fragments (CHILDS et al., 1990) (Figure 7). Le rapport  $\text{Al}^{\text{IV}} / \text{Al}^{\text{VI}}$  augmente quand le rapport Al/Si diminue (ILDEFONSE et al., 1994). De l' $\text{Al}^{\text{V}}$  a été également observé pour ce type d'alophane (CHILDS et al., 1999).

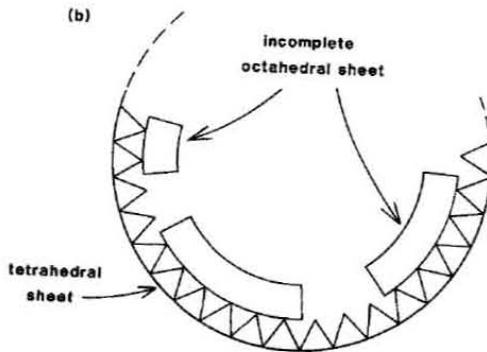


Figure 7. Structure de silica springs allophane proposé par Childs et al. (1999).

### 1.3. Bilan sur les différentes structures

Le tableau suivant est un récapitulatif de la structure, de la chimie et des terminologies les plus souvent utilisées pour décrire les imogolites et allophanes.

Tableau 1. Récapitulatif des terminologies, de la structure et de la chimie des aluminosilicates.

Nom	IMOGOLITES	ALLOPHANES
	riches en Al	Silica spring      riches en Si
Structure	Tubes	Sphères ou fragments
Chimie	Al/Si = 2	1 < Al/Si < 2      Al/Si = 1
Famille	Matériaux de type imogolite (riches en Al)	Autres aluminosilicates (riches en Si)

Les allophanes riches en Al présentent la particularité d'avoir, à l'échelle locale, une structure de type imogolite et donc généralement assimilé à un matériaux de type imogolite, cependant, elle sont décrites avec une structure sphérique et donc classées parmi les allophanes.

La caractérisation des imogolites et allophanes naturels est parfois difficile. Le plus souvent plusieurs phases coexistent et l'extraction d'une phase pure sans altérer les aluminosilicates est compliquée. Une étude démontre qu'un procédé à base de carbonate de sodium permettant d'éliminer des gels de silice ou d'alumine amorphe, associés aux allophanes, altère également la structure de ces derniers (HIRADATE, 2005). Enfin, les imogolites et allophanes sont très souvent associées et impossible à séparer.

La synthèse d'imogolites et d'allophanes a permis de mieux comprendre la structure de ces composés, d'identifier les paramètres clés favorables à la formation de l'une ou l'autre structure. **Les synthèses d'allophanes ont permis de mieux les caractériser mais a permis également de mettre en avant des contradictions sur les structures proposées.** La partie suivante a pour but de répertorier les

différents procédés de synthèse d'imogolites et d'allophanes, d'identifier les conditions favorables à l'obtention de l'une ou de l'autre structure et de présenter les divergences de structures observées.

## 2. SYNTHESES DES NANOSTRUCTURES

### 2.1. Synthèses des imogolites : première synthèse de nanotubes

Deux dates sont très régulièrement citées comme étant les premières synthèses de nanotubes (ex : revue sur les nanotubes inorganiques (REMSKAR, 2004)) : 1991 avec la synthèse des premiers nanotubes de carbone (LIJIMA, 1991), et 1992 pour la synthèse du premier nanotube inorganique ( $WS_2$ ) (TENNE et al., 1992). Néanmoins, les imogolites peuvent être considérées comme étant les premières structures nanotubulaires à avoir été synthétisées puisque elles ont été obtenues pour la première fois en 1977 (FARMER et al., 1977).

#### 2.1.1. Synthèse d'imogolites à partir de concentrations initiales en réactifs millimolaires

Par la suite, on se reportera toujours à la concentration initiale en Al.

La première synthèse d'imogolite a été décrite par Farmer et al. (1977). Elle consiste en un procédé sol-gel, c'est-à-dire un procédé de synthèse de composés inorganiques en solution, à faible température (<100°C) faisant intervenir la transition d'une solution à un sol colloïdal (suspension colloïdale de particules solides dispersées dans un liquide) ou à un gel (phase composée d'une trame solide continue dans laquelle s'enchevêtrent une trame liquide continue). Le procédé est basé sur une co-hydrolyse de l'aluminium et du silicium sous forme inorganique ou alkoxide à température ambiante suivie par une phase de croissance à 95°C.

Les auteurs mettent en évidence le fait que la synthèse de l'imogolite s'effectue dans des conditions très diluées (millimolaires) et à pH acide (pH 3-5). Le rapport initial  $n_{Al}/n_{Si}$  est fixé à 1,6667. Des précurseurs d'imogolite stables sont alors formés après l'hydrolyse appelés **protoimogolites** (FARMER et al., 1977). Le chauffage de la suspension permet alors d'accélérer la croissance de ces protoimogolites en imogolites.

La synthèse a par la suite été optimisée : la nature du contre ion de l'Al influe sur la croissance de l'imogolite (FARMER and FRASER, 1978). Ainsi moins l'anion est complexant, meilleur sera le rendement de la réaction ( $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^-$ ).

Les précurseurs des imogolites ont été observés pour la première fois en 1977 et appellés "hydroxyaluminium orthosilicate" (FARMER et al., 1977; WADA et al., 1979) ou encore "proto-imogolites" (FARMER and FRASER, 1978). Par la suite nous les appellerons **proto-imogolites**. Les proto-imogolites sont décrites avec un ordre local proche de celui des imogolites. La RMN du Si décrit les atomes de Si en configuration de type imogolite (-78 ppm) alors que la RMN de l'Al montre une contribution essentiellement octaédrique légèrement moins polymérisée que dans le cas des imogolites (5 ppm pour la proto-imogolite contre 5,8 ppm pour l'imogolite) (GOODMAN et al., 1985). Il est

important de différencier la proto-imogolite des allophanes riches en Al aussi appelé "proto-imogolite allophanes". Même si ces deux composés ont une structure locale proche de l'imogolite, la différence majeure est la structure à plus grande échelle de ces deux composés. **L'allophane riche en Al** est décrite avec une **structure sphérique** alors que **la proto-imogolite est amorphe**. Cependant, les techniques de caractérisation couramment utilisées pour identifier les imogolites et allophanes (DRX, IR et RMN), donnent des résultats équivalents pour ces deux structures et peuvent ainsi être confondues.

### **2.1.2. Synthèse d'imogolites à partir de concentration initiales en réactifs élevées (centimolaire et décimolaire)**

Une première étude fait part de la synthèse d'imogolites à partir d'une concentration initiale d'Al de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (LIZ MARZAN and PHILIPSE, 1994). Cependant les spectres IR et diagramme de rayons X présentés dans cette étude sont caractéristiques d'une structure allophane riche en Al ou bien de proto-imogolite. En aucun cas des imogolites bien formées, comme dans le cas des travaux précédemment cités, ont été synthétisées. Une autre étude fait part de la synthèse d'imogolite à partir des mêmes concentrations initiale en Al et Si, conduisant également à la formation d'une imogolite très mal cristallisée qui s'apparente plus à de l'allophane riche en Al ou bien de la proto-imogolite (QI et al., 2008).

Hu et al (2004) ont développé un procédé qui utilise de la silice et du perchlorate d'Al comme réactif initial avec une concentration initiale en Al de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Même si la présence d'imogolite a été prouvé, l'échantillon obtenu contient des impuretés (5% d'Al tétraédrique, bande infra-rouge à 1070 cm<sup>-1</sup> non caractéristique des imogolites).

Une autre étude récente reporte une tentative de synthèse d'imogolites à partir de concentration décimolaire utilisant comme source de silicium du silicate de sodium. Cette synthèse dont la période de croissance s'effectue sur 6 jours à 100°C conduit à la synthèse de composés appelés "hydroxy-aluminosilicates" par les auteurs. La structure ne correspond ni à la structure des imogolites, ni à celle des allophanes. Cependant, deux pics de diffraction très faibles à bas angle permettent de penser qu'un produit intermédiaire entre les proto-imogolites et les imogolites a été synthétisé (NAKANISHI et al., 2007).

Enfin, une étude décrit la synthèse d'imogolite à partir d'une concentration en Al de 0,15 mol.L<sup>-1</sup> (OHASHI et al., 2004). Ce procédé utilise des conditions hydrothermales pour la phase de croissance (autoclave à 100°C pendant 48h). La DRX et la RMN (spectres non publiés) confirment la synthèse d'imogolites. Néanmoins, les auteurs évoquent la présence en faible quantité d'Al tétraédrique (les spectres RMN n'étant pas publiés, il est difficile d'estimer la proportion d'Al tétraédrique, témoin de la

présence d'une seconde phase). C'est à ce jour la seule synthèse qui permet l'obtention d'imogolites à partir de concentrations décimolaires. Cependant, la présence d'allophanes ou d'une seconde phase semble probable.

La synthèse d'imogolite à partir de concentration initiale en réactifs supérieure à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> n'est pas concluante. La plupart du temps, des composés de type allophanes riches en Al ou proto-imogolites sont synthétisés. Même si certains de ces procédés démontrent l'obtention d'imogolites, la présence d'impuretés est souvent évoquée et le rendement de la réaction n'est jamais renseigné.

## 2.2. Synthèse d'allophanes

Wada et al (1979) se sont appuyés sur les résultats de la première synthèse d'imogolites pour tester 2 paramètres influant sur la formation des imogolites et des allophanes : **le rapport d'hydrolyse**, qui correspond à la quantité de soude ajoutée par rapport à la quantité d'aluminium présent initialement en solution ( $R = n_{OH}/n_{Al}$ ) ainsi le rapport initial des réactifs aluminium et silicium ( $R_i = n_{Al}/n_{Si}$ ). Les auteurs montrent que dans la plupart des configurations, les deux phases imogolites et allophanes coexistent. Cependant, dans certaines conditions, la synthèse d'imogolites est complètement inhibée au profit des allophanes : pour des rapports  $n_{OH}/n_{Al} > 3$  quel que soit le rapport initial  $n_{Al}/n_{Si}$  et pour des rapports  $n_{Al}/n_{Si}$  initiaux de 0,25 quel que soit le rapport d'hydrolyse. Les auteurs montrent également que deux types d'allophanes se forment : un en présence d'imogolite ( $n_{OH}/n_{Al} < 3$ ) et un pour un rapport  $n_{OH}/n_{Al}$  de 3. **Le rapport d'hydrolyse**, ou en d'autres termes le pH est le principal paramètre qui contrôle la formation de ces aluminosilicates. Les deux types d'allophanes sont décrites par les auteurs comme étant des sphères creuses de 3 à 4 nm de diamètre.

D'autres synthèses d'allophanes ont été publiées par la suite. La particularité de chaque synthèse est surlignée en gras.

Des allophanes riche en Si (Al/Si = 1 à 1,3) ont été synthétisées en faisant varier les concentrations initiales de 0,01M à 0,1M (OHASHI et al., 2002). La croissance a été effectuée en **condition hydrothermale** (autoclave à 100°C pendant 48h). Les auteurs décrivent la formation de sphères creuses d'un diamètre variant de 3 à 5 nm d'après des clichés de microscopie électronique à transmission. Cependant une telle description semble imprécise vue la qualité de l'image. En effet si certaines particules semblent effectivement sphériques, d'autres paraissent plus allongées. De plus, cette synthèse ne permet l'obtention que d'un type d'allophane : l'allophane riche en Si.

Une étude propose un procédé de synthèse des allophanes de type Silica springs en **milieu organique** (la synthèse se fait dans un solvant organique (alcanes) et à partir de réactifs organiques) (LINDNER et al., 1998). Une grande proportion d'Al (IV) est alors décrite. La présence d'Al (V) est aussi suspectée.

L'auteur décrit la formation de particules sphériques creuses avec un diamètre de l'ordre de 3,5 nm (microscopie électronique à transmission). Cependant, il met en avant la difficulté d'obtenir une bonne précision sur la forme des allophanes à cause de la forte agrégation des particules unitaires et de la destruction de l'échantillon sous le faisceau. Par la suite, nous n'évoquerons plus ce type d'alophane qui n'est pas représentatif de notre système d'étude, les Silica springs allophanes ont été exclusivement observés en Nouvelle-Zélande (Mont Ruapehu).

Les procédés de synthèse proposés ci-dessus présentent tous des avantages en terme de facilité de mise en œuvre de la synthèse mais aussi des inconvénients en terme de pureté des produits obtenus et de productivité. Un autre procédé présente l'avantage de pouvoir synthétiser des imogolites ou des allophanes juste en modifiant la concentration initiale en réactifs. Il permet également de synthétiser sélectivement les deux types d'allophanes communément observés dans le milieu naturel (allophanes riches en Si et en Al) par un bon contrôle du pH (rapport d'hydrolyse)(DENAIX, 1993; DENAIX et al., 1999).

### 2.3. "Méthode Denaix" : imogolites et allophanes, synthèse "deux en un"

#### 2.3.1. Descriptif de la synthèse

L. Denaix (DENAIX, 1993; DENAIX et al., 1999) a repris et modifié le protocole de Farmer et al. (1977) pour la synthèse des imogolites et adapté par Wada et al. (1979) pour les allophanes. En faisant varier certains paramètres (concentration initiale en réactifs et rapport d'hydrolyse ( $n_{OH}/n_{Al}$ )) la formation d'imogolites semble inhibée au profit de la formation d'allophanes. Le protocole de synthèse simplifié des imogolites et allophanes est le suivant (Figure 8) :

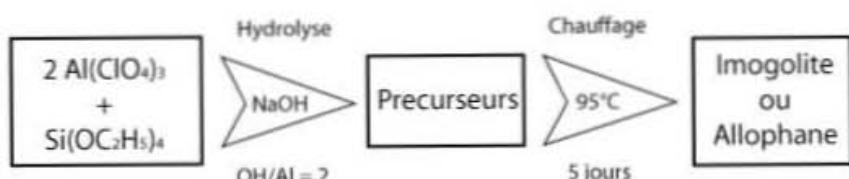


Figure 8. Protocole de synthèse développé par Denaix (1993).

Le perchlorate d'aluminium a été utilisé afin de limiter les effets de complexation dus aux anions. Le choix de l'alcoxyde (TEOS) est justifié par sa capacité à s'hydrolyser lentement en milieu aqueux en produisant des radicaux organiques non complexant et de l'acide silicique ( $Si(OH)_4$ ). Le rapport  $n_{Al}/n_{Si}$  initial a été fixé à 2. Deux étapes clés sont décrites par l'auteur pour la formation des aluminosilicates :

- La phase d'hydrolyse qui correspond à la phase de nucléation.

- La phase de chauffage qui correspond à la phase de croissance

Le suivi du pH pendant la phase d'hydrolyse a permis de déterminer les rapports d'hydrolyses intéressants pour la formation des aluminosilicates :

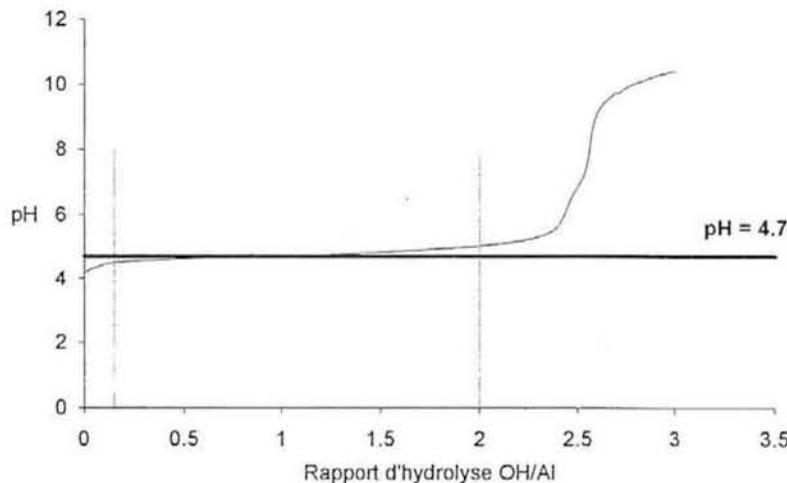


Figure 9. Evolution du pH en fonction de la quantité d'hydroxyle apporté ( $Al/Si = 2$ ,  $C_{Al} = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (DENAIX, 1993).

Un palier est observable entre les rapports d'hydrolyse de 0,15 à 2,5 pour une valeur de pH de 4,7 environ (Figure 9). Ce palier correspond à la consommation des groupements hydroxyles (OH) due à la polymérisation de l'Al et du Si. L'étude a permis de déterminer le seuil d'hydrolyse critique pour la formation d'imogolites :  $n_{OH}/n_{Al} > 2,7$ .

L'étude réalisée sur l'effet de la **concentration initiale** et du **rapport d'hydrolyse** montre que:

**Pour un rapport molaire Al/Si initial ( $n_{Al}/n_{Si \text{ initial}}$ ) de 2 et pour un rapport d'hydrolyse ( $n_{OH}/n_{Al}$ ) de 1 ou 2 :**

- En partant d'une concentration **millimolaire** ( $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la formation d'imogolites est favorisée.
- A partir d'une concentration **décimolaire** ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la synthèse d'imogolites est inhibée au profit de la formation d'**allophanes**. De plus, plus le rapport d'hydrolyse est grand, plus le rapport Al/Si dans la structure finale de l'allophane est important. **Ainsi pour un rapport d'hydrolyse de 2, des allophanes riches en Al sont synthétisées alors que pour un rapport d'hydrolyse de 1, des allophanes riches en Si sont formées.**

Ce protocole permet donc de synthétiser à la fois des imogolites et des allophanes en modifiant uniquement la concentration initiale en réactifs. Il permet aussi, en concentration décimolaire, de synthétiser sélectivement des allophanes riches en Al ou riche en Si en contrôlant le rapport d'hydrolyse.

### **2.3.2. Caractérisation des imogolites et allophanes obtenues d'après la méthode Denaix**

L'originalité de ce travail réside dans le fait qu'en plus d'une caractérisation à l'échelle locale des imogolites et allophanes (RMN, FTIR), la structure à l'échelle semi-locale a été étudiée par diffusion centrale des rayons X.

La structure de l'imogolite a été confirmée par RMN, FTIR, MET et diffusion X.

La structure des allophanes riches en Al (synthétisées à partir de concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2) est décrite à l'échelle locale comme ayant une structure de type imogolite. A plus grande échelle les résultats de diffusion X permettent de décrire ces particules comme "*des petits cylindres de 2 nm de long, de 4 nm de diamètre externe et de 2,4 nm de diamètre interne. Ce cylindre n'est pas parfait et pourrait avoir une forme plus ou moins ovoïde*" (DENAIX, 1993). Cette structure demande à être confirmée par d'autres techniques. La difficulté réside dans le fait que les allophanes synthétisées ne semblent pas avoir de structure unique. Néanmoins, cette définition structurale de l'alophane est une première. Jusqu'à cette étude, la forme des allophanes a toujours été décrite par microscopie électronique à transmission sous la forme de sphères creuses de 3 à 5 nm. Cette étude avance une nouvelle structure pour décrire les allophanes riches en Al. Cependant, des études complémentaires paraissent nécessaires afin de confirmer ces résultats.

Ce procédé de synthèse des allophanes en concentration décimolaire a été repris pour l'étude des propriétés texturales des allophanes (MONTARGES-PELLETIER et al., 2005). Différents rapports d'hydrolyse ont également été testés. La nouveauté de cette étude est le fait de tester **différents rapports initiaux Al/Si** menant à des structures de type alophane avec des rapports finaux Al/Si variant de 0,33 à 1,57. L'observation au MET des allophanes pouvant correspondre aux allophanes riche en silicium ( $\text{Al/Si} = 0,98$  et  $1,29$ ) montre l'aspect d'un gel. La majorité des allophanes synthétisées ont un rapport final  $\text{Al/Si} < 1$  ce qui n'est pas très représentatif de ce que l'on peut observer dans les sols ( $1 < \text{Al/Si} < 2$ ). Là encore, les allophanes ne semblent pas structurées à courtes distances sous la forme de sphères creuses mais ont l'aspect d'un gel.

**Les synthèses d'allophanes et l'apport de nouvelles techniques concernant la caractérisation des allophanes et imogolites, ont permis de décrire des structures autres que des sphères creuses. Ces premiers résultats nécessitent d'être confirmé. De plus les mécanismes de formation des allophanes sont inconnus à ce jour.**

## 2.4. Synthèse de composés analogues aux imogolites : les Ge-imogolites

Jusqu'ici, les procédés de synthèses répertoriés ont permis d'obtenir des composés représentatifs en terme de composition chimique et de structure de ce qui a été observé dans les sols. Des études ont également reporté la synthèse de composés analogues aux aluminosilicates pour lesquelles tout ou une partie du Si a été substitué par du Ge. Le Ge est communément utilisé comme analogue du Si dans la synthèse des minéraux (Quartz (SMITH and ISAACS, 1964), Talc (MARTIN et al., 1996)...).

En 1982, Wada et Wada ont voulu étudier les effets d'une substitution du silicium par du germanium sur la morphologie de l'imogolite (Wada and Wada, 1982). Les imogolites ont été synthétisées en utilisant le procédé de Farmer et al. (1977) (**concentrations initiales millimolaires**) en substituant une partie ou tout le silicium par du germanium :  $R_s = \text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Si}) = 0/0,2/0,5$  et 1 (WADA and WADA, 1982). (*Par la suite, les imogolites Al/Ge seront appelées Ge-imogolites par opposition aux imogolites Al/Si : Si-imogolites*)

Il en résulte la formation de tubes plus courts avec un diamètre qui augmente avec le pourcentage de germanium (22Å pour R=0 et 33Å pour R=1). Ceci explique notamment l'augmentation du nombre d'unités gibbsitiques sur la section du tube : de 10 à 12 pour R=0 jusqu'à 18 pour R=1 (Ce nombre correspond en fait au nombre d'atomes de Ge ou de Si présent sur la circonférence du tube et est généralement utilisé pour décrire le diamètre du tube). Cette première étude a été complétée en 2007 par une étude qui démontre le fait que l'on peut contrôler précisément le diamètre des tubes en faisant varier le ratio Si/Ge (KONDURI et al., 2007). Ces observations ont été appuyées par un modèle permettant de déterminer les minimas d'énergie en fonction du diamètre des nanotubes grâce à des simulations de dynamique moléculaire.

L'intérêt porté sur ces imogolites dopées au germanium est double, comme cela a été décrit, le premier est de pouvoir contrôler le diamètre des tubes en insérant plus ou moins de germanium en substitution du silicium dans la structure. Le second est de comprendre les mécanismes de croissances des imogolites. En effet, **Le Ge a un pouvoir diffusant beaucoup plus important que le Si permettant ainsi l'utilisation de nouveaux moyens de caractérisation jamais utilisés pour l'étude des Si-imogolites comme les techniques de diffusion par exemple.** Une meilleure compréhension des mécanismes de croissance permettrait dans l'avenir de contrôler également le paramètre longueur. Deux études tentent de comprendre la formation des Ge-imogolites.

La première en 2005 s'attache à décrire la croissance et la structure des nanotubes Al/(Si et/ou Ge) (MUKHERJEE et al., 2005). Les aluminogermanates synthétisés dans le cadre de cette étude se révèlent monodisperses en taille et diamètre. Le fait que la substitution du silicium par le germanium modifie la structure est confirmé par diffusion de la lumière : les dimensions mesurées pour les Si-imogolites et Ge-imogolites sont les suivantes (longueur x diamètre) : 100nm x 2,2nm pour R=0 et 15nm x 3,3nm pour R=1.

Enfin, en 2007 une étude tente de définir les mécanismes d'auto-assemblage des Ge-imogolites (MUKHERJEE et al., 2007). Il en résulte que la structure finale est le résultat d'un assemblage de nanoparticules amorphes d'environ 6 nm (proto-Ge-imogolite) (Figure 10). Les contrôles de deux paramètres ont été identifiés comme majeurs pour la réussite de la synthèse : le pH et la température de croissance.

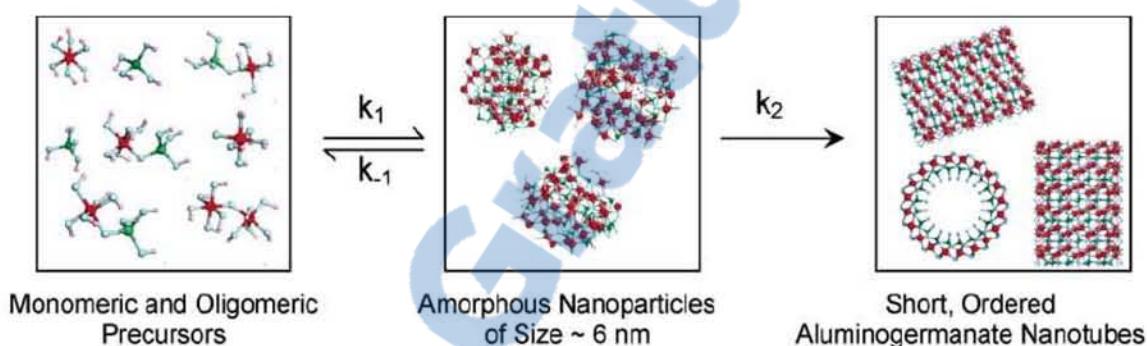


Figure 10. Illustration de la croissance des nanotubes par Mukherjee et al. (2007)

Les trois articles publiés en 2007 montrent l'intérêt grandissant porté sur ce type de nanomatériaux qui présentent l'avantage d'être très homogènes en diamètre et très facile à synthétiser. Néanmoins, il reste encore de nombreuses questions sur les mécanismes de croissance de ces Ge-imogolites et des imogolites en général, notamment sur la structure des précurseurs d'imogolites (proto-imogolites).

Une étude propose un procédé différent qui utilise un oxyde de Ge comme source de Ge. Si cette étude vante le fait que la synthèse s'effectue en concentration décimolaire ( $[Al] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ), le fait de diluer la solution pour la période de croissance revient à faire une synthèse en concentration millimolaire ( $[Al] = 0,0075 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (OOKAWA et al., 2006).

## 2.5. Bilan sur les synthèses et la structure des composés synthétiques

Les **imogolites** (Si-imogolites et Ge-imogolites) ont été synthétisées à partir de concentrations initiales en réactifs **millimolaires** alors que les **allophanes** peuvent être obtenues à partir de concentrations **décimolaires**.

Les synthèses ont pu mettre en évidence une phase amorphe, précurseur de l'imogolite : **la proto-imogolite**. Ce composé est décrit avec une structure locale et une composition chimique proche de l'imogolite mais est amorphe à l'échelle semi-locale.

La caractérisation d'allophanes synthétiques riches en Al a permis de proposer une nouvelle structure qui consiste en de petits tubes de 2 nm de long et 4 nm de diamètre qui pourraient être assimilés à des ovoïdes.

L'imogolite, la proto-imogolite et l'allophane riche en Al ont tous les trois la même composition chimique avec un rapport  $\text{Al/Si} = 2$ . L'imogolite se différencie facilement des deux autres grâce à des techniques comme l'IR ou la DRX sensibles à sa morphologie tubulaire. En revanche, **la proto-imogolite et l'allophane riche en Al ont des signaux identiques à l'échelle locale (RMN, FTIR) mais aussi semi-locale (DRX)**. D'autres techniques sont donc nécessaires pour identifier l'une ou l'autre espèce. La microscopie électronique à transmission est généralement utilisée pour différencier des sphères (allophanes) d'une phase amorphe (proto-imogolites), mais la fragilité des objets sous le faisceau d'électrons rend très difficile l'observation.

Un tableau récapitulatif sur la synthèse et la structure des aluminosilicates et analogues résumant les deux premières parties de cette étude bibliographique est présenté ci-dessous (Tableau 2).

*Tableau 2. Tableau récapitulatif du chapitre sur la synthèse et la structure des composés.*

	Synthèse *	Composition	Forme	Diamètre	Longueur
Proto-imogolite	Millimolaire	$\text{Al/Si} = 2$	Amorphe (5-6 nm) ???		
		$\text{Al/Ge} = 2$			
Imogolite		$\text{Al/Si} = 2$	Tube	2 nm	> 100 nm
		$\text{Al/Ge} = 2$		3 nm	20 nm
Allophane	Décimolaire	$\text{Al/Si} = 2$	Tubes courts	3-5 nm	
		$\text{Al/Si} < 2$	Sphères ???		
		$\text{Al/Ge}$	J A M A I S    E T U D I E		

\* Concentration initiale en aluminium et germanium

La synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations initiales décimolaires n'a jamais été entreprise. La synthèse d'aluminogermanates dont la structure serait analogue aux allophanes ( $\text{Al/Si}$ ) permettrait de faciliter la caractérisation de la forme de ces objets grâce à l'utilisation de techniques de diffusion. Les synthèses étant réalisées à partir de concentrations initiales en réactifs élevées (décimolaires), l'utilisation de la diffusion aux petits angles des rayons X, qui nécessite un fort contraste électronique, semble adaptée pour répondre à notre problématique. Cette technique nous

renseignerait alors sur la forme des aluminogermanates obtenus mais également sur les mécanismes de croissance de ces objets.

### **3. ENJEUX DES IMOGOLITES ET ALLOPHANES AU-DELA DE LA PROBLEMATIQUE DES SOLS**

L'intérêt pour les imogolites et les allophanes dépasse le cadre des sciences du sol. En effet la synthèse de nanoparticules et surtout de nanotubes semble très prometteuse pour de nombreuses applications comme par exemple la catalyse ou le stockage de gaz.

#### **3.1. Nanotubes inorganiques**

C'est à partir de 1992, avec la découverte des nanotubes de tungstène (TENNE et al., 1992), que débute vraiment une recherche intensive sur tous types de nanotubes inorganiques. Ces matériaux présentent une grande variabilité structurale, chimique et de multiples propriétés (physique, magnétique, électrique).

##### **3.1.1. Procédés de synthèse complexes**

De nombreuses méthodes de synthèses ont été mis en place, pas toujours très au point vu la complexité des structures voulues. En comparaison avec des composés lamellaires, cela demande beaucoup d'efforts pour faire pousser des structures tubulaires et demande généralement l'utilisation de support qui rend d'autant plus compliqué le protocole de synthèse (MAYYA et al., 2001; WANG et al., 2007). La majorité des procédés sont améliorables en terme de rendement, de productivité, pureté, cristallinité, homogénéité.

##### **3.1.2. Facilité du protocole de synthèse des imogolites**

Les conditions de synthèse de l'imogolite décrites précédemment font de ces nanotubes des objets très prometteurs pour de futures applications. En effet, aucun support n'est nécessaire pour synthétiser ces tubes qui cristallisent par eux-mêmes à relativement basse température (95°C), en milieu aqueux et sans catalyseur. De plus, en jouant sur le degré de substitution du silicium par le germanium, on est capable de contrôler le diamètre des tubes. Le seul problème important pour un développement rapide de ces nanotubes demeure **la faible productivité**.

##### **3.1.3. Propriétés des imogolites et applications potentielles**

Des travaux ont été entrepris pour déterminer les propriétés physico-chimiques, électroniques, optiques, électriques ainsi que la stabilité de ces nanotubes dans le but de trouver des applications potentielles (GUIMARAES et al., 2007; MATSUMOTO et al., 2007). Plusieurs applications ont été envisagées pour ces nanotubes, ainsi une étude teste les propriétés catalytiques de ces imogolites (IMAMURA et al., 1993), une autre leur capacité à stocker des gaz (OHASHI et al., 2004).

Les imogolites sont également utilisées pour la synthèse de polymères nanocomposites (YAMAMOTO et al., 2007; YAMAMOTO et al., 2005; YAMAMOTO et al., 2004). Les nanocomposites inclus dans les polymères, sont utilisés pour leur diverses propriétés (thermique, mécanique, électrique...). L'avantage des imogolites par rapport aux nanotubes de carbone par exemple est son indice de réflectivité qui rend le polymère transparent. Pour cela une bonne dispersion des imogolites est nécessaire et rendue possible par une fonctionnalisation de la surface (YAMAMOTO et al., 2001).

### **3.2. Allophanes, propriétés et applications**

Concernant les allophanes, même si la structure demeure mal connue, elles ont fait l'objet d'un dépôt de brevet pour leur utilisation dans les processus d'impression jet d'encre, en effet les allophanes sont capable de protéger les encres contre l'ozone et empêchent la migration de l'encre provoquée par des humectants.

Deux autres études montrent l'intérêt de l'utilisation d'allophanes pour le traitement des eaux. Une première étude reporte l'utilisation d'allophanes pour traiter le phosphore dans les eaux usées (YUAN and WU, 2007), la seconde propose l'utilisation de sol riches en imogolites et allophanes comme adsorbant pour traiter une eau usée riche en Cr(VI) (BABEL and OPISO, 2007).

L'atout principal des allophanes est sa production. En plus de la facilité de la mise en œuvre du procédé de synthèse, les allophanes peuvent être synthétisées à partir de concentrations élevées.

Les allophanes et imogolites ont un avenir prometteur dans la recherche et le développement. L'étude de ces nanophases est donc d'autant plus intéressante. Une meilleure connaissance des mécanismes de formation des imogolites et allophanes permettrait d'optimiser leur synthèse, contrôler leur structure, leur composition chimique et ainsi leur réactivité. Un développement plus rapide serait alors envisageable pour ces nanoparticules.

## 4. REACTIVITE DES IMOGLITES ET ALLOPHANES

Du fait de leur grande surface spécifique ( $400\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et de la présence d'hydroxyles de surface (Al/Si-OH) les imogolites présentent des propriétés intéressantes de réactivité de surface et sont susceptibles de jouer un rôle crucial dans la distribution des cations métalliques dans les sols.

Plusieurs études en batch ont permis d'étudier la réactivité des aluminosilicates avec les métaux. Les premières études se sont focalisées sur la réactivité des imogolites et allophanes riches en Si avec le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et le cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) (CLARK and MCBRIDE, 1984; CLARK and MCBRIDE, 1985). Les résultats ont permis de mettre en évidence la chimie sorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sur les imogolites et allophanes. Un relargage de 1,6-1,9 protons par métal adsorbé a également été observé.

Les isothermes d'adsorption ci-dessus (Figure 11) montrent que, quantitativement, l'adsorption par l'imogolite (Syn Im) est moindre que par les allophanes riches en Si (SAx avec x représentant le rapport Al/Si dans la structure). Les auteurs expliquent cela par le fait qu'il y a probablement moins de sites disponibles pour la chimie-sorption sur la structure tubulaire de l'imogolite. De plus cette étude montre que l'impact du rapport Al/Si sur l'adsorption est faible. Les barres d'erreurs n'étant pas reportées, il est difficile de conclure sur ce point.

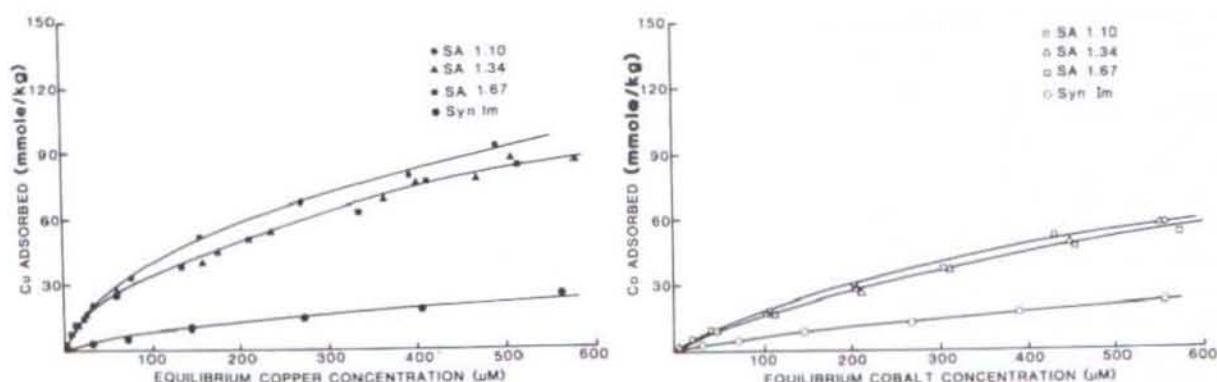


Figure 11. Isotherme d'adsorption du Cu (gauche) et du Co (droite) dans une solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à  $0,05\text{M}$  sur des imogolites (Syn Im) et allophanes synthétiques (SAx, x = rapports Al/Si dans la structure)

En se basant sur la quantité de sites Al-OH actifs de l'imogolite :  $100 \text{ mmol.kg}^{-1}$  (Clark and McBride, 1984) et en considérant un rayon externe de  $13\text{\AA}$  et 28 sites de sorption (Farmer and Fraser, 1978), les auteurs ont déterminé le nombre d'ions par tube et la distance entre deux ions : en considérant une adsorption de l'ordre de  $30 \text{ mmol.kg}^{-1}$  (figures ci-dessus), cela représente 8 cations par tube ou une distance moyenne de  $20\text{\AA}$  entre deux cations. De plus, l'adsorption de Cu sur les allophanes augmente avec le rapport Al/Si.

Une seconde étude plus récente a été réalisée par Denaix et al en 1999 toujours sur la réactivité d'allophanes riches en Si et des proto-imogolites. Trois métaux ont été étudiés : le cadmium, le cuivre et le plomb. Pour cela la mesure du point d'effet de sels nul en fonction du pH permet de mesurer une éventuelle modification de la charge de surface liée à l'adsorption d'espèce chargée (Figure 12). La mesure du point d'effet de sels nul (PZSE) se fait par une titration potentiométrique en présence et en absence des cations métalliques. La modification de l'allure des courbes de titration en présence de métaux démontre une sorption à la surface des proto-imogolites (millimolar precursor) et des allophanes riches en Si (allophane).

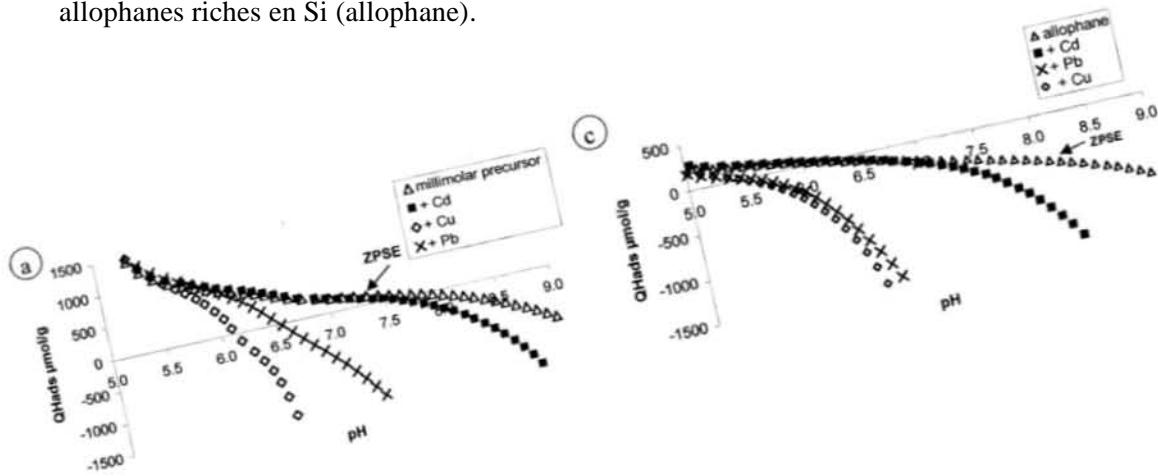


Figure 12. Surface excess of proton versus pH in  $\text{NaClO}_4$  medium in the presence of  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  and  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  at  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ . (a) Imogolite precursor (millimolar precursor), (c) Allophane.

En comparant les courbes de titration du précurseur seul avec celles du cadmium, on peut en conclure que l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  est non spécifique et de type électrostatique. En effet, l'adsorption débute quand la charge globale de l'imogolite est négative. Concernant le cuivre et le plomb, l'adsorption débute pour une charge globale positive, c'est une adsorption spécifique. La sorption du cuivre et du plomb peut être considérée comme une chimie sorption. D'après la position des courbes, un ordre de réactivité des métaux a pu être déterminé :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} >> \text{Cd}^{2+}$ . La chimie sorption du cuivre observé par Clark and McBride est ainsi confirmée par cette étude.

La réactivité des allophanes vis à vis du zinc a également été testée sur 2 types d'allophane, un riche en Al et l'autre riche en Si (GHONEIM et al., 2001). L'adsorption de zinc est plus importante sur les allophanes riches en silicium. L'adsorption est décrite comme spécifique et est accompagnée d'un relargage de protons

Les études de réactivité des aluminosilicates avec les métaux, présentées ci-dessus, ont été réalisées en laboratoire sur des aluminosilicates naturels ou synthétiques sur lesquels des adsorptions de métaux ont été réalisées. Aucune étude n'a mis en avant l'interaction imogolites/allophanes-métaux dans un

sol. De nombreux paramètres peuvent intervenir qui expliqueraient pourquoi la réactivité des imogolites et allophanes serait différente dans les sols : plusieurs phases sont en compétition pour la fixation des métaux, de plus les cinétiques de sorption sont complètement différentes. Il est donc important de valider les résultats obtenus en laboratoire par des observations in-situ, dans le sol.

## 5. OBJECTIFS DE LA THESE

### *Caractérisation structurale des allophanes.*

Notre étude s'est focalisée principalement sur la détermination de la structure d'allophanes synthétiques. Des imogolites et allophanes, ces derniers sont les composés les plus abondants dans les sols et dont la structure est la moins connue. Le protocole de L. Denaix a été retenu pour les possibilités qu'il propose à savoir de synthétiser sélectivement des allophanes riches en Al ou des allophanes riches en Si à partir de concentrations décimolaires. Afin de faciliter la caractérisation des allophanes, des composés analogues ont été synthétisés en substituant la totalité du Si par du Ge (Chapitre 3). Les composés riches en Al et riches en Si seront sélectivement synthétisés en faisant varier le rapport d'hydrolyse. Une caractérisation multi-échelles des aluminogermanates a été entreprise. Les résultats obtenus sur les aluminogermanates seront confrontés à la structure d'allophanes synthétiques (Al/Si) et naturels (Chapitre 4).

### *Etude des mécanismes de croissance des allophanes et des aluminogermanates.*

Deux points motivent cet objectif :

- La détermination de la structure finale des allophanes synthétiques n'est pas suffisante pour comprendre la structure des aluminosilicates naturels. La cinétique de croissance dans les conditions naturelles étant très lente et due à la présence de nombreuses phases pouvant inhiber la croissance des aluminosilicates, on peut penser que très peu d'aluminosilicates se trouvent sous une forme bien structurée comme on peut l'observer sur des composés synthétiques. En revanche, il est probable qu'une majorité des aluminosilicates observés dans les sols correspondent à des stades très peu avancés de la croissance. La détermination des mécanismes de croissance de ces particules est donc primordiale pour comprendre la structure des aluminosilicates naturels.

- Les imogolites et allophanes présentent des propriétés attrayantes pour des domaines multiples et variés. L'étude de leur formation est donc d'autant plus intéressante. Une meilleure compréhension des mécanismes de croissance permettrait, dans un avenir proche, de modifier la composition chimique, contrôler la structure et ainsi modifier la réactivité de ces nanoparticules pour des applications bien précises.

Pour cela, une étude approfondie des précurseurs obtenus pour des concentrations décimolaires a été réalisée. Cette étude a été menée sur les aluminogermanates (Chapitre 3). Ces composés, ayant un contraste électronique plus important que les aluminosilicates, permettent l'utilisation de techniques adaptées pour le suivi de la forme des objets synthétisés pendant la phase de croissance (diffusion des rayons X aux petits angles). Ces résultats seront confrontés au système Al/Si (Chapitre 4).

***Déterminer le rôle des imogolites et allophanes sur la dynamique du nickel dans un andosol de la Réunion.***

La finalité de notre étude est l'étude du rôle des aluminosilicates naturels sur le piégeage du Ni. Le Ni, très concentré dans les sols réunionnais, est le métal qui pose le plus de problèmes vis-à-vis du cadre juridique mis en place pour l'épandage des boues de station d'épuration sur les sols agricoles de la Réunion (Introduction).

En raison de la complexité du milieu naturel, l'étude de la réactivité des imogolites et allophanes avec le nickel se fera par une double approche : (i) En laboratoire, où la réactivité de composés analogues aux aluminosilicates (Ge-imogolites) avec les métaux sera étudiée.

(ii) Dans des sols riches en aluminosilicates structurés à courte distance. La spéciation du Ni sera déterminée *in situ* puis comparée aux résultats obtenus en laboratoire.

Le choix de travailler sur des aluminogermanates plutôt que sur des aluminosilicates, s'explique par le fait que le silicium et l'aluminium ont une configuration électronique proche. Il est donc difficile de différencier ces deux éléments (Al et Si) dans une sphère de coordination du métal par spectroscopie d'absorption des rayon X au seuil K du métal. En revanche, la substitution du Si par le Ge permet d'augmenter le contraste entre les deux éléments constitutifs de ces nanophases (Al et Ge) et ainsi distinguer plus facilement les sites de sorption. (Chapitre 5).

Ces objectifs se répartissent suivant trois chapitres :

Le chapitre 3 est relatif à la synthèse, la structure et les mécanismes de formation des aluminogermanates synthétisés à partir de concentrations décimolaires.

Le chapitre 4 aborde la synthèse, la structure des allophanes synthétiques (Al/Si) formés à partir de concentrations décimolaires, Ces résultats seront confrontés à la structure d'aluminosilicates naturels. Une discussion sur la structure des aluminosilicates structurés à courte distance (naturels et synthétiques) sera présentée à la fin du chapitre.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude du rôle des aluminosilicates naturels sur la dynamique du Ni.

Rapport Gratuit.Com

## 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abidin A., Matsue N., and Henmi T. (2006) Validity of Proposed Model for the Chemical Structure of Allophane with Nano-ball Morphology. *Clay Science* **12**, 267-269.
- Aomine S. and Miyauchi N. (1965) Imogolite of imogo-layers in Kyushu. *Soil Science and Plant Nutrition* **11**(5), 28-35.
- Babel S. and Opiso E. M. (2007) Removal of Cr from synthetic wastewater by sorption into volcanic ash soil. *International Journal of Environmental Science and Technology* **4**(1), 99-107.
- Barron P. F., Wilson M. A., Campbell A. S., and Frost R. L. (1982) Detection of Imogolite in Soils Using Solid-State Si-29 Nmr. *Nature* **299**(5884), 616-618.
- Brown G. (1955) Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals Bulletin* **2**, 294-302.
- Childs C. W., Hayashi N., and Newman R. H. (1999) Five-coordinate aluminum in allophane. *Clays and Clay Minerals* **47**(1), 64-69.
- Childs C. W., Parfitt R. L., and Newman R. H. (1990) Structural studies of silica srpings allophane. *Clay Minerals* **25**, 329-341.
- Clark C. J. and McBride M. B. (1984) Cation and Anion Retention by Natural and Synthetic Allophane and Imogolite. *Clays and Clay Minerals* **32**(4), 291-299.
- Clark C. J. and McBride M. B. (1985) Adsorption of Cu(II) by allophane as affected by phosphate. *Soil Science* **139**(5), 412-421.
- Cradwick P. D. G., Farmer V. C., Russel J. D., Masson C. R., Wada K., and Yoshinaga N. (1972) Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.* **240**, 187-189.
- Creton B., Bougeard D., Smirnov K. S., Guilment J., and Poncelet O. (2008) Structural model and computer Modeling study of allophane. *Journal of Physical Chemistry C* **112**(2), 358-364.
- Denaix L. (1993) Synthese et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imoglite et les allophanes., Universite de Paris VI.
- Denaix L., Lamy I., and Bottero J. Y. (1999) Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **158**(3), 315-325.

- Farmer V. C. and Fraser A. R. (1978) *Synthetic imogolite, a tubular hydroxylaluminium silicate*. M. M. Mortland and V.C. Farmer editors.
- Farmer V. C., Fraser A. R., and Tait J. M. (1977) Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 462-463.
- Ghoneim A. M., Matsue N., and Henmi T. (2001) Zinc adsorption on nano-ball allophanes with different Si/Al ratios. *Clay Science* **11**, 337-348.
- Goodman B. A., Russell J. D., Montez B., Eric O., and Kirkpatrick R. J. (1985) Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* **V12**(6), 342-346.
- Guimaraes L., Enyashin A. N., Frenzel J., Heine T., Duarte H., Ilio A., and Seifert G. (2007) Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS Nano* **1**(4), 362-368.
- Hiradate S. (2005) Structural changes of allophane during purification procedures as determined by solid-state Al-27 and Si-29 NMR. *Clays and Clay Minerals* **53**(6), 653-658.
- Hu J., Kannangara G. S. K., Wilson M. A., and Reddy N. (2004) The fused silicate route to protoimogolite and imogolite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **347**(1-3), 224-230.
- Ildefonse P., Kirkpatrick R. J., Montez B., Calas G., Flank A. M., and Lagarde P. (1994) 27Al MAS NMR and aluminium X-ray absorption near edge structure study of imogolite and allophanes. *Clays and Clay Minerals* **42**(3), 276-287.
- Imamura S., Hayashi Y., Kajiwara K., Hoshino H., and Kaito C. (1993) Imogolite : A possible new type of shape-selective catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*(32), 600-603.
- Kitagawa Y. (1971) The "unit particle" of allophane. *American Mineralogist* **56**, 465-475.
- Konduri S., Mukherjee S., and Nair S. (2007) Controlling Nanotube Dimensions: Correlation between Composition, Diameter, and Internal Energy of Single-Walled Mixed Oxide Nanotubes. *ACS Nano* **1**(5), 393-402.
- Lijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56-58.
- Lindner G. G., Nakazawa H., and Hayashi S. (1998) Hollow nanospheres, allophanes 'All-organic' synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* **21**, 381-386.
- Liz Marzan L. and Philipse A. P. (1994) Synthesis of platinum nanoparticles in aqueous host dispersions of inorganic (imogolite) rods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **90**, 95-109.

- MacKenzie K. J. D., Bowden M. E., and Meinhold R. H. (1991) The structure and thermal transformations of allophanes studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high resolution solid-state NMR. *Clays and Clay Minerals* **39**(4), 337-346.
- Martin F., Ildefonse P., Hazemann J. L., Petit S., Grauby O., and Decarreau A. (1996) Random distribution of Ge and Si in synthetic talc: An EXAFS and FTIR study. *European Journal of Mineralogy* **8**(2), 289-299.
- Matsumoto M., Koibuchi S., and Hayashi N. (2007) Electric birefringence and streaming-electric birefringence of synthesized imogolite: The anisotropy of electric polarizability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **56**, 107-113.
- Mayya K. S., Gittins D. I., Dibaj A. M., and Caruso F. (2001) Nanotubes Prepared by Templating Sacrificial Nickel Nanorods. *Nano Letters*. **1**(12), 727-730.
- Miyauchi N. and Aomine S. (1966) Mineralogy of gel-like substance in the pumice bed in kanuma and kitakami districts. *Soil Science and Plant Nutrition* **12**(5), 19-22.
- Montarges-Pelletier E., Bogenez S., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Ghanbaja J., Lartiges B., and Michot L. (2005) Synthetic allophane-like particles: textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **255**(1-3), 1.
- Mukherjee S., Bartlow V. M., and Nair S. (2005) Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions. *Chem. Mater.* **17**, 4900-4909.
- Mukherjee S., Kim K., and Nair S. (2007) Short, Highly Ordered, Single-Walled Mixed-Oxide Nanotubes Assemble from Amorphous Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(21), 6820-6826.
- Nakanishi R., Wada S. I., Suzuki M., and Maeda M. (2007) Heat-induced gelation of hydroxy-aluminosilicate synthesized by instantaneous mixing of sodium silicate and aluminum chloride. *Journal Of The Faculty Of Agriculture Kyushu University* **52**(1), 147-151.
- Ohashi F., Tomura S., Akaku K., Hayashi S., and S.-I. W. (2004) Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage. *Journal of materials science*(39), 1799-1801.
- Ohashi F., Wada S. I., Suzuki M., Maeda M., and Tomura S. (2002) Synthetic allophane from high-concentration solutions: nanoengineering of the porous solid. *Clay Minerals* **37**, 451-456.

- Ookawa M., Hirao Y., Watanabe M., Maekawa T., Inukai K., Miyamoto S., and Yamaguchi T. (2006) Synthesis of aluminum germanate tubular material using germanium oxide as the source of germanium. *Clay Science* **13**, 69-73.
- Parfitt R. L. (1990) Allophane in New Zealand - A Review. *Australian Journal of Soil Research* **28**, 343-360.
- Qi X., Yoon H., Lee S.-H., Yoon J., and Kim S.-J. (2008) Surface-modified imogolite by 3-APS-OsO<sub>4</sub> complex: Synthesis, characterization and its application in the dihydroxylation of olefins *Journal of Industrial and Engineering chemistry* **14**(1), 136-141.
- Remskar M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials* **16**(17), 1497-1504.
- Ross C. S. and Kerr P. F. (1934) Halloysite and Allophane. *U.S. Geological Survey Professional Paper* **185-G**, 135-148.
- Russel J. D., McHardy W. J., and Fraser A. R. (1969) Imogolite : a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **8**, 87-99.
- Smith G. S. and Isaacs P. B. (1964) The Crystal Structure of Quartz-like GeO<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica* **17**, 842-856.
- Tenne R., Margulis L., Genut M., and Hodes G. (1992) Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide. *Nature* **360**, 444-446.
- Wada K. (1966) Deuterium exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* **12**(5), 8-14.
- Wada K. (1989) *Allophane and Imogolite*. Minerals in Soil Environnements.
- Wada K. and Yoshinaga N. (1969) The structure of imogolite. *The american mineralogist* **54**, 50-71.
- Wada K., Yoshinaga N., Yotsumoto H., Ibe K., and Aida S. (1970) High resolution micrographs of imogolite. *Clay Minerals* **8**, 487-489.
- Wada S.-I. and Wada K. (1982) Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **30**(2), 123-128.
- Wada S. I., Eto A., and Wada K. (1979) Synthetic allophane and imogolite. *Journal of Soil Science* **30**, 347-355.
- Wang C. C., Kei C. C., Yu Y. W., and Perng T. P. (2007) Organic Nanowire-Templated Fabrication of Alumina Nanotubes by Atomic Layer Deposition. *Nano Lett.*
- Yamamoto K., Otsuka H., and Takahara A. (2007) Preparation of Novel Polymer Hybrids from Imogolite Nanofiber. *Polymer Journal* **39**(1), 1-15.

- Yamamoto K., Otsuka H., Wada S.-I., Sohn D., and Takahara A. (2005) Preparation and properties of [poly(methyl methacrylate)/imogolite] hybrid via surface modification using phosphoric acid ester. *Polymer* **46**, 12386-12392.
- Yamamoto K., Otsuka H., Wada S.-I., and Takahara A. (2001) Surface Modification of Aluminosilicate Nanofiber "Imogolite" *Chemistry Letters* **11**, 1162-1163.
- Yamamoto K., Otsuka H., Wada S.-I., and Takahara A. (2004) Preparation of Polymer Nanohybrid via in situ Synthesis of Inorganic Nanofiber in Polymer Solution. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **29**(1), 149-152.
- Yoshinaga N. and Aomine S. (1962a) Allophane in some Ando soils. *soil Sci. Plant Nutr.* **8**(2), 6-13.
- Yoshinaga N. and Aomine S. (1962b) Imogolite in some Ando soils. *soil Sci. Plant Nutr.* **8**(3), 22-29.
- Yoshinaga N., Yotsumoto H., and Ibe K. (1968) An electron microscopic study of soil allophane with an ordered structure. *The American Mineralogist* **53**, 319-323.
- Yuan G. and Wu L. (2007) Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and wastewater. *Science and Technology of Advanced Materials* **8**, 60-62.

## **CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES**



## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>51</b>
<b>1. MATERIAUX ETUDES.....</b>	<b>51</b>
1.1. Système synthétique .....	51
1.1.1. Synthèse des aluminosilicates / aluminogermanates .....	51
<i>1.1.1.1. Synthèse d'aluminogermanates analogues aux allophanes .....</i>	<i>52</i>
<i>1.1.1.2. Caractérisation des mécanismes de croissance des aluminogermanates .....</i>	<i>53</i>
1.1.2. Composés de références .....	54
<i>1.1.2.1. Synthèse .....</i>	<i>54</i>
1.1.3. Isothermes d'adsorption d'éléments traces métalliques.....	54
<i>1.1.3.1. Choix du métal .....</i>	<i>54</i>
<i>1.1.3.2. Isotherme d'adsorption.....</i>	<i>55</i>
1.2. Système naturel .....	56
1.2.1. Sites de prélèvements.....	56
<i>1.2.1.1. Site n° 1 pour l'étude de la structure des aluminosilicates .....</i>	<i>56</i>
<i>1.2.1.2. Site n° 2 pour l'étude de la spéciation du Ni.....</i>	<i>56</i>
1.2.2. Extraction des aluminosilicates.....	56
1.2.3. Etude de la spéciation des ETM "in situ" .....	57
<b>2. METHODES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>58</b>
2.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	58
2.2. Diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX).....	59
2.3. Diffraction de Rayons X (DRX).....	60
2.4. Spectroscopie Infrarouge (FTIR) .....	61
2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	61
2.5.1. Le silicium .....	62
2.5.2. L'Aluminium .....	63
2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).....	63
2.6.1. Principe .....	63
2.6.2. Formalisme EXAFS.....	65
2.6.3. Analyse des données XAS.....	66
2.6.4. Mise en œuvre expérimentale.....	68

2.6.4.1. <i>Le rayonnement synchrotron</i> .....	68
2.6.4.2. <i>Les lignes de lumière</i> .....	68
2.7. Analyse chimique en solution (ICP-AES) .....	69
<b>3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>70</b>

## CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES

### 1. MATERIAUX ETUDES

Deux systèmes ont fait l'objet de notre étude : (i) un système synthétique relatif à tout ce qui est lié à la caractérisation de la structure et des mécanismes de croissance ainsi que la réactivité de composés analogues aux aluminosilicates. (ii) Le système naturel qui concerne la caractérisation de la structure et de la réactivité des aluminosilicates naturels.

#### 1.1. Système synthétique

##### 1.1.1. Synthèse des aluminosilicates / aluminogermanates

Le choix du protocole de synthèse s'est porté sur celui proposé par L. Denaix (Chapitre 1). En plus de la simplicité de ce protocole, l'avantage majeur réside dans le fait qu'en modifiant uniquement la concentration initiale des réactifs, la synthèse d'imogolites (concentrations initiales en réactifs millimolaires) ou d'allophanes (concentrations initiales en réactifs décimolaires) semble favorisée. Ce protocole a été adapté pour la synthèse des aluminogermanates.

Notre étude s'est principalement focalisée sur les conditions de synthèses favorables aux allophanes (composé le plus répandu et dont la structure est la moins connue) c'est à dire, d'après le protocole mis en place par L.Denaix (DENAIX, 1993), à partir de **concentrations décimolaires**. L'étude bibliographique sur les allophanes nous a permis de nous rendre compte de la difficulté de caractériser les allophanes. Pour faciliter la caractérisation, des composés pour lesquels le Si a été substitué par du Ge ont été synthétisées, formant ainsi des aluminogermanates.

Le protocole de synthèse est le suivant :

Une solution de perchlorate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ) est préparée ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à laquelle est ajoutée du silicate d'éthyle (TEOS) (ou germanate d'éthyle (GEOS)) afin d'obtenir un rapport Al/Si et/ou Ge = 2. L'hydrolyse est effectuée par un ajout de soude ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec un débit constant de  $1.5 \text{ mL.min}^{-1}$ . Une étape de repos de 12h permet une stabilisation de la suspension, les précurseurs sont ainsi obtenus. La cinétique de croissance étant très lente, la solution de précurseurs est chauffée dans une étuve à  $95^\circ\text{C}$  pendant 5 jours dans des bouteilles en Téflon. Pour éliminer les sels résiduels ainsi que les réactifs qui n'auraient pas réagi, les solutions sont dialysées dans des boudins (1000 Da). Sauf

pour les analyses de diffusion aux petits angles des rayons X pour lesquelles la mesure s'effectue en solution, les échantillons sont congelés puis lyophilisés.

A présent, lorsque nous faisons référence à une synthèse réalisée à partir d'une concentration X ( $X = \text{millimolaire, décimolaire}$ ) cela correspond à la concentration initiale en Al.

La suite a pour but de répertorier les différentes synthèses effectuées. Chaque synthèse a pour but d'étudier l'effet d'un paramètre sur la structure des produits obtenus.

#### **1.1.1.1. Synthèse d'aluminogermanates analogues aux allophanes**

- ① **La substitution du silicium par le germanium.** Dans un premier temps, l'objectif est de synthétiser des composés analogues aux allophanes riches en Al, ( $n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}} = 2$ ,  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Figure 1/①). Pour cela, le Si a été substitué, de manière progressive, par du Ge. Différents taux de substitution ont été testés :  $\text{Ge}/(\text{Ge+Si}) = 0 - 0,05 - 0,2 - 0,5$  et 1.

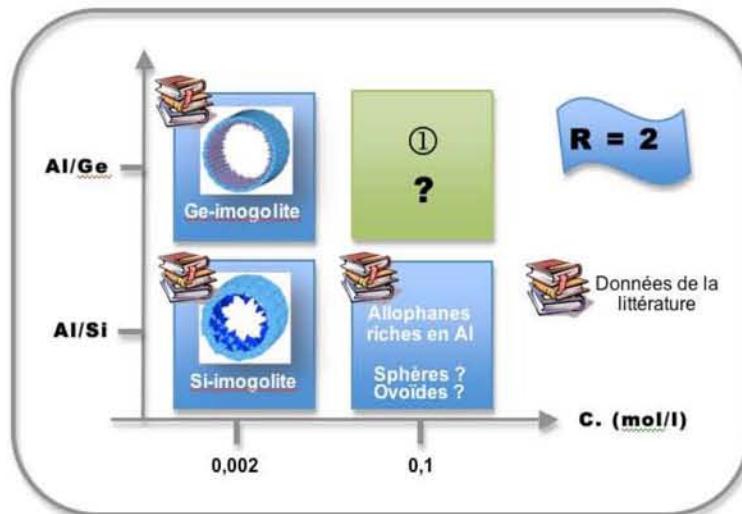


Figure 1. Etude de la substitution du Si par du Ge pour des concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse ( $R = n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}}$ ) de 2.

- ② **Le rapport d'hydrolyse** ( $R = n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}}$ ). Ce rapport correspond à la quantité de soude ajoutée par rapport à la quantité d'aluminium initialement présent en solution ( $R = n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}}$ ). Le deuxième objectif est l'étude de l'impact du rapport d'hydrolyse sur la structure des produits finaux. Plusieurs rapports d'hydrolyse ont été étudiés ( $R = 0,5 - 1 - 1,5 - 1,75 - 2 - 2,5 - 2,75$  et 3) pour des concentrations décimolaires (Figure 2/②).

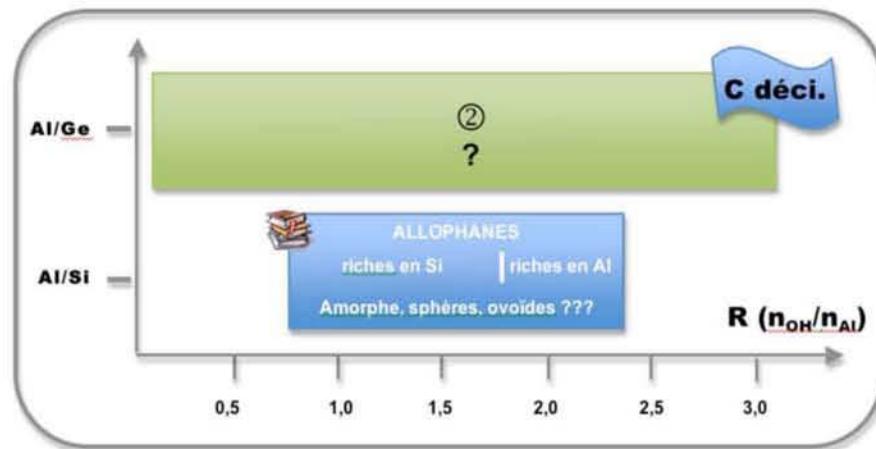


Figure 2. Etude de l'effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates pour des concentrations décimolaires.

### 1.1.1.2. Caractérisation des mécanismes de croissance des aluminogermanates

- ③ Pour l'étude des mécanismes de croissance des aluminogermanates synthétisés pour des concentrations décimolaires, un tiers de la solution a été prélevée après l'hydrolyse (à 0 jour) puis un tiers au bout de deux jours de croissance à 95°C (Figure 1/③). Les deux solutions ont été caractérisées. Le produit obtenu au bout de 5 jours de croissance correspond au produit synthétisé lors de la première expérience (Figure 3/① et Figure 1/①).

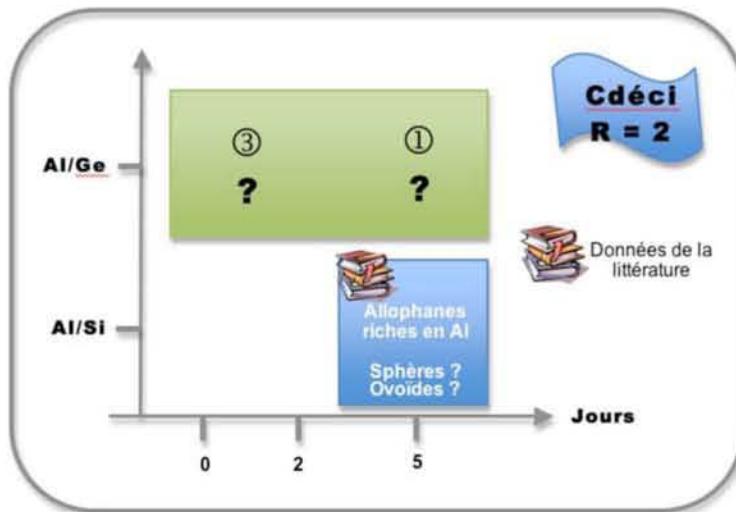


Figure 3 : Caractérisation des mécanismes de croissance des aluminogermanates pour des concentrations décimolaires et un rapport d'hydrolyse de 2.

Les produits obtenus à partir de ces 3 systèmes (①/②/③) seront la plupart du temps comparés à des composés de références obtenues à partir de concentrations millimolaires (imogolites) et décimolaires (allophanes). Ces produits de référence ont déjà fait l'objet d'études publiées (cf. Chapitre 1).

### **1.1.2. Composés de références**

#### ***1.1.2.1. Synthèse***

Quatre composés de références ont été synthétisés en suivant le protocole de L.Denaix (DENAIX, 1993). Les **Si-imogolites** ont été synthétisées en suivant à partir de concentrations **millimolaires**. Le même protocole a été suivi pour la synthèse des **Ge-imogolites**. Des **allophanes** ont été synthétisées à partir de concentrations **décimolaires** et pour 2 rapports ( $n_{OH}/n_{Al} = 1$  et 2). Les allophanes obtenues pour un **rappor d'hydrolyse de 2** sont considérées comme des **allophanes riches en Al** contrairement aux allophanes obtenues pour un **rappor d'hydrolyse de 1 (allophanes riches en Si)**. Un récapitulatif des synthèses des composés de référence est présenté dans le tableau suivant (Tableau 1).

*Tableau 1. Conditions de synthèse des composés de référence.*

Chimie	$C_{ini}$	$n_{OH}/n_{Al}$	Structure
Al/Si	0,1	2	allophanes riches en Al
		1	allophanes riches en Si
Al/Si	0,002	2	Si-imogolites
Al/Ge			Ge-imogolites

Nous appelons composés de référence les allophanes alors que leur structure n'est pas définie avec certitude. Cependant, les travaux de L.Denaix (1993, 1999) a permis de les caractériser en partie. Nous approfondirons cette caractérisation. Dans cet objectif, une alophane a également été synthétisée pour un rapport d'hydrolyse intermédiaire ( $n_{OH}/n_{Al} = 1,5$ ).

### **1.1.3. Isothermes d'adsorption d'éléments traces métalliques**

#### ***1.1.3.1. Choix du métal***

- Le nickel (Ni) a été sélectionné pour cette étude pour deux raisons principales :

- (i) Sa forte concentration dans les sols de la Réunion :  $206 \text{ mg.kg}^{-1}$  alors que la concentration moyenne du Ni dans les sols mondiaux est de  $22 \text{ mg.kg}^{-1}$ .
- (ii) Le Ni est le métal qui pose le plus de problèmes concernant la législation sur l'épandage de boues de station d'épuration sur les sols agricoles de la Réunion (cf. Introduction).

### ***1.1.3.2. Isotherme d'adsorption***

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans une suspension de  $\text{NaNO}_3$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  contenant  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de Ge-imogolites, avec des concentrations initiales en Ni variant de  $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution mère métallique ainsi que la suspension d'imogolite est au préalable ajustée à pH 6,5 pendant 24 heures. Une fois les deux solutions stabilisées, la solution métallique est ajoutée à la suspension de Ge-imogolites, la solution obtenue est alors agitée pendant 24 heures et le pH est maintenu constant par ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ,  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La concentration en métaux est déterminée dans le surnageant, après ultracentrifugation (50000 rpm), par ICP-AES ainsi que dans la solution initiale. La quantité de métal adsorbé est calculée par différence.

## 1.2. Système naturel

### 1.2.1. Sites de prélèvements

#### 1.2.1.1. Site n° 1 pour l'étude de la structure des aluminosilicates

Les aluminosilicates ont été extraits d'un podzol andique situé sur le côté ouest du piton des neiges, 1720 m au-dessus du niveau de la mer ( $55^{\circ}21.53'E$ ,  $21^{\circ}04.70'S$ ). Les aluminosilicates ont été prélevés dans l'horizon 4Bw (Figure 4).

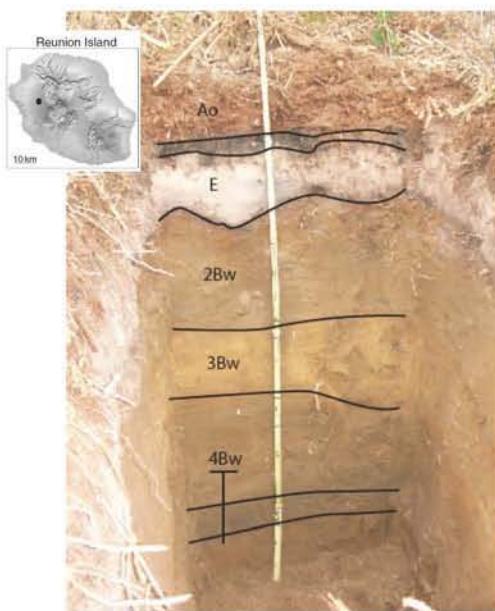


Figure 4. Localisation et profil du sol prélevé pour l'étude de la structure des aluminosilicates.

#### 1.2.1.2. Site n° 2 pour l'étude de la spéciation du Ni

Un second site d'étude a été sélectionné pour l'étude de la spéciation des ETM pour lequel la concentration en Ni est plus importante que pour le 1<sup>er</sup> site permettant ainsi une analyse en spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) in situ. Le sol choisi est un andosol silicique, localisé sur les pentes du Piton de la Fournaise ( $21^{\circ}09'S$ ;  $55^{\circ}46'E$ ), à 470 mètres au dessus du niveau marin.

### 1.2.2. Extraction des aluminosilicates

Les aluminosilicates prélevés sur le site n°1 ont été purifiés en utilisant le procédé mis en place par Kaiser et Guggenberger (2003) qui permet de détruire la matière organique sans altérer les aluminosilicates. L'échantillon de sol est traité à  $25^{\circ}C$  avec une solution de NaOCl (1M) ajustée préalablement à pH 8 avec un rapport sol/solution = 1/50. Ce pH a été déterminé pour éviter la destruction des aluminosilicates provoquée par un pH trop élevé. La solution est agitée pendant 6 heures puis centrifugée à 2000 g pendant 30 minutes. Enfin, le surnageant est éliminé. Cette opération

est répétée 3 fois. Après le dernier traitement, les culots sont rincés à l'eau milliQ pour éliminer les sels résiduels puis séchés à l'air libre. Ce traitement a permis l'élimination de 80% de la matière organique totale présente dans l'échantillon.

### **1.2.3. Etude de la spéciation des ETM "in situ"**

L'étude de la spéciation du Ni dans le système naturel n'a pas été réalisée sur un échantillon de sol brut mais sur une fraction densimétrique afin de séparer les phases potentiellement porteuses du Ni. Une séparation densimétrique a été préalablement effectuée par Doelsch et al (DOELSCH et al., 2006). La méthode de séparation par densimétrie consiste à fractionner un échantillon de sol de manière séquentielle selon la densité des particules qui le constituent. Les différentes fractions de sol sont séparées selon leur densité. Six fractions ont été récupérées :  $d < 1$  ;  $1 < d < 1,9$  ;  $1,9 < d < 2,3$  ;  $2,3 < d < 2,6$  ;  $2,6 < d < 2,9$  ;  $d > 2,9$ . Pour cela, le sol a été mis au contact d'une solution de polytungstate de sodium de plus en plus dense correspondant à chacune des fractions. Plus de détails sur le protocole d'extraction sont disponibles ailleurs (Basile-Doelsch et al., 2007).

## 2. METHODES DE CARACTERISATION

La faible cristallinité des particules, ainsi que la complexité de la structure, des allophanes notamment, ont nécessité une large gamme de moyens analytiques de l'échelle de la particule (Microscopie électronique à transmission, diffusion des rayons X) à l'échelle atomique (Résonance magnétique nucléaire, Spectroscopie d'absorption des Rayons X) (Figure 5). Les paragraphes suivants ont pour objet d'en présenter les différentes caractéristiques. Nous présenterons plus en détail le principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.

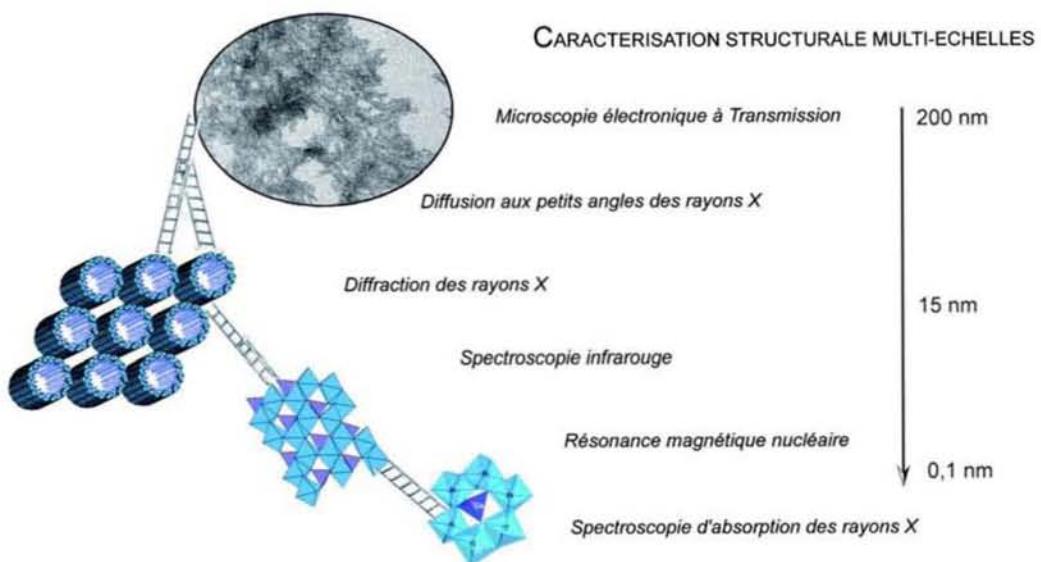


Figure 5. Bilan des techniques utilisées.

### 2.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Cette technique a été utilisée afin de déterminer la taille et la forme des nanoparticules synthétisées. Les images MET sont obtenues par observation des électrons transmis au travers d'un échantillon. Les appareils utilisés sont un TECNAI G20 et un JEOL JEM-3010. Le faisceau d'électron est fourni par une cathode LaB<sub>6</sub> soumise à un champ électrique intense puis accéléré et collimaté par des anodes. La différence de potentiel entre la cathode et la dernière anode définit la tension d'accélération des électrons (200 kV (TECNAI) ou 300 kV (JEOL) pour nos observations). Pour permettre la focalisation ainsi que les réglages de la taille du faisceau, ce dernier traverse une série de lentilles et de diaphragmes appelée système condenseur. La MET est adaptée à l'étude des nano-systèmes puisque la résolution spatiale est de 2 Å. Les échantillons ont été préparés par dépôt goutte sur des grilles à trous de Holley.

## 2.2. Diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX)

La diffusion aux petits angles des rayons X a permis d'étudier les mécanismes de formation des aluminogermanates (évolution de la taille et de la forme pendant la phase de croissance à 95°C). Une expérience de diffusion aux petits angles des rayons X consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon et à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Le signal récupéré permet de renseigner sur la taille et la forme des objets observés.

Les mesures ont été effectuées au CEA (Saclay) sur un banc de diffusion de laboratoire équipé d'une anode tournante d'une puissance de 3 kW (50 kV et 60 mA). Le faisceau issu de la source en cuivre est rendu monochromatique ( $\lambda = 0.1548 \text{ nm}$ ) à l'aide d'un miroir focalisant (XENOCS). Le faisceau est collimaté grâce à 2 séries de 4 fentes sous vide. Au niveau de l'échantillon, le faisceau a une taille de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  avec un flux  $N_0 = 10^7 \text{ photons/s}$ . Le faisceau transmis ( $N_0 T$ ) est mesuré à l'aide d'une chambre à ionisation placée après l'échantillon. Le nombre de photons diffusés DN est mesuré à l'aide d'un détecteur à gaz placé à 1180 mm de l'échantillon. La taille des pixels est connue ce qui permet de calculer l'angle solide par pixel connaissant la distance échantillon détecteur. Cette configuration permet d'avoir une gamme de vecteur de diffusion  $q$  compris entre  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,015 \text{ \AA}^{-1}$ . Le vecteur de diffusion est défini comme  $q = k' - k$  ( $k'$  : vecteur du faisceau diffracté,  $k$  : vecteur du faisceau incident)(Figure 6). Son module est égal à  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident et  $2\theta$  l'angle de diffusion. L'image 2D de diffusion est accumulée pendant 1800 s à 3600s selon le pouvoir diffusant de l'échantillon. Un logiciel permet d'effectuer un regroupement radial de l'image afin d'obtenir une courbe du nombre de coups diffusés par unité de temps DN en fonction de l'angle. La distance échantillon détecteur est calibrée avant chaque série de mesure à l'aide d'une phase lamellaire de tétradécanol. La réponse de la chambre à ionisation est également calibrée grâce à deux étalons (l'eau et une place de 6mm de Lupolen) afin de faire en sorte que la valeur  $N_0 T$  obtenue grâce à la chambre à ionisation puisse être comparée à DN obtenu avec le détecteur à gaz .

Les courbes expérimentales sont donc représentées en intensité diffusée en unité absolue ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction du vecteur de diffusion ( $\text{nm}^{-1}$ ) (Figure 6).

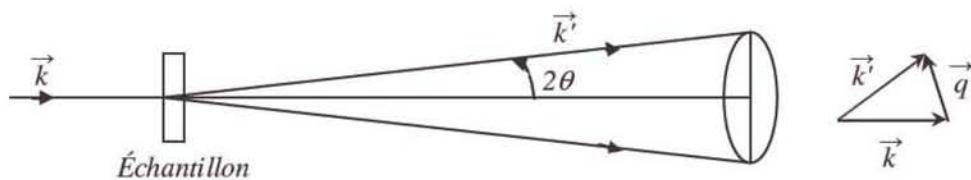


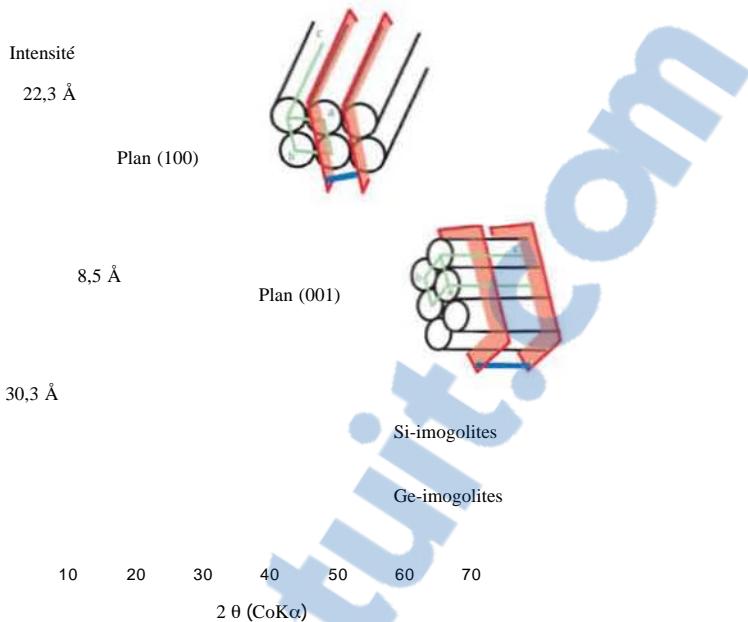
Figure 6. Représentation du vecteur de diffusion.

### 2.3. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre représente la technique traditionnelle et longuement éprouvée d'identification minéralogique. Elle a été une méthode essentielle pour la caractérisation des imogolites et des allophanes permettant une estimation rapide de la cristallinité des produits synthétisés.

Dans le cas d'une poudre à orientation supposée parfaitement statistique, il existe toujours une famille de plans (hkl) présentant au faisceau de rayons X une incidence  $\theta$  compatible avec la loi de Bragg :  $n\lambda = 2ds\sin\theta$ . L'observation de raies de Bragg correspondant à ces incidences permet donc, en se reportant à une banque de données minéralogiques, d'identifier précisément la nature des composés cristallisés constitutifs d'un échantillon. Dans le cas présent, la signature des imogolites et allophanes est plus liée à l'observation de certaines raies qu'à une comparaison dans une banque de données, ces minéraux cristallisés à courte distance étant peu ou pas représentés dans les banques minéralogiques.

Dans le cas de l'imogolite, un assemblage organisé des nanotubes entre l'apparition de pics de diffraction (plan (100)) due à l'agrégation organisée des tubes (On parle de sur structure) (Figure 6). Ce pic est directement lié au diamètre de celui-ci. Le phénomène est beaucoup moins marqué pour les Ge-imogolites que pour les Si-imogolites. Les tubes de Ge-imogolite étant plus courts, ils s'organisent plus difficilement et par conséquent, le pic caractéristique de la sur structure (plan (100)) est moins intense (Figure 6). De plus, le diamètre des Ge-imogolites étant proche de 3 nm, ce pic se situe à très bas angle ( $3-4^\circ$ ), à la limite des possibilités de la technique (à cet angle il y a une forte contribution du faisceau incident), contrairement à Si-imogolite pour lequel le diamètre est plus faible et donc diffracte pour un angle plus important. Un second pic est généralement décrit comme caractéristique de la structure de l'imogolite. Cette diffraction à  $8,5 \text{ \AA}$  correspond au motif de la couche de gibbsite selon l'axe c (plan (001)) (Figure 7).



*Figure 7. Exemple de diagrammes des rayons X d'imogolites (Si-imogolites et Ge-imogolites)*

Les mesures ont été effectuées au CEREGE avec un diffractomètre PANalytical X’Pert PRO  $\theta/\theta$  équipé d'une anti-cathode de cobalt ( $\lambda K\alpha = 1,79 \text{ \AA}$ ) à 40 kV et 40 mA. Les échantillons préalablement broyés dans un mortier en agate sont déposés sur une pastille en silicium (ces supports ne présentent pas de pics de diffraction dans le domaine angulaire considéré) et analysés dans entre 2 et 80°( $2\theta$ ) correspondant à un domaine de distance de 51.25 à 1.39 Å. L'acquisition d'un diagramme de diffraction de rayons X s'effectue sur environ 11h (0,05° par pas, temps de comptage 25s).

#### 2.4. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier Brucker (CEREGE) avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons (1 % en masse) sont mélangés avec du KBr. Ce mélange est transformé en fine pastille à l'aide d'une presse. Afin d'éliminer l'eau adsorbée, les pastilles sont placées dans une étuve à 110°C pendant 12 heures.

#### 2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette méthode exploite les propriétés magnétiques du spin nucléaire. La fréquence de résonance d'un spin est très sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré. La RMN a été utilisée afin de sonder l'environnement des atomes d'Al et du Si des composés synthétisés. En particulier, la RMN nous a permis d'étudier l'évolution de la structure à l'échelle locale des allophanes pendant la phase de croissance.

Les analyses ont été réalisées en RMN du solide. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (champ magnétique de 9,4 T) au spectropôle de l'université d'Aix-Marseille. Les mesures ont été effectuées à la fréquence de résonance de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$  (104,3 et 79,5 MHz respectivement). Les spectres RMN de l'Al ont été enregistrés à l'aide d'une sonde Bruker 2,5 mm. Environ 12 mg d'échantillon est placé dans un rotor en dioxyde de zirconium de 2,5 mm de diamètre. La rotation à l'angle magique s'effectue à une fréquence de 20 kHz. Le signal est enregistré suite à une impulsion radiofréquence de  $1\mu\text{s}$  et le nombre d'acquisitions effectuées est de 528. Le délai d'attente entre chaque acquisition est de 2 s et le temps d'acquisition est de 20 ms. La référence du déplacement chimique utilisé est une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dont la résonance a été fixé à 0 ppm. Les spectres RMN du Si ont été enregistrés de la même manière à l'aide d'une sonde 4 mm. La rotation à l'angle magique s'effectue à une fréquence de 7 kHz. Le temps d'impulsion est de  $3.5\mu\text{s}$  et le délai d'attente de 20 s.

Chaque raie d'un spectre de RMN est caractérisée par trois paramètres :

- son déplacement chimique (défini par sa position)
- son intensité (définie par sa surface)
- sa largeur (prise à mi-hauteur)

Ces paramètres sont directement reliés à la structure et à la composition chimique de l'échantillon étudié. Voici quelques spécificités RMN des noyaux étudiés, le silicium et l'aluminium.

### 2.5.1. Le silicium

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  se caractérise par la séparation des diverses contributions dues aux différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicium, qui peuvent alors être quantifiées. Les unités silicatées sont représentées par le symbole  $Q_n$ , où  $Q$  représente un atome de silicium et  $n$  son degré de connectivité, c'est-à-dire le nombre d'autres unités  $Q$  liées au tétraèdre  $\text{SiO}_4$  considéré. Ainsi,  $Q_0$  représente l'anion orthosilicate monomère,  $Q_1$  un tétraèdre en extrémité de chaînes,  $Q_2$  un groupement interne à une chaîne ou à un cycle, etc. (Figure 8).

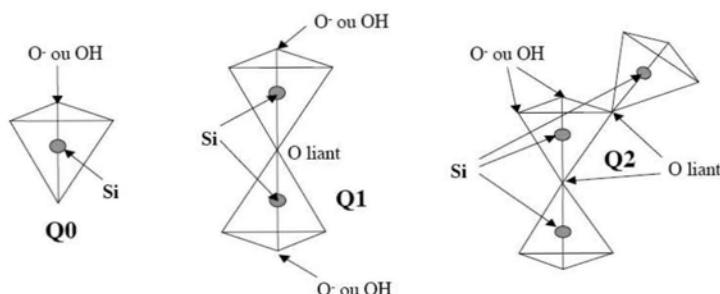


Figure 8. Illustration des degrés de connectivité des tétraèdres de silicium avec leur nomenclature en RMN du silicium.

La gamme de déplacement chimique des silicates en phase solide se situe entre -60 et -120 ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence. A chaque type de tétraèdre de silicium, caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacement chimique bien définie. (MACIEL and SINDORF, 1980). Cependant, le déplacement chimique du  $^{29}\text{Si}$  dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants (Si-O-Si, Si-O-Al...), le nombre de coordination, ou la géométrie du silicate ce qui rend difficile l'indexation de certains déplacements chimiques.

### **2.5.2. L'Aluminium**

Müller et al. (MULLER et al., 1981) ont montré que le déplacement chimique est associé à l'état de coordination de l'aluminium. L'observation de résonance dans l'intervalle 55 à 80 ppm correspond à une coordinence tétraédrique de l'aluminium, alors qu'une coordinence octaédrique est associée à une raie située dans la région -10 à 20 ppm. En environnement octaédrique, plus l'Al est polymérisé, plus le déplacement chimique est élevé (KIRKPATRICK et al., 1985).

## **2.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)**

Cette technique permet de déterminer la spéciation d'un élément (germanium, nickel et zinc) présent dans nos échantillons solides. C'est une sonde chimique locale qui renseigne sur l'environnement atomique de l'élément cible (i.e. distances, natures et nombre des atomes voisins présents sur un rayon de 4-5 Å) et sur son degré d'oxydation (e.g. Koningsberger et al., 1988).

### **2.6.1. Principe**

La XAS correspond à l'excitation des électrons de niveau de cœur provoqué par l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  (avec  $h$  la constante de Plank et  $\nu$  la fréquence du photon). La méthode consiste à mesurer le coefficient d'absorption des rayons X ( $\mu$ ) d'un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement incident ( $E$ ). Cette absorbance est définie par la loi de Beer-Lambert  $\mu(E).x = \ln(I_0/I_t)$  (Équation 1) à partir des intensités des faisceaux incidents ( $I_0$ ) et transmis ( $I_t$ ) et de l'épaisseur de l'échantillon ( $x$ ) :

$$\mu(E).x = \ln(I_0/I_t) \quad (\text{Équation 1})$$

Pour des systèmes où l'élément excité est majoritaire, le mode de détection utilisé est la transmission. Le coefficient d'absorption total de l'échantillon se calcule à l'aide de l'équation précédente. En revanche pour des systèmes où l'élément excité est minoritaire, le mode de détection utilisé est la

fluorescence X, l'intensité d'un pic de référence étant directement proportionnelle à l'absorption de l'élément sélectionné au seuil considéré. Le coefficient d'absorption de cet élément est alors calculé par l'équation suivante.

$$\mu(E) = \ln(I_f / I_0) \text{ avec } I_f \text{ l'intensité de fluorescence} \quad (\text{Équation 2})$$

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures sur le spectre d'absorption des rayons X. La Figure 9 représente un spectre d'absorption enregistré au seuil K du germanium et les différents processus mis en jeu. Un spectre d'absorption est généralement décrit en trois parties :

**La région du préseuil.** Dans cette zone, l'énergie du photon incident ( $E$ ) est nettement inférieure à l'énergie d'ionisation ( $E_0$ , niveau de Fermi) et ne permet pas l'excitation des électrons de l'élément étudié. En transmission, le coefficient d'absorption provient des autres éléments de l'échantillon et décroît de façon monotone. En fluorescence, le coefficient d'absorption de l'élément au seuil considéré est proche de 0. Cette région, notée  $\mu_0(E)$ , correspond au fond continu et est considérée comme la ligne de base.

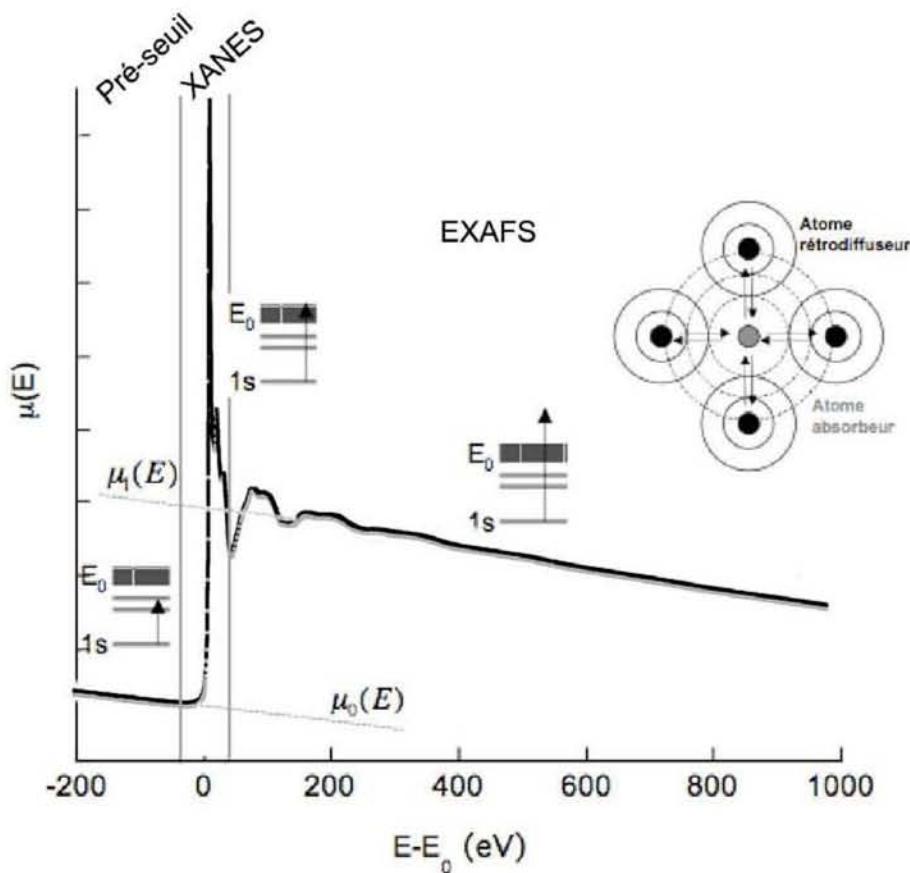


Figure 9. Spectre XAS de Ge-imogolite enregistré au seuil K du Ge.

**La région du seuil ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).** Cette zone s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil et renseigne sur le degré d'oxydation et la symétrie de l'atome cible. Pour  $E$  inférieur mais proche de  $E_0$ , l'électron passe de son état fondamental à un état électronique excité juste en dessous de l'énergie de Fermi. Cette énergie peut être suffisante pour qu'un électron transite vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis. Ce phénomène peut se traduire par l'apparition d'un prépic avant le seuil. Pour  $E_0 < E < E_0 + 50\text{eV}$ , l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen (distance parcourue sans perte d'énergie) très grand. Le photoélectron est alors impliqué dans de nombreux phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. Ces structures près du seuil renseignent sur la **coordinance** de l'atome cible. Enfin la position du seuil peut être reliée au **degré d'oxydation** de l'atome absorbeur.

**La région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).** Dans cette zone  $E_0 + 50\text{eV} < E < E_0 + 1000\text{eV}$  et l'électron de cœur est éjecté vers les états du continuum. L'énergie cinétique étant importante et le libre parcours moyen plus faible, le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. Le spectre d'absorption présente deux composantes : une fonction lentement décroissante notée  $\mu_l(E)$  et une fonction oscillante autour de  $\mu_l(E)$ . L'onde qui est associée à ces photoélectrons va être rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central et interfère avec l'onde émergente. Cela donne lieu aux oscillations EXAFS dont l'étude permet de caractériser la **nature** et le **nombre** des voisins de l'atome cible, les **distances absorbeur-voisins** et le **désordre structural** au sein d'un échantillon.

### 2.6.2. Formalisme EXAFS

L'équation EXAFS dans le formalisme d'onde sphérique de diffusion simple (i.e. seuls les trajets aller-retour de l'électron de l'atome absorbeur vers chacun de ses voisins sont pris en compte) s'écrit :

$$\chi(k) = - \sum_{i=1}^N \frac{N_i S_0^2}{k R_i} |f_i(\theta, k, R_i)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin(2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k)) \quad (\text{Équation 3})$$

Avec:

$k$  : module du vecteur d'onde du photoélectron défini par  $k = \sqrt{(hv - E_0)2m_e/h^2}$  avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $hv$  l'énergie du photon incident et  $E_0$  l'énergie d'ionisation de l'élément absorbant.

$|f_i(\theta, k, R_i)|$  : fonction d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome  $i$  selon l'angle  $\theta$  par rapport à la direction de l'onde incidente.

$N_i$  : nombre de voisins de type  $i$ .

$R_i$  : distance atome absorbeur – atome voisin.

$\sigma_i$  : facteur Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distance) et de désordre dynamique (agitation thermique).

$\lambda(k)$  : libre parcours moyen du photoélectron éjecté.

$S_0^2$  : terme lié aux effets multi-électroniques.

$\delta_c(k)$  : fonction de déphasage induite par la traversée du potentiel de l'atome central.

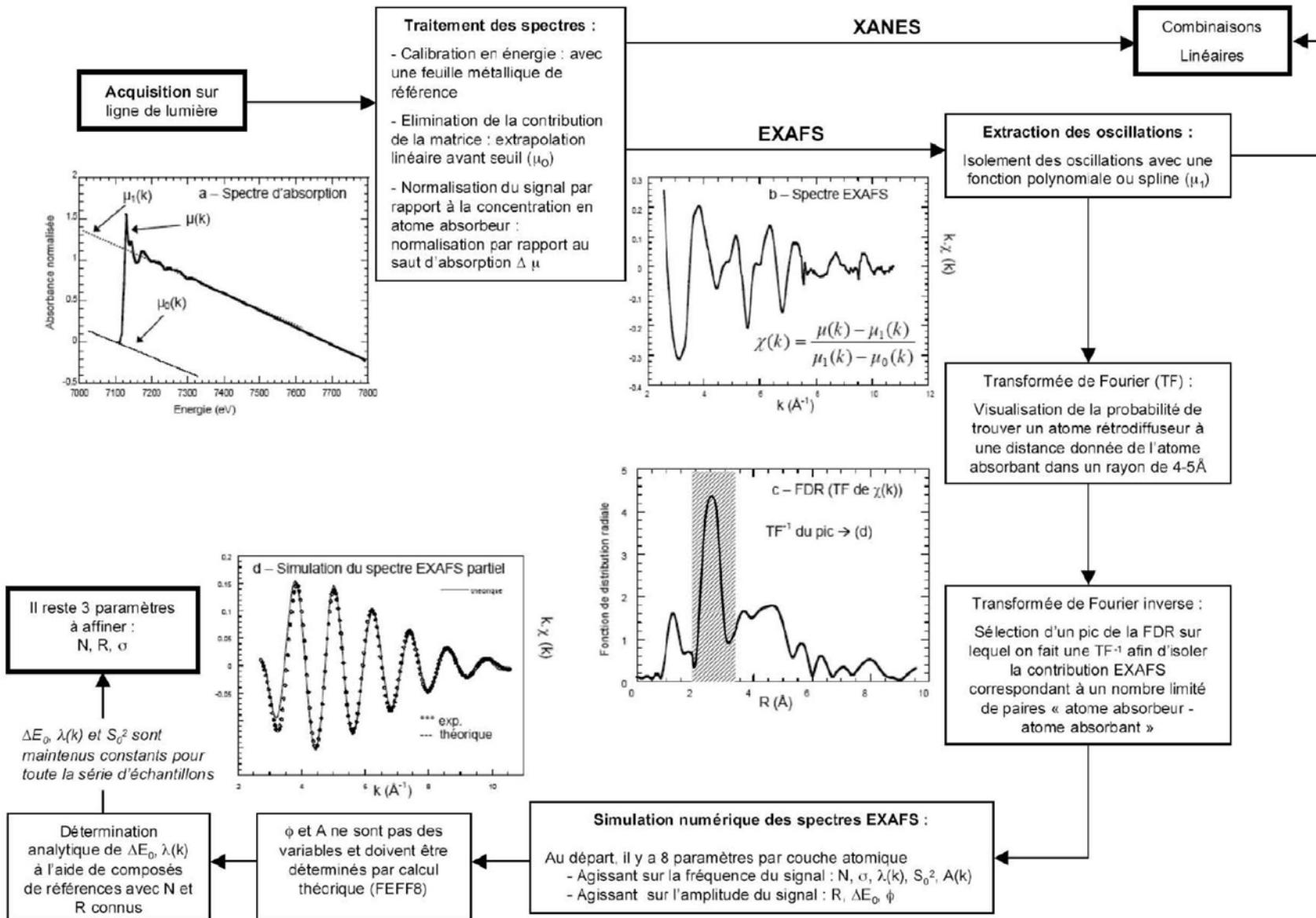
$\phi_i(k)$  : fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur.

Dans cette équation, la fonction sinus traduit l'interférence entre l'onde incidente et l'onde rétrodiffusée. Chaque paire atomique (ou chemin de diffusion simple) engendrant une sinusoïde intervient dans l'équation par l'intermédiaire du signe somme. La fréquence des oscillations dépend de la distance interatomique et de la nature des voisins. L'amplitude des oscillations est liée au nombre de voisins, à leur distance et à leur nature et à la densité électronique de l'élément rétrodiffuseur. Plus la densité électronique sera forte, plus son amplitude de rétrodiffusion sera grande.

### **2.6.3. Analyse des données XAS**

L'enregistrement d'un signal en absorption des rayons X ne donne pas directement accès aux spectres XANES et EXAFS. Une étape préliminaire de normalisation (pour le XANES) et également d'extraction (pour l'EXAFS) est nécessaire. Ce traitement ainsi que l'affinement des spectres EXAFS a été réalisé à l'aide des logiciels « EXAFS pour le mac » de Michalowicz (MICHALOWICZ, 1997) et IFEFFIT de Newville (ANKUDINOV et al., 2002; NEWVILLE, 2001). La figure suivante (Figure 10) présente l'organigramme de la procédure de traitement et d'affinement des spectres XAS.

Figure 10. Organigramme de la procédure d'affinement d'un spectre XAS, d'après Auffan, 2007.



## 2.6.4. Mise en œuvre expérimentale

### 2.6.4.1. Le rayonnement synchrotron

La mesure du coefficient d'absorption est le plus souvent réalisée avec un rayonnement synchrotron car elle nécessite un flux de photon incident important, dont l'énergie peut varier de manière continue sur un large domaine énergétique. Le rayonnement synchrotron est la radiation électromagnétique émise par des électrons circulants à des vitesses quasi-relativistes (1 à 6 GeV). Les électrons circulent dans un anneau de stockage. Un rayonnement X très brillant est émis lorsque ces particules sont déviées sous l'influence d'un champ magnétique. Les propriétés du rayonnement synchrotron dépendent principalement du courant et de l'énergie du faisceau d'électrons dans l'anneau de stockage ainsi que des dispositifs d'insertion.

### 2.6.4.2. Les lignes de lumière

Une ligne de lumière dédiée à l'absorption X est principalement composée d'un monochromateur (sélectionnant une longueur d'onde dans le spectre continu du rayonnement synchrotron selon la loi de Bragg), de miroirs (rejetant les longueurs d'onde harmoniques), de fentes (limitant la taille du faisceau) et des détecteurs (mesurant les intensités  $I_0$ ,  $I_t$  et  $I_f$ ) (Figure 11).

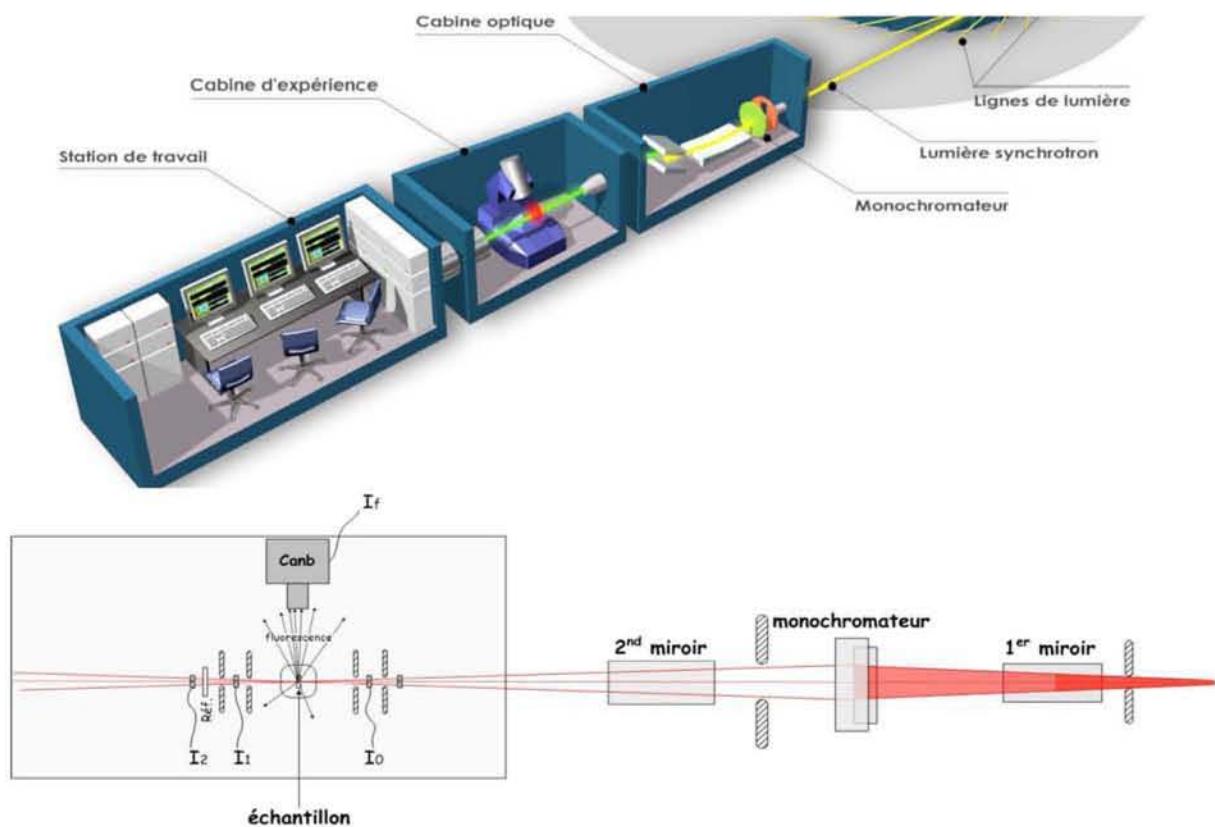


Figure 11. Schéma simplifié d'une ligne de lumière dédiée à la XAS (ex: du montage de la ligne FAME de l'ESRF) ([www.esrf.fr](http://www.esrf.fr) et [www.synchrotron-soleil.fr](http://www.synchrotron-soleil.fr)).

Au cours de cette thèse, des spectres XAS ont été enregistrés à différents seuils d'absorption et sur différentes lignes de lumières, chacune ayant leur propre spécificité (Tableau 2).

*Tableau 2. Lignes de lumières utilisées et leur spécificité.*

Ligne de lumière	Synchrotron	Seuils d'absorption	Spécificité
FAME	ESRF, Grenoble France	K du Ni	échantillons dilués
XAFS 11.1	ELETTRA, Trieste, Italie	K du Ge	échantillons concentrés
X23A2	NSLS, Brookhaven, USA	K du Ge	échantillons concentrés

## **2.7. Analyse chimique en solution (ICP-AES)**

Les concentrations en Ni des surnageants récupérés après ultracentrifugation (50000 rpm) ont été mesurées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES, Jobin Yvon J38, CEREGE). La solution est nébulisée dans un plasma à 6000 °C. Les éléments ainsi ionisés émettent un rayonnement caractéristique dont on mesure l'intensité. Les concentrations sont déterminées par comparaison des intensités mesurées avec celles obtenues lors de l'établissement des courbes d'étalonnage. Des solutions standard ont été utilisées pour la droite de calibration. Pour chaque échantillon, cinq mesures ont été effectuées et chaque point a été doublé.

### 3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ankudinov A. L., Bouldin C. E., Rehr J. J., Sims J., and Hung H. (2002) Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Physical Review B* **65**(10).
- Denaix L. (1993) Synthese et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imoglite et les allophanes., Universite de Paris VI.
- Doelsch E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D., Hazemann J. L., SaintMacary H., and Bottero J. Y. (2006) New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science & Technology* **40**(24), 7602-7608.
- Kaiser K. and Guggenberger G. (2003) Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* **54**(2), 219-236.
- Kirkpatrick R. J., Smith K. A., Schramm S., Turner G., and Yang W.-H. J. (1985) Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Annual Reviews in Earth and Planetary Science* **13**, 29-47.
- Maciel G. E. and Sindorf D. W. (1980) Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **102**(25), 7606-7607.
- Michalowicz A. (1997) "EXAFS pour le MAC": A new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh. *Journal De Physique Iv* **7**(C2), 235-236.
- Muller D., Gessner W., Behrens H. J., and Scheler G. (1981) Determination of the Aluminum Coordination in Aluminum-Oxygen Compounds by Solid-State High-Resolution Al-27 Nmr. *Chemical Physics Letters* **79**(1), 59-62.
- Newville M. (2001) EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, 96-100.

**CHAPITRE 3. SYNTHESE D'ALUMINOGERMANATES A  
PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES :  
CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ET DES  
MECANISMES DE CROISSANCE**



## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 3. SYNTHESE D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES : CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ET DES MECANISMES DE CROISSANCE .....</b>	<b>75</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>75</b>
1.1. Rappels bibliographiques. Allophanes : sphères, ovoïdes, tubes courts ?.....	75
1.2. Objectifs du chapitre.....	76
<b>2. SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET PLUS.....</b>	<b>77</b>
2.1. Synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires .....	77
2.1.1. Résumé étendu de l'article .....	77
2.1.2. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube.....	78
2.1.3. Bilan de l'article .....	82
2.2. La concentration est-elle un paramètre limitant pour la synthèse de Ge-imogolite ? ...	82
2.3. Effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates ? .....	84
2.3.1. Résumé étendu de l'article .....	85
2.3.2. Hydrolysis impact on Ge-imogolite nanotubes synthesis.....	86
2.3.2.1. <i>Introduction</i> .....	86
2.3.2.2. <i>Materials and Methodes</i> .....	88
2.3.2.3. <i>Results</i> .....	89
2.3.2.4. <i>Discussion</i> .....	94
2.3.2.5. <i>Conclusion</i> .....	97
<b>3. STRUCTURE DE LA PROTO-GE-IMOGLITE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES GE-IMOGLITES .....</b>	<b>98</b>
3.1. Résumé étendu de l'article.....	98
3.2. Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes.	100
3.2.1. Introduction .....	100
3.2.2. Materials and methods.....	102
3.2.3. Results.....	103
3.2.4. Discussion.....	109
3.2.5. Conclusion.....	113

<b>4. BILAN DU CHAPITRE 3.....</b>	<b>114</b>
4.1. Al/Si et Al/Ge, deux systèmes divergeants .....	114
4.2. Optimisation de la synthèse des Ge-imogolites, structure des proto-Ge-imogolites et mécanismes de croissances .....	114
<b>5. REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>115</b>

## CHAPITRE 3. SYNTHESE D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES : CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ET DES MECANISMES DE CROISSANCE

### 1. INTRODUCTION

#### 1.1. Rappels bibliographiques. Allophanes : sphères, ovoïdes, tubes courts ?

**Allophanes riches en Al ( $\text{Al/Si} = 2$ ).** De nombreuses études décrivent les allophanes riches en Al comme étant des particules sphériques avec un diamètre variant entre 3 et 5 nm (Chapitre 1). Ces observations ont très souvent été effectuées à partir de clichés de microscopie électronique. L.Denaix (DENAIX, 1993), à partir de résultats de diffusion des rayons X, propose une structure composée de petits tubes de 4 nm de diamètre et de 2 nm mal formés pouvant s'apparenter à des ovoïdes. Si à l'échelle locale toutes les études concordent pour affirmer que les allophanes riches en Al sont en configuration imogolite, la structure à plus grande échelle reste imprécise. D'après le protocole L.Denaix (DENAIX, 1993), les allophanes riches en Al sont obtenues à partir de concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2.

**Allophanes riches en Si ( $\text{Al/Si} < 2$ ).** Les allophanes riches en Si se distinguent des allophanes riches en Al avec un rapport  $\text{Al/Si} < 2$  et la présence de Si sous plusieurs degrés de polymérisation. Deux types de sphères sont décrites dans la littérature (Chapitre 1). La structure à l'échelle locale n'est pas très bien connue. D'après le protocole L.Denaix (DENAIX, 1993), les allophanes riches en Si sont obtenues à partir de concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse compris entre inférieur à 2.

Pour optimiser la caractérisation des allophanes, une possibilité est l'étude de composés analogues où tout le Si serait substitué par du Ge. Le Ge a un pouvoir diffusant beaucoup plus important que le Si facilitant ainsi la caractérisation par diffusion des rayons X notamment. Le protocole, proposé par L.Denaix (DENAIX, 1993), a été adapté pour la synthèse des aluminogermanates. Il semble que la concentration soit le paramètre important pour orienter la synthèse vers les imogolites (concentrations milimolaires) ou les allophanes (concentrations décimolaires). Les synthèses ont donc été réalisées à partir de concentrations décimolaires.

## 1.2. Objectifs du chapitre

Ce chapitre a pour objectif global de comprendre la structure et les mécanismes de croissance des allophanes. Pour cela, des aluminogermanates analogues aux allophanes ont été synthétisés. Deux objectifs ont été définis :

❖ Le premier a pour but de synthétiser et caractériser des aluminogermanates analogues aux allophanes (Allophanes riches en Al et riches en Si). Ainsi deux sous objectifs ont été définis :

- Synthétiser et caractériser des aluminogermanates analogues aux allophanes riches en Al ( $C_{ini} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $n_{OH}/n_{Al} = 2$ ). A ce stade, plusieurs questions se posent : Peut-on synthétiser des aluminogermanates riches en Al ? Si oui, la structure obtenue est-elle représentative des allophanes (Al et Si) riches en Al ?

- Etudier l'impact du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates. Des aluminogermanates ont été synthétisés pour des rapports d'hydrolyse variant de 0,5 à 3. Ces synthèses permettront de répondre aux questions suivantes : pour des rapports d'hydrolyse faible ( $R < 2$ ), est-il possible de synthétiser des aluminogermanates riches en Ge analogues aux allophanes riches en Si ? Le rapport d'hydrolyse a t-il un impact sur la structure des aluminogermanates synthétisés ?

❖ Si le premier objectif est atteint, le deuxième vise à étudier les mécanismes de croissance des aluminogermanates riches en Al. Une caractérisation structurale multi-échelle des composés obtenus, après différents temps de croissance, sera effectuée (RMN, EXAFS et SAXS).

## 2. SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ALUMINOGERMANATES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET PLUS

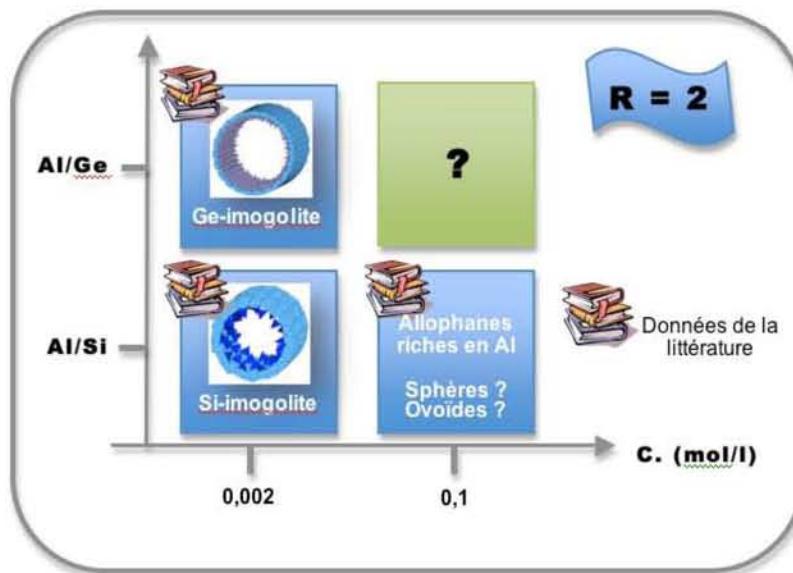
La première étape a consisté à synthétiser des aluminogermanates riches en Al à partir de concentrations décimolaires. Pour cela, des conditions de synthèses favorables à la formation de composés de type imogolite ont été choisies, c'est-à-dire un rapport d'hydrolyse de 2 (Rapport Al/Ge final égal à 2),

### 2.1. Synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *the Journal of the American Chemical Society* en 2008. (**130**(18), 5862-5863).

#### 2.1.1. Résumé étendu de l'article

Un récapitulatif des données bibliographiques et de la première étude réalisée par la suite est illustré dans le schéma suivant (Figure 1):



*Figure 1. Etude de l'effet de la substitution du Si par le Ge sur la structure des composés synthétisés à partir de concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2.*

L'effet de la substitution du silicium par le germanium sur la structure du produit final a été étudié pour des concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2. Pour cela le silicium a été progressivement remplacé par du germanium dans la solution initiale avec une quantité croissante de germanium ( $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Si}) = 0-0,05-0,2-0,5$  et 1). Le produit final a été caractérisé par DRX, MET et

EXAFS.

La Diffraction des Rayons X a montré que plus la quantité de Ge augmente dans la structure, plus le composé final est ordonné comme le témoigne l’apparition de nouveaux pics de diffraction de mieux en mieux définis. L’indexation des pics de diffraction, la microscopie électronique (MET) et la caractérisation à l’échelle locale (EXAFS) du produit pour lequel tout le Si a été substitué par du Ge ( $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Si}) = 1$ ) montrent la formation de nanotubes de **Ge-imogolites**. Les résultats ont également montré que la structure obtenue est identique à celle obtenue à partir de concentration millimolaire. La productivité des Ge-imogolites est ainsi multipliée par 2 ordres de grandeur.

### **2.1.2. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube**

Clément Levard<sup>†\*Δ</sup>, Jérôme Rose<sup>†Δ</sup>, Armand Masion<sup>†Δ</sup>, Emmanuel Doelsch<sup>‡</sup>, Daniel Borschneck<sup>†</sup>, Luca Olivi<sup>#</sup>, Christian Dominici<sup>\$</sup>, Olivier Grauby<sup>††</sup>, Joseph C.Woicik<sup>††</sup>, Jean-Yves Bottero<sup>†Δ</sup>.

<sup>†</sup>CEREGE, Aix-Marseille University, Aix en Provence, France.

<sup>Δ</sup> CNRS, CEREGE (UMR-6635, FR ECCOREV), Aix en Provence, France.

<sup>‡</sup>CIRAD, Aix-en-Provence France.

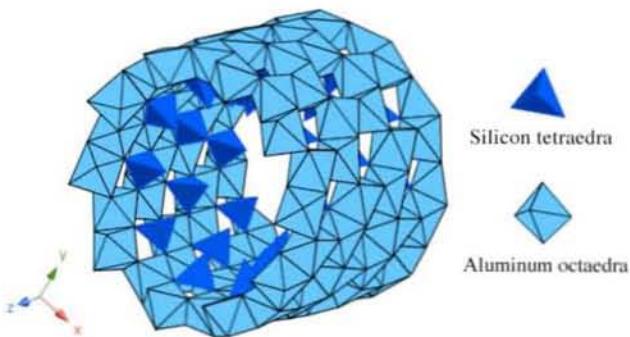
<sup>#</sup>ELETTRA, Synchrotron Light Source, Trieste, Italy.

<sup>\$</sup>CP2M, Aix-Marseille University, Marseille, France.

<sup>††</sup>CRMC2, Marseille, France.

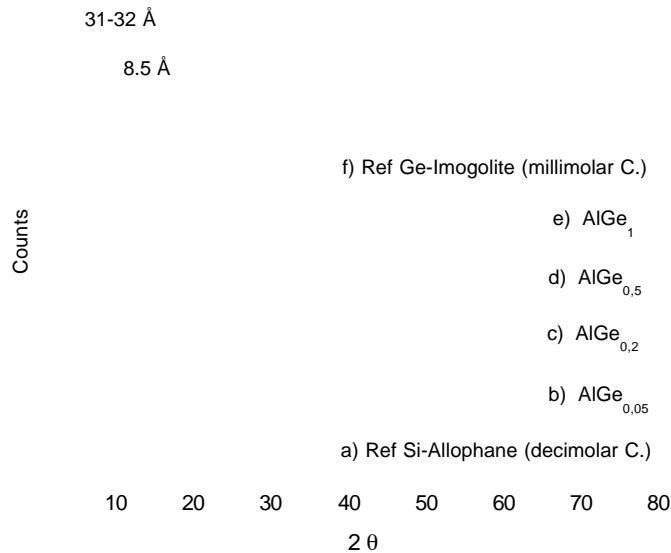
<sup>††</sup>NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA.

Over the past two decades, there has been an increasing interest in non-carbon-based nanotubes and their unique properties, and a variety of nanotubular materials have been obtained (NAKAMURA and MATSUI, 1995; SOUZAFILHO et al., 2004; TENNE et al., 1992; WU et al., 2004; YU et al., 2007). The syntheses usually involve elaborate protocols (LISIECKI et al., 2000; LIU and BANDO, 2003; WANG et al., 2007; ZHAO et al., 2003), often yielding only small amounts of the desired material. This recurrent problem is a major impediment for the characterization of these materials and thus their subsequent industrial applications. In a recent study describing the growth mechanisms of aluminogermanate nanotubes (MUKHERJEE et al., 2007), the authors underlined the challenges caused by low nanotube concentrations and consequently non-optimal analysis conditions. These aluminogermanate nanophases are structural analogues to imogolite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ ), a naturally occurring aluminosilicate nanotube (Figure 2), which is readily synthesized by coprecipitation of aluminum and silicon monomers at millimolar initial concentrations (FARMER et al., 1977; WADA et al., 1979).



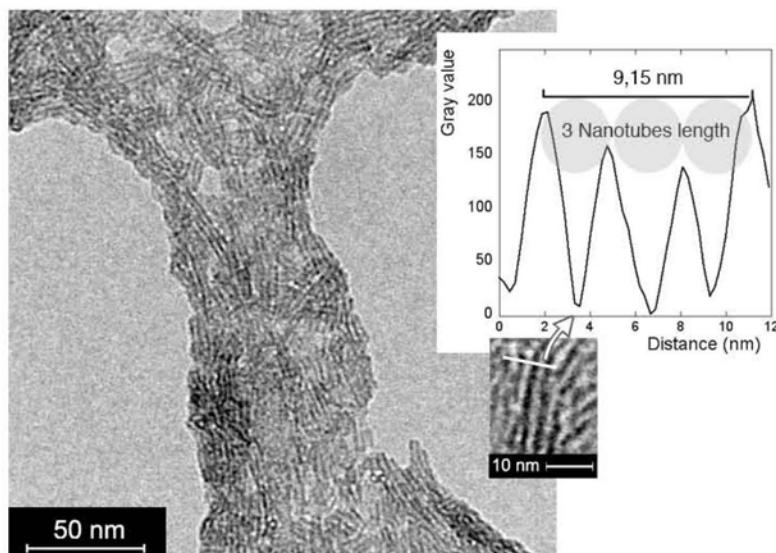
*Figure 2. Structure of imogolite ( $\phi = 2 \text{ nm}$ ,  $L = \text{few tens to several hundred of nanometers}$ ). Imogolite is composed of a curved gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) layer on the outer surface and Si monomers linked to 6 Al inside the tube (CRADWICK *et al.*, 1972).*

Attempts to synthesize imogolite from more concentrated (decimolar) solutions failed (NAKANISHI *et al.*, 2007), and allophane is obtained instead (same chemical composition but with a spherical structure) (DENAIX *et al.*, 1999; MONTARGES-PELLETIER *et al.*, 2005). In the present paper, we report a simple synthesis leading to a ca. 100-fold increase of the concentration of the aluminogermanate imogolite-like nanotubes, thus providing the possibility to circumvent some concentration related analytical difficulties. Aluminogermanate and aluminosilicate compounds were synthesized by coprecipitation of aluminum and silicon monomers, from initial decimolar concentrations, in aqueous solution and partially or totally substituting silicon with germanium (Supporting Information (SI)). These compounds were compared to two reference phases: Ge-imogolite ( $[\text{Al}]_0 = 0.002 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (MUKHERJEE *et al.*, 2005; MUKHERJEE *et al.*, 2007; WADA and WADA, 1982) and Si-allophane ( $[\text{Al}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (DENAIX *et al.*, 1999; MONTARGES-PELLETIER *et al.*, 2005). The “low concentration” synthesis in 500 mL yielded 60 mg of the reference Ge-imogolite. As expected, much larger quantities of  $\text{AlG}_x$  ( $x$  = the substitution level) were obtained for the same reaction volume with  $[\text{Al}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ : typically 5 g of  $\text{AlG}_x$  aluminogermanates were synthesized, that is, 85 times the mass of the Ge-imogolite reference.



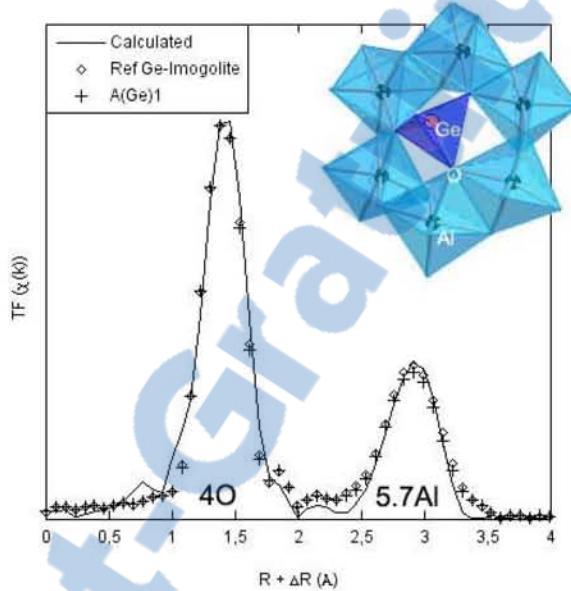
*Figure 3.* X-ray diffraction patterns ( $\text{Co K}\alpha$ ) of  $\text{AlGe}_x$  ( $\text{AlGe}_{0.05}$  to  $\text{AlGe}_1$ ) and comparison with the Ge-imogolite (millimolar C) and Si-allophane (decimolar C) references.

With up to 20% Si substitution ( $\text{AlGe}_{0.05}$  and  $\text{AlGe}_{0.2}$ ), the XRD patterns displayed two broad diffusion bands at 2.3 and 3.4 Å (Figure 3b,c), thus showing the presence of poorly crystallized phases. At 50 and 100% substitution (Figure 3d,e), the XRD patterns for  $\text{AlGe}_{0.5}$ ,  $\text{AlGe}_1$ , and the reference are very similar, the diffraction bands of the samples being even better defined than for the Ge-imogolite reference. There are two remarkable reflections, one at 8.5 Å assigned to the (001) plane, consistent with a fiber structure, the other at 31-32 Å ( $\text{AlGe}_1$ ) attributed to the overall packed structure (100) (MUKHERJEE et al., 2007). With increasing Ge incorporation, the most striking feature of the IR spectra (see SI, annexe 1) was the gradual increase of the band at  $690 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the fiber structure of imogolite (FARMER and FRASER, 1978).



*Figure 4.* TEM picture of  $\text{Al}(\text{Ge})_1$  synthesized from a decimolar concentration.

TEM (Figure 4) gave additional evidence of the fiber structure of the aluminogermanate AlGe1. The image analysis revealed an average diameter of 3.03 (0.11 nm corresponding to 36 Al atoms in the circumference (KONDURI et al., 2006). The small standard deviation indicated a very homogeneous diameter size distribution. The increase of the substitution level is accompanied by an evolution of the structure at the nanometer scale. The question arising at this point is whether this evolution stems from modifications in the coordination sphere of germanium. There was no visible difference between the EXAFS spectra of the  $\text{Al}(\text{Ge})_{0.05}$  and the  $\text{Al}(\text{Ge})_1$  samples, and they were superimposable with the “millimolar” Ge-imogolite reference (Figure 5 and SI).



*Figure 5. Pseudoradial distribution function of  $\text{Al}(\text{Ge})_1$  synthesized from a decimolar concentration and comparison with the Ge-imogolite reference synthesized from a millimolar concentration.*

All spectra could be fitted using the same structural parameters (SI) and, in particular,  $5.7 \pm 0.8$  Al atoms surround Ge. This coordination fits exactly the Ge local structure proposed from an ab initio simulation of the aluminogermanate structure (ALVAREZ-RAMIREZ, 2007) and corresponds to the Si environment in natural imogolite (CRADWICK et al., 1972) (SI, annexe I)). Ge is in the same binding environment as in the Ge-imogolite reference, regardless of substitution. The observed structural changes are thus not linked to a modified Ge speciation but appear as a consequence of an increasing number of well-defined Ge-imogolite domains in the structure. The multimethod characterization carried out on our aluminogermanate phases indicates that, only at high Ge contents, single-walled nanotubes with a well-organized imogolite-type structure are formed ( $\text{Al}_2\text{GeO}_3(\text{OH})_4$ ). Our simple and environment friendly synthesis method yielded ample amounts of material while retaining the structural and textural parameters (atomic environment and diameter) determined from millimolar syntheses (KONDURI et al., 2007; MUKHERJEE et al., 2005; MUKHERJEE et al., 2007; WADA and

WADA, 1982). The ease and effectiveness of our nanotube production protocol will facilitate the development of industrial applications for these materials, and they may as well stimulate the interest for the development of simplified synthesis protocols for nanophases in general.

### 2.1.3. Bilan de l'article

Le bilan de l'article est illustré sur le schéma suivant (Figure 6). Concernant le système Al/Ge, la synthèse à partir de concentration décimolaire et pour un rapport d'hydrolyse de 2, conduit à la formation de Ge-imogolite. Ce composé est comparable à ce qui est obtenu à partir d'une concentration millimolaire. Ce premier résultat est inattendu. L'objectif initial était de synthétiser des aluminogermanates analogues aux allophanes riches en Al, finalement, des Ge-imogolites ont été synthétisées.

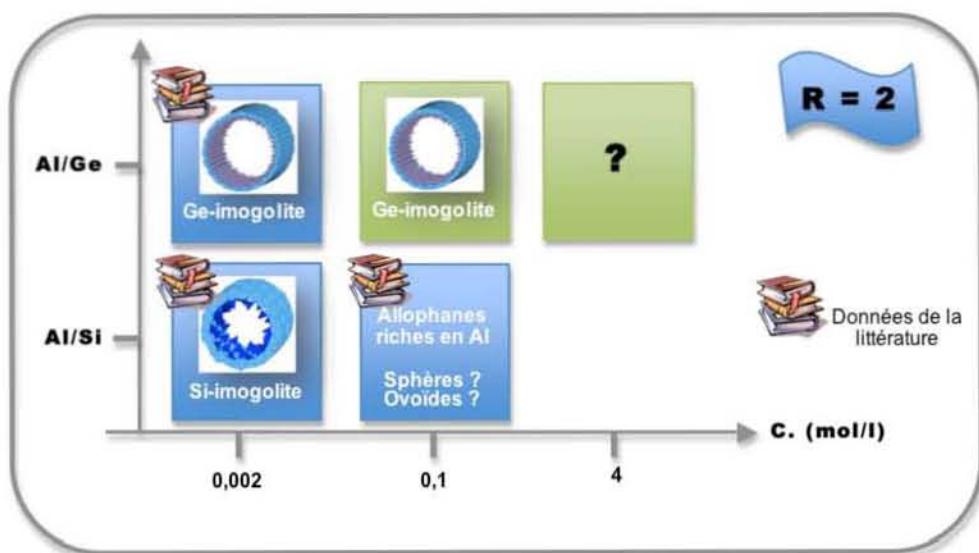
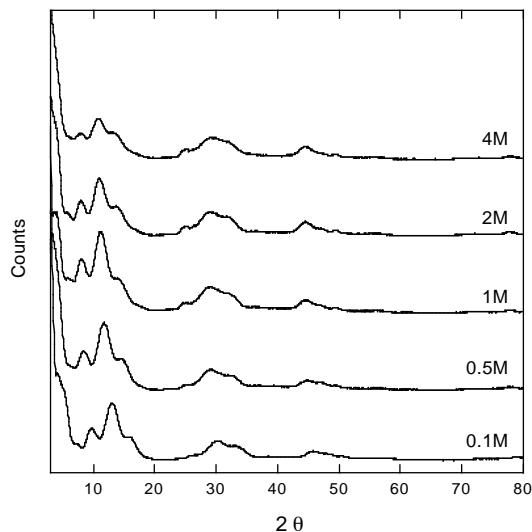


Figure 6. Bilan sur la synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires et comparaison avec le système Al/Si.

## 2.2. La concentration est-elle un paramètre limitant pour la synthèse de Ge-imogolite ?

Nous avons voulu étendre la gamme de concentration pour savoir si elle pouvait être un paramètre limitant pour la synthèse de Ge-imogolite. Pour cela des synthèses ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment mais pour des concentrations plus élevées ( $0.5 - 1 - 2$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Figure 6). Les produits obtenus ont été analysés en DRX et comparés avec les Ge-imogolites obtenues à partir d'une concentration décimolaire (Figure 7).



*Figure 7. Diagramme de diffraction des rayons X (Co K $\alpha$ ) d'aluminogermanates obtenus pour des concentrations initiales variant entre 0,1 et 4 mol. $L^{-1}$ .*

Les composés obtenus pour une concentration de 0,5 mol. $L^{-1}$  à 4 mol. $L^{-1}$  présentent des diagrammes de diffraction de rayons X (Figure 7) très ressemblants avec des pics de diffractions comparables à ceux observés pour la synthèse à partir d'une concentration décimolaire et caractéristiques de la structure tubulaire des Ge-imogolites. Cependant, une atténuation de l'intensité des pics de diffraction semble se produire à partir du produit obtenu pour une concentration initiale de 2M témoin d'un composé moins bien ordonné ou de la présence de tubes plus courts. Une étude, toujours en cours, réalisée par diffusion aux petits angles des rayons X montre que c'est un effet cinétique de croissance et non pas une inhibition de la synthèse de nanotubes due à une trop forte concentration. Les résultats semblent montrer que plus la concentration initiale en Al et Ge est forte, plus la nucléation est rapide, mais plus la croissance est lente. Il est donc cohérent d'observer, pour un même temps de croissance (5j), une diminution de l'intensité des pics, quand on augmente la concentration. Pour les concentrations les plus élevées, (2M et 4M) l'étape de croissance n'est pas terminée au bout de 5 jours. Le temps de la maturation à 95°C semble donc être un paramètre important à ajuster en fonction de la concentration initiale choisie.

Bilan (figure 8) : le résultat important de cette partie est que la concentration initiale en réactif n'est en aucun cas un facteur limitant pour la synthèse de Ge-imogolite, comme cela semble avoir été énoncé dans la littérature.

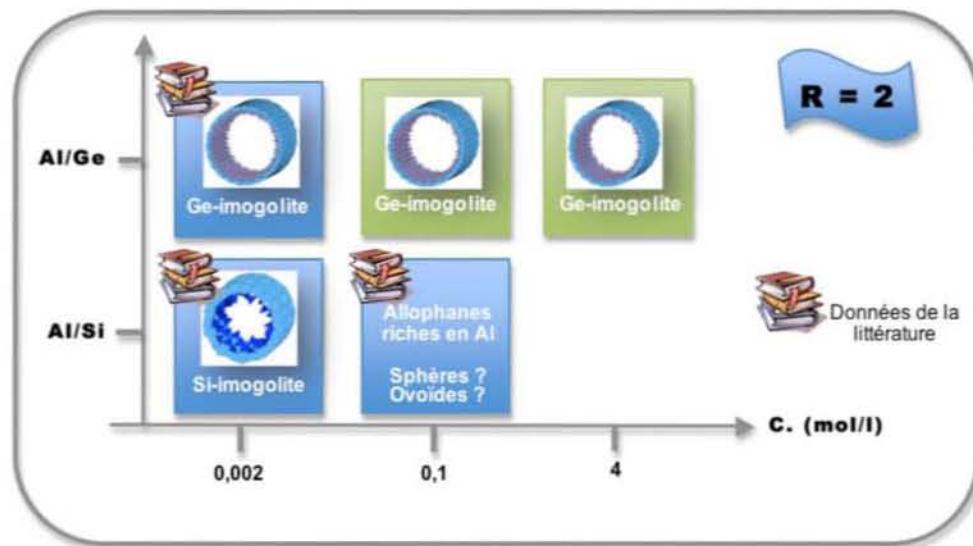


Figure 8. Bilan sur la synthèse d'aluminogermanates pour des concentrations de 0,002 à 4 mol. $L^{-1}$ .

La synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations molaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2 a permis d'augmenter la productivité des Ge-imogolites par trois ordres de grandeur. En revanche, elle n'a pas permis de synthétiser des composés analogues aux allophanes riches en Al.

Le deuxième sous objectif de cette partie était l'étude de l'effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates synthétisés à partir de concentrations décimolaires. Etant donné les premiers résultats, de nouvelles questions se posent : Quel est l'impact du rapport d'hydrolyse sur la formation des Ge-imogolites ? Peut-on synthétiser des aluminogermanates riches en Ge, analogues aux allophanes riches en Si pour de faibles rapports d'hydrolyse ?

### 2.3. Effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates ?

L'importance du contrôle du pH (rapport d'hydrolyse) a été soulignée pour la formation des Ge-imogolites (MUKHERJEE et al., 2005; MUKHERJEE et al., 2007) en se basant sur les résultats obtenus pour les Si-imogolites (FARMER et al., 1977). Cependant aucune étude n'a réellement étudié l'impact du rapport d'hydrolyse sur la structure finale des aluminogermanates obtenus après 5 jours de chauffage à 95°C et a fortiori en concentration décimolaire. Même si le germanium est utilisé comme analogue du silicium, ses propriétés chimiques sont différentes. La meilleure illustration est le fait qu'à partir du même procédé, on forme dans un cas une structure imogolite (Al/Ge) et dans l'autre une structure de type allophane (Al/Si) (Figure 8).

Dans ce contexte, l'étape suivante a pour objectif d'étudier l'impact de l'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates à partir de concentrations initiales décimolaires. Pour un rapport d'hydrolyse de 2,

nous venons de démontrer que des Ge-imogolites étaient formées, qu'en est-il pour des rapports d'hydrolyse inférieurs ou supérieurs à 2 (Figure 9) ? Cette étude a fait l'objet d'un article (en préparation).

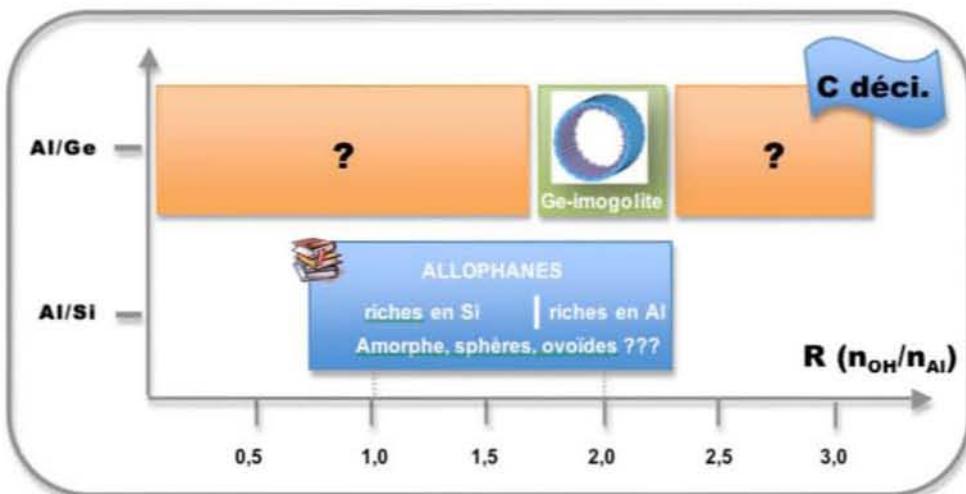


Figure 9. Etude de l'effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates.

### 2.3.1. Résumé étendu de l'article

L'impact du taux d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates obtenus a été étudié. Pour cela des aluminogermanates synthétisés pour des rapports d'hydrolyse variant de 0,5 à 3 et chauffés pendant 5 jours à 95°C, ont été caractérisés. Cette étude a permis d'identifier 3 zones de rapports d'hydrolyse distinctes :

- pour des rapports inférieurs à 1,5 ou supérieurs à 2,5, les produits obtenus sont mal ordonnés. Les bandes de diffusion correspondant à ces composés sont larges et assimilables à des structures de type allophanes. Pour les faibles rapports d'hydrolyses ( $R < 2$ ), le Ge n'est en aucun cas polymérisé avec d'autres tétraèdres de Ge. A l'inverse, les allophanes riches en Si, synthétisées à partir de conditions similaires ( $R < 2$ ) présentent du Si sous plusieurs degrés de polymérisation (Chapitre 1, p.66).

- La zone entre les rapports 2 et 2,5 correspond à la zone de formation des Ge-imogolites bien cristallisées.

- Enfin la zone intermédiaire comprise entre 1,5 et 2 a permis de mettre en avant une nouvelle structure qui consiste en une structure tubulaire de type Ge-imogolite comportant des défauts dans la couche d'Al pouvant atteindre 30% de lacunes. Les nanotubes lacunaires semblent 2 à 3 fois plus long que les Ge-imogolites synthétisées pour un rapport d'hydrolyse de 2 (LEVARD et al., 2008). Leur longueur peut atteindre 60-70 nanomètres.

Le rapport d'hydrolyse semble être le paramètre clé qui gouverne la formation des Ge-imogolites (Figure 10).

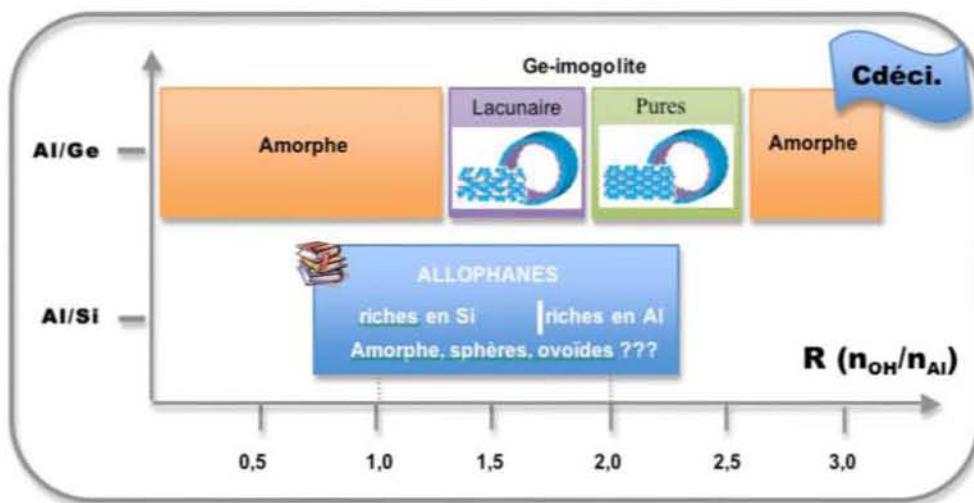


Figure 10. Structure des aluminogermanates pour des rapports d'hydrolyse variant de 0,5 à 3.

Quel que soit le rapport d'hydrolyse, le Ge ne polymérise pas comme peut le faire le Si pour de faibles rapports d'hydrolyse (inférieur à 2). Les aluminogermanates synthétisés pour des rapports d'hydrolyse inférieurs à 2 ne sont pas caractéristiques des allophanes riches en Si décrites dans la littérature.

### 2.3.2. Hydrolysis impact on Ge-imogolite nanotubes synthesis

Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Olivi L., Cognigni A., Grauby O., Ziarelli F., Bottero J.Y.

#### 2.3.2.1. Introduction

Imogolites ( $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ ) are natural aluminosilicate nanotubes. These nanotubes have an inner and outer diameter of 1 and 2 nm, respectively, and their length ranges from a few tens to several hundred nanometers (Figure 1). Imogolite is composed of a curved gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) layer on the outer surface and Si monomers linked to 6 Al octahedra inside the tube (CRADWICK et al., 1972).

The first synthesis of imogolite was performed in 1977 (FARMER et al.). The first step consists of adjusting the pH of a dilute solution of non-complexing salts of aluminium and orthosilicic acid ( $n_{Al}/n_{Si} = 2$ ;  $[\text{Al}] = 0.002\text{M}$ ) to  $\text{pH} = 5$  by dropwise addition of sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ,  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). The second step is a reacidification to  $\text{pH} 4.5$  by addition of acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) resulting in the formation of imogolite's precursors called proto-imogolite. Finally, the solution is heated at  $96\text{-}100^\circ\text{C}$  leading to the imogolite structure after 5 days.

The importance of the hydrolysis step for the successful formation of imogolite has been demonstrated in 1982 (WADA and WADA, 1982). Hydrolysis ratio ( $n_{OH}/n_{Al}$ ) from 2 to 2.8 were identified as optimal

for the synthesis of imogolite (which corresponds to pH 4.5 and 5 respectively for millimolar concentrations). On contrary, lower or upper hydrolysis ratio (1 and 3) lead, after heating, to the synthesis of allophanes. Allophanes are aluminosilicates with identical chemical composition as imogolite but with a different structure (PARFITT, 1990). Allophanes are described as hollow nanospheres with a diameter ranging from 3 to 5 nm. In dilute system (millimolar concentration), the hydrolysis ratio appears as the key factor determining the structure of the final formed species.

With emerging nanotechnology there is a strong interest in the synthesis of nanotubes particles since they can exhibit interesting properties from gaz storage (OHASHI et al., 2004), catalysis (IMAMURA et al., 1993)... In the case of imogolite until recently (REF), it was really difficult to synthesis significant amount of samples in order to develop their possible use.

To increase the productivity of imogolites and allophanes, synthesis has been performed following the same procedure described above but by increasing the initial concentrations by two order of magnitude (decimolar concentrations). The synthesis of imogolite in this conditions failed (NAKANISHI et al., 2007) and allophanes have been synthesized whatever the hydrolysis ratio between 1 and 3 (DENAIX et al., 1999; MONTARGES-PELLETIER et al., 2005). Thus two parameters seems to affect the synthesis of imogolite: the hydrolysis ratio and the initial concentration of the reagents.

Analogue system has also been explored in which Si atoms has been substituted by Ge atoms. Ge-imogolite has been successfully synthesized from dilute (millimolar) reagents following Farmer's protocol (hydrolysis till pH 5 and pH decreases down to 4.5)(WADA and WADA, 1982). The tubular imogolite structure remains unchanged, but the presence of Ge causes an increase of the tube diameter (3.3 nm) and a decrease of the tube length (around 20 nm instead of several hundred nm) (MUKHERJEE et al., 2005; MUKHERJEE et al., 2007). Recently our study reports the successful synthesis of Ge-imogolite from decimolar concentration of the reagents and for an hydrolysis ratio of 2 (LEVARD et al., 2008). Contrary to the Al/Si system, initial concentration of the reagents is not a parameter that affects the formation of Ge-imogolite. The Ge-imogolite synthesis efficiency was considerably increased ( $\times 85$  in wt.). Considering the mild synthesis conditions (aqueous solution, low temperature), this is encouraging with respect to potential industrial applications of these nanotubes.

Because of the importance of this new process to synthesize Ge-imogolite in large amount, the understanding of the mechanisms that lead to the nanotube formation is of high interest in the optic of controlling the nanotube structure, the chemical composition and therefore the reactivity. The impact of the hydrolysis ratio, on the final product obtained after heating has never been investigated for the Al/Ge system.

The present work aimed at investigating the impact of the hydrolysis step on the Al/Ge system. For this purpose, aluminogermanate products synthesized from concentrated initial solutions and for different hydrolysis ratio have been studied.

### 2.3.2.2. Materials and Methods

#### Aluminogermanate synthesis.

Tetraethyl orthogermanate was first added to an aluminum perchlorate solution. The [Al]/[Ge] ratio was set at 2 with an initial aluminum concentration of  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Then, aluminum and germanium were slowly hydrolyzed by addition of a NaOH solution ( $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  at  $1.5 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Different hydrolysis ratio  $R = n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}}$  were reached:  $R=0.5, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 2.75$  and  $3$ . These solutions were stirred for 5h and then heated at  $95^\circ\text{C}$  for 5 days in Teflon bottles. To eliminate residual salts and excess alcohol, the solutions were dialyzed against ultrapure water (1000 Da membrane). The obtained products were finally freeze-dried. Thus obtained aluminogermanates products are hereafter called RX with X representing the hydrolysis ratio ( $n_{\text{OH}}/n_{\text{Al}}$ ).

#### Aluminogermanate characterization.

X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Panalytical X'pert Pro  $\theta/\theta$  diffractometer using  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda=1,79\text{\AA}$ ) radiation. The X-ray tube operating conditions were 40 kV and 40mA. The  $2\theta$  range was  $2\text{-}80^\circ$ , with  $0.05^\circ$  steps and a total counting time of 13 h. Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) spectra were recorded in transmission mode on beamline 11.1 at the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). Spectra were acquired using a Si(111) monochromator (ELETTRA) above the Ge K-edge (11103 eV). The uncertainties on R (distance between two atoms) and N (number of atoms) were  $\pm 0.01\text{\AA}$  and  $\pm 10\%$ , respectively.  $^{27}\text{Al}$  Single Pulse Magic Angle Spinning (SP MAS) NMR spectra were obtained with a Bruker Avance 400 MHz WB spectrometer (magnetic field 9.4T) operating at a  $^{27}\text{Al}$  resonance frequency of 104.3 MHz and using a commercial Bruker 2.5 mm double-bearing probe head. About 12 mg of samples were placed in a zirconium dioxide rotor of 2.5 mm outer diameter and spun at a Magic Angle Spinning rate of 20 kHz. Typical acquisition parameters included  $1.0 \mu\text{s}$   $90^\circ$  pulse, 2s recycle delays, 528 scans and an acquisition time of 20 ms. Chemical shifts were referenced to 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution, whose resonance was set to 0 ppm. The chemical composition of the different aluminogermanate products was analyzed in solution by Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) using a Jobin Ultima-C spectrometer. Transmission Electron Microscopy (TEM) was performed on a JEOL operating at 300kV.

### 2.3.2.3. Results

#### Titration curve.

pH evolution during the titration of the aluminogermanate solution was plotted in Figure 11. Four sections can be distinguished and are noted with the letters a through d (Figure 11). Sections b and d are characterized by small pH variation whereas in sections a and c, pH increases suddenly. The low increase of the pH in section b is consistent with the hydroxide consuming due to the precipitation or co-precipitation of germanium and/or aluminum. The important increase of pH in section c is linked to the end of the precipitation process. Section b and c are our principal part of interest for this study. The different products synthesized are illustrated by circles on the curve. The products obtained at different hydrolysis ratio are then heated at 95°C during 5 days.

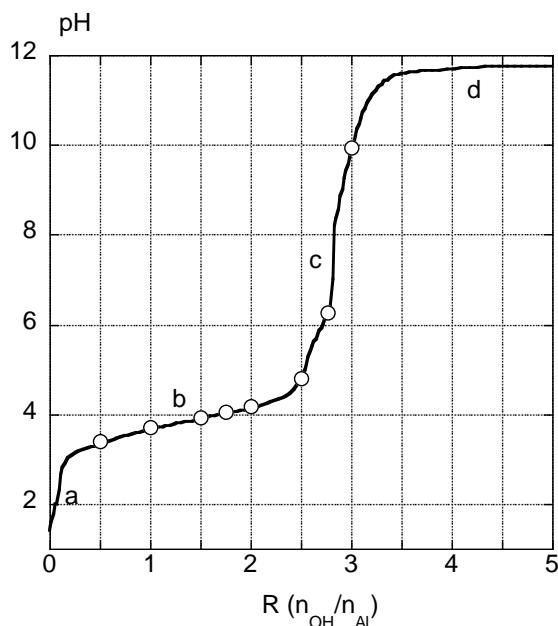


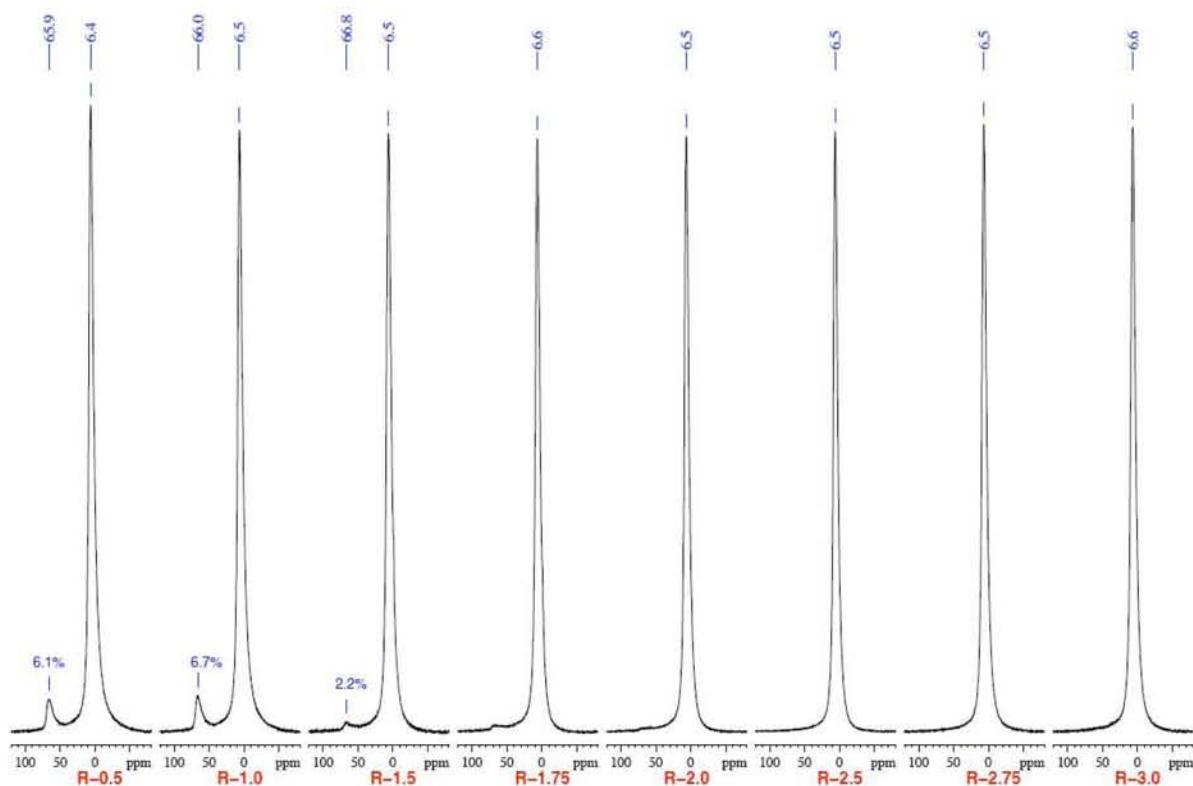
Figure 11. Hydrolysis curve of aluminum in presence of germanium for an aluminum concentration of 0.5 mol.L<sup>-1</sup> and a initial Al/Ge molar ratio of 2.

#### Chemical composition.

The chemical composition of the different products was quantified by ICP-AES. Results are summarized in table 1. Excepted for R0.5, Al/Ge ratio in the final product increases with the hydrolysis ratio from  $1.23 \pm 0.05$  (R1) to  $2.12 \pm 0.05$  (R3). The theoretical Al/Ge molar ratio of 2 characteristic of the Ge-imogolite structure is almost reached for R2 and is constant until R2.75. In term of chemical composition, the other compounds (R0.5, R1, R1.5, R1.75 and R3) do not fit with the Ge-imogolite chemical composition. A structural multi-scale characterization was performed to determine the structure of the products synthesized for different hydrolysis ratio.

*Tableau 1. Chemical composition of RX.*

Samples	R0.5	R1	R1.5	R1.75	R2	R2.5	R2.75	R3
$n_{\text{Al}}/n_{\text{Ge}} \pm 0.05$	1.28	1.23	1.45	1.54	1.96	2.03	2.00	2.12

**Local scale characterization.***Figure 12.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of RX.*

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the different products are presented on figure 12. A chemical shift of solid-state  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR allowed to differentiate tetrahedral Al from octahedral Al sites. The main chemical shift is observed at  $6.5 \pm 0.1$  ppm whatever the sample and is characteristic of the octahedral environment of Al polymerized in a gibbsite-like layer (KINSEY et al., 1985). A second Al coordination is also observed at  $66 \pm 1$  ppm for the less hydrolyzed products (R0.5 to R1.75). This chemical shift is characteristic of the tetrahedral environment of Al (CHILDS et al., 1999; CHILDS et al., 1990). The proportion of tetrahedral Al sites, measured by peak surface integration, mainly decreases with the hydrolysis ratio ranging from 6-7 % of total Al for R0.5 and R1 to 0% for R2. It is worth noting that Al tetrahedral sites have never been reported for imogolite structure.

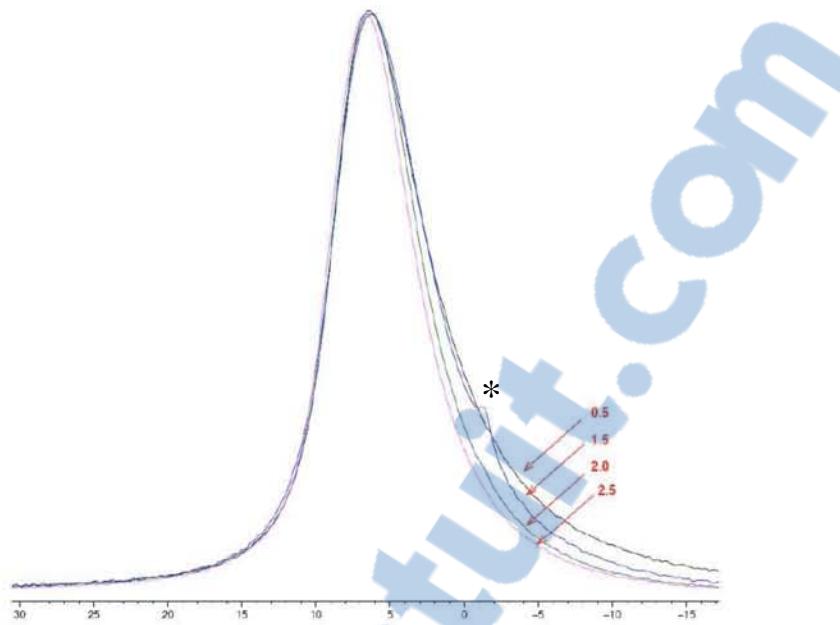


Figure 13. Width peak evolution, corresponding to Al octahedral coordination for R0.5 to R2.5.

\* Al perchlorate impurities.

It is also worth noting that the width of the main peak at 6.6 ppm corresponding to octahedral environment of Al decreases when the hydrolysis ratio increases (Figure 13). Indeed, the higher the hydrolysis ratio, the thinner the peak. This observation illustrates a less distribute Al sites as the hydrolysis ratio increases until R2.5.

The local environment of Al has been completed with the investigation of the Ge local environment determined by X-ray absorption spectroscopy. It is worth noting the high quality of EXAFS spectra (Figure 14)(low signal/noise ratio) enabling to scan a high k domain (from 3 to  $16 \text{ \AA}^{-1}$ )

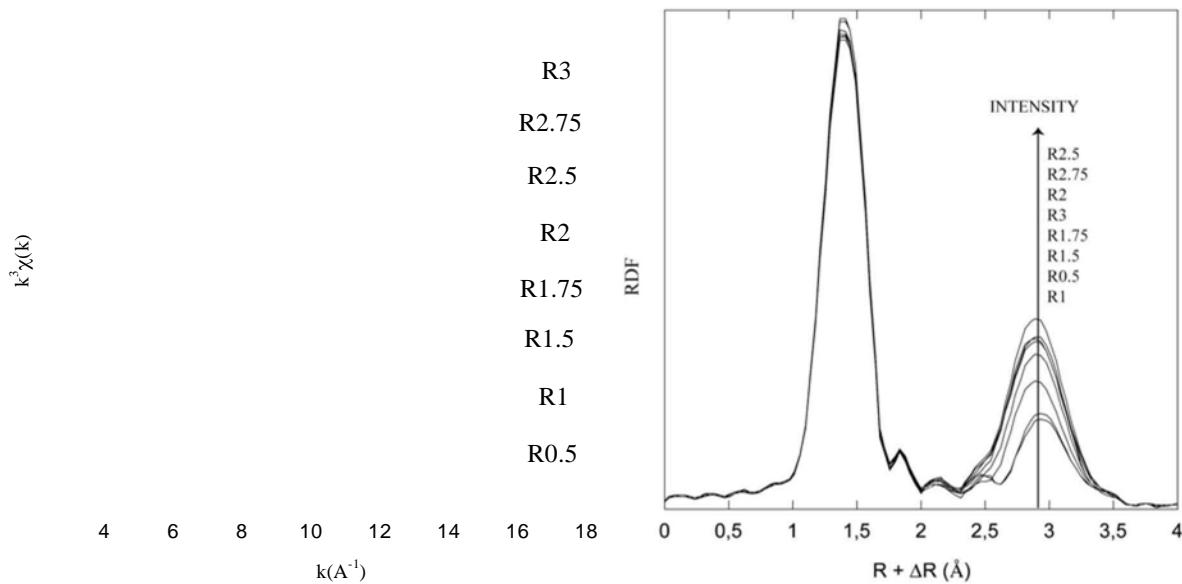


Figure 14. Ge-K edge partial EXAFS spectra (left)(dotted line: experimental, full line: calculated) and pseudoradial distribution function of RX (right).

Tableau 2. EXAFS parameters of the calculated spectra.

Samples	Ge-O shell			Ge-Al shell		
	N(1)	R(2)	σ(3)	N	R	σ
R0.5	4.2	1.75	0.05	2.9	3.28	0.08
R1	4.4	1.75	0.05	3.0	3.28	0.08
R1.5	4.4	1.75	0.05	4.1	3.27	0.08
R1.75	4.3	1.75	0.05	4.6	3.26	0.07
R2	4.4	1.75	0.05	5.9	3.26	0.08
R2.5	4.3	1.75	0.05	6.1	3.26	0.08
R2.75	4.2	1.75	0.05	6	3.26	0.08
R3	4.5	1.75	0.05	5.5	3.26	0.08

(1) Coordination Number ± 10%

(2) Radial Distance (Å) ± 0.01 Å

(3) Debye-Waller factor (Å)

The EXAFS parameters of the calculated spectra are summarized in table 2. The first atomic shell was attributed to about 4 oxygen atoms surrounding germanium atoms at 1.75 Å. This corresponds to the tetrahedral coordination of Ge previously observed in the Ge-imogolite structure (LEVARD et al., 2008). The second coordination sphere of Ge corresponds to Ge–Al interatomic distances. The number of Al atoms first increases from  $2.9 \pm 0.3$  to  $5.9 \pm 0.6$  when the hydrolysis ratio increases from

0.5 to 2 respectively and then remains stable à l'incertitude près for hydrolysis ratio till 3. Also, the theoretical number of Al atoms surrounding Ge atoms in the Ge-imogolite structure is observed for the more hydrolyzed compounds, that is to say for  $R \geq 2$ .

### Semi-local scale characterization.

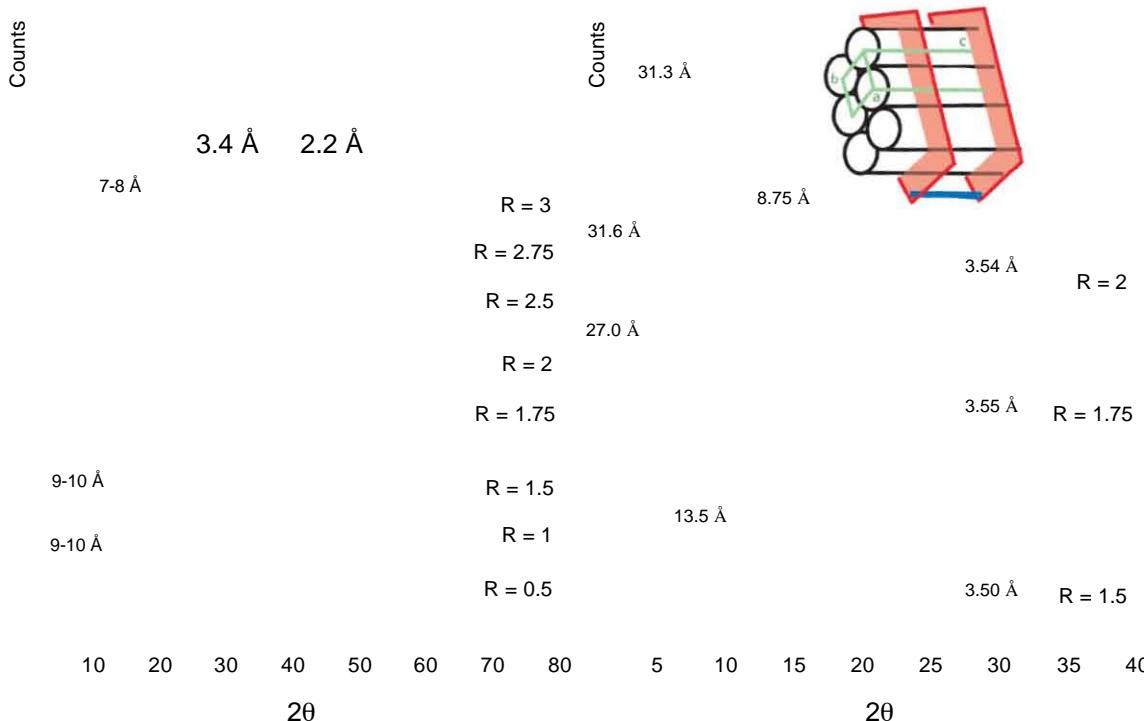


Figure 15. X-ray Diffraction Patterns ( $\text{Co K}\alpha$ ) of the final product obtained by increasing the hydrolysis ratio (left) and focus on the principals evolutions between R1.5 and R2 (right).

XRD patterns of the different products are shown in Figure 15. It is apparent that from R0.5 until R2.5, the obtained products are more and more ordered as illustrated by the apparition of peaks at 27-32 Å and 8-9 Å. On contrary, after R2.5, the diffraction peaks broaden and tends to disappear.

Concerning the lowest hydrolyzed products (R0.5 and R1), the presence of three broad diffuse bands (2.2, 3.4 and 9-10 Å) indicates that no well-crystallized material has been synthesized.

As the hydrolysis ratio increases from R1.5 to R2.5, the obtained products are more and more ordered. R2 and R2.5 diffractograms are equivalent to those observed in previous studies and are characteristic of the Ge-imogolite structure (LEVARD et al., 2008).

The XRD signals concerning R1.5 and R1.75 have never been published in literature before. Peaks are similar to what is observed for R2 and R2.5 at 27-32 Å, 12-13 Å, 8.75 Å, 3.4 Å and 2.2 Å. However, Intensity variation of the 8.75 Å peak, assigned as the repeat of the gibbsite unit along the tube for Ge-imogolite, underline the presence of less ordered compounds for R1.5 and R1.75 compared to R2. The evolution of the band at 8.75 Å will be investigated on discussion part.

The diffractogram of R2.75 exhibit similar diffraction bands as observed for R2 and R2.5 but less intense. Moreover, the diffraction band at low angle (corresponding to 27-32 Å) does not exist. Finally, concerning R3, the diffraction peaks broadening, the obtained product is poorly crystallized.

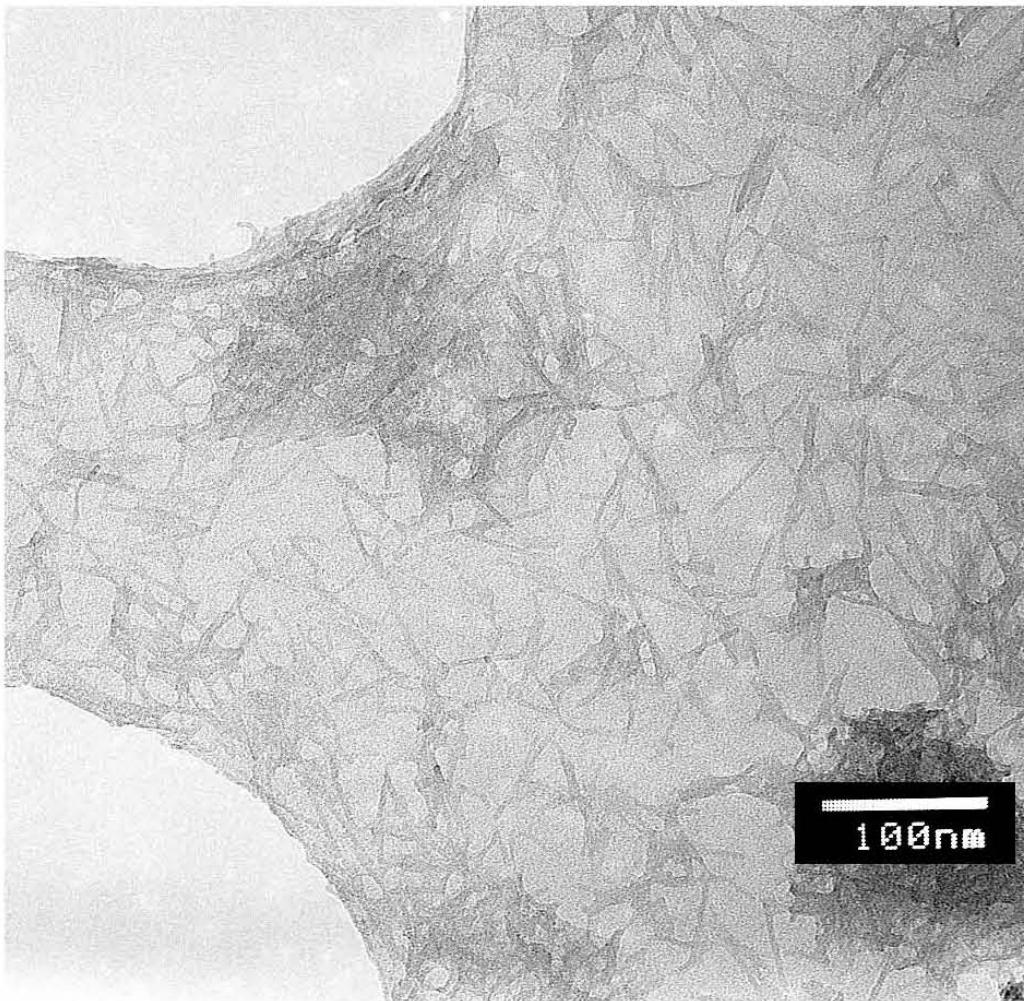


Figure 16. Transmission electron micrograph of R1.75.

Figure 16 shows the TEM micrograph of R1.75. This picture clearly shows the presence of nanotubes. Despite the difficulty to describe nanotube morphology due to the aggregation and the low stability of the product under the beam, the diameter is appreciatively around 3 nm and nanotube length are appreciatively 40-70 nm.

#### 2.3.2.4. Discussion

##### R2-R2.5: Well crystallized Ge-imogolite.

Chemical analysis, local and larger scale characterizations are all in agreement with the presence of well-crystallized Ge-imogolite. The X-ray Diffraction pattern is consistent with previous studies describing the Ge-imogolite structure (LEVARD et al., 2008; MUKHERJEE et al., 2005), the chemical

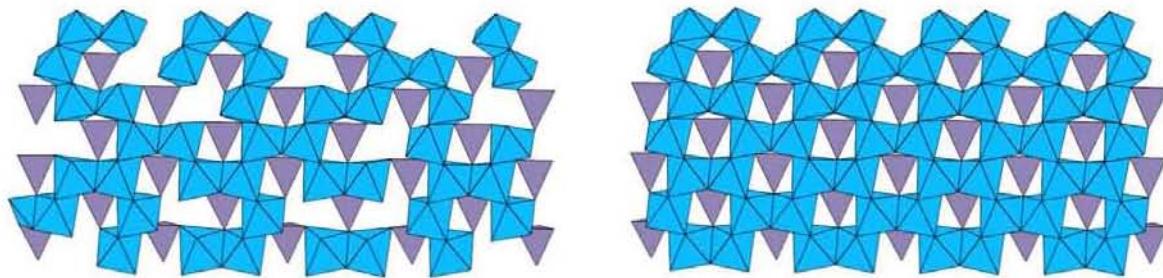
composition corresponds to the theoretical structure proposed for the imogolite structure (CRADWICK et al., 1972). Finally Al is in octahedral coordination polymerized as in a gibbsite layer (NMR) and Ge is in tetrahedral coordination and linked to the gibbsite layer to about 6 Al octahedra (EXAFS).

### **R1.5-R1.75: Lacunar Ge-imogolite.**

The TEM observation of R1.75 indicates the formation of nanotubes with diameter of about 3 nm and length of about 40-70 nm. These nanotubes are much longer than the Ge-imogolite ones (15 nm (MUKHERJEE et al., 2005)). The X-Ray Diffraction patterns exhibit similar peaks to what is observed for the Ge-imogolite structure. Among them two peaks are often described as characteristic of the Ge-imogolite structure: (i) at low angle at 31.6 Å for R1.75 and 27 Å for R1.5 (Figure 15, right). An equivalent diffraction peak observed at 31-33 Å for Ge-imogolite was previously attributed to the overall packed structure ((100) diffraction plane)(MUKHERJEE et al., 2005). (ii) A diffuse band at 8.75 Å, also characteristic of the Ge-imogolite structure, was attributed to the repeat of gibbsite unit along the tube ((001) diffraction plane). However, the intensity variation of this last diffuse band illustrates significant differences between crystallinity of R1.5 and R1.75 and the well-crystallized Ge-imogolite (R2 and R2.5). Indeed, this diffuse band is very low pronounced for R1.5 and increases with hydrolysis ratio till R2. This observation can be explained by the presence of an incomplete Al layer for R1.5 and R1.75, thus reducing the crystallinity of the product. The more defects in the gibbsite layer, the less intense the reflection due to the gibbsite layer.

The presence of defects in the Al layer of R1.5 and R1.75 is corroborated by the local characterization: (i) Only  $4.1 \pm 0.4$  and  $4.6 \pm 0.5$  Al atoms for R1.5 and R1.75 respectively were necessary to fit the second contribution instead of 6 for the Ge-imogolite structure (EXAFS). (ii) The more width peak observed in NMR for R1.5 and R1.75 compared to R2 illustrates a more distributed Al sites, consistent with a more disorder Al layer.

The proportion of lacunar sites can be estimated from the chemical composition of R1.5 and R1.75. The measured Al/Ge chemical composition was 1.45 and 1.54 for R1.5 and R1.75 respectively instead of 2 for an ideal Ge-imogolite structure that represent 27.5% and 23% of lacunar sites of Al. A possible illustration of the local composition of the nanotube wall is proposed for R1.5 and compared to the theoretical one corresponding to R2 and R2.5 (Figure 17).



*Figure 17. Proposed illustration of the local structure of Ge-imogolite wall for R1.5 (left) and the theoretical well-crystallized Ge-imogolite (R2 and R2.5)(right).*

#### **R2.75-R3: Dissolution of the Ge-imogolite.**

For  $R > 2.5$ , the structure is poorly crystallized. The absence of (100) diffraction peak illustrate the inhibition of the synthesis of Ge-imogolite structure.

#### **R0.5-R1: Amorphous aluminogermanates.**

The Aluminogermanate obtained for low hydrolysis ratio are relatively amorphous as illustrated by the broad diffuse bands observed on XRD patterns. Small clusters are synthesized in which Ge atoms is linked in average to about  $3 \pm 0.3$  Al atoms (EXAFS). No polymerized Ge atoms was observed. Moreover, Al tetrahedral sites are observed. All results indicate that tubular Ge-imogolite are not formed.

### 2.3.2.5. Conclusion

The importance of the hydrolysis ratio for the formation of nanotubes has been examined. The first conclusion is that the hydrolysis ratio affect considerably the structure of the products obtained after heating at 95°C during 5 days.

A region comprised between R1.5 and R2.5 has been identified for the synthesis of nanotubular structure. Two types of structures have been distinguished: The first one consists of the well-defined Ge-imogolite ( $\text{Al}_2\text{GeO}_7\text{H}_4$ ) previously described in previous studies corresponding to R2 and R2.5; the second one has never been observed before and consists of Ge-imogolite type nanotubes with defects on the external Al layer. These defects reach 27.5% and 23% of total Al atoms in the ideal structure for R1.5 and R1.75 respectively. The hydrolysis ratio affects the morphology of the nanotubes. Actually, nanotubes synthesized for an hydrolysis ratio of 2.75 are much longer (40-70 nm) than the Ge-imogolite nanotubes obtained for an hydrolysis of 2 or 2.5 (15 nm).

Thus three hydrolysis ratio edges have been determined: (i)  $n\text{OH}/n\text{Al} = 1.5$  corresponding to the minimum hydrolysis ratio necessary to reach for the synthesis of defects Ge-imogolite. (ii)  $n\text{OH}/n\text{Al} = 2$  for the synthesis of complete Ge-imogolite structure ( $\text{Al}_2\text{GeO}_7\text{H}_4$ ). (iii)  $n\text{OH}/n\text{Al} > 2.5$ , high hydrolysis ratio do not lead to the formation of nanotubes.

More than the determination of these critical values for the obtention of nanotubular structure, the major interest of this study is that defect nanotubes can be doped to increase their reactivity by modifying the chemical properties and the charge of the external layer.



Cette nouvelle structure de Ge-imogolites lacunaires témoigne une nouvelle fois des disparités existantes entre les systèmes Al-Si et Al-Ge. En effet des nanotubes lacunaires n'ont jamais été observés pour les Si-imogolites. Nous tenterons de répondre pourquoi dans le chapitre suivant (chapitre 4).

Le second objectif de ce premier chapitre était la caractérisation de la croissance des aluminogermanates, analogues aux allophanes. L'analogie n'ayant pas été obtenue, nous tenterons de comprendre les mécanismes de croissance des allophanes (Al/Si) dans le chapitre suivant (chapitre 4).

Cependant, la synthèse de Ge-imogolites à partir de concentrations élevées, nous ouvre les portes pour une caractérisation plus approfondie des mécanismes de croissance de ces nanotubes par diffusion des rayons X aux petits angles. Cette technique va permettre de caractériser la structure de composés encore mal connus comme la proto-imogolite.

La compréhension de la structure de ce composé est d'autant plus intéressante qu'elle semble très proche des allophanes riches en Al. En effet, ces deux composés ont une structure locale identique de type imogolite (Chapitre 1, p.34). En revanche, à plus grande échelle, les allophanes sont souvent décrites comme étant sphériques mais des doutes persistent sur la structure réelle de ces particules (sphères, ovoïdes, tubes courts ?). Les proto-imogolites, quant à elles, sont décrites comme des composés amorphes (MUKHERJEE et al., 2007). Néanmoins aucune étude n'a pu réellement déterminer la structure de ces proto-imogolites pour une raison simple : la synthèse des imogolites étant réalisée à partir de concentrations millimolaires, il était difficile d'utiliser des outils de caractérisation *in situ* (en solution) adaptés pour l'étude de la croissance des imogolites (MUKHERJEE et al., 2007).

Ces nombreuses interrogations sur la structure des allophanes riches en Al et des proto-imogolites laissent à penser que la structure de ces deux composés est peut-être identique.

### **3. STRUCTURE DE LA PROTO-GE-IMOGLITE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES GE-IMOGLITES**

Cette étude fait l'objet d'un article en préparation.

#### **3.1. Résumé étendu de l'article**

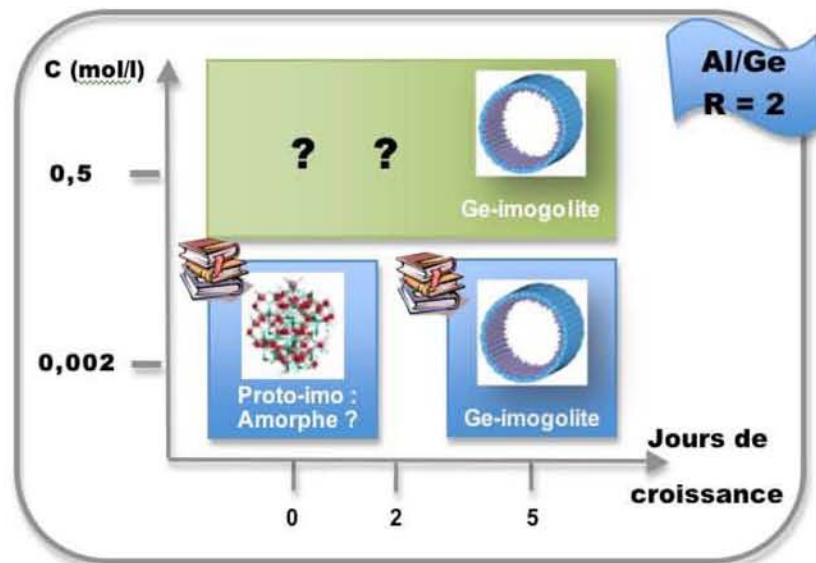


Figure 18. Etude des mécanismes de croissance des Ge-imogolite.

L'objectif de cette partie est de comprendre la structure de la proto-imogolite et les mécanismes qui mènent à la structure tubulaire de l'imogolite (Figure 18). Pour cela, en plus d'une caractérisation

locale de nos produits obtenus à différentes étapes de la synthèse, une étude en diffusion des rayons X aux petits angles a permis de conclure sur l'évolution de la structure et de la taille des objets synthétisés. L'utilisation de cette technique qui nécessite un contraste électronique élevé est rendue possible grâce à la synthèse des Ge-imogolites à partir de concentrations décimolaires. De plus, le système Al/Ge a un pouvoir diffusant beaucoup plus important que le système Al/Si.

Trois composés ont été étudiés, un précurseur obtenu après la phase d'hydrolyse mais avant chauffage (0d), un composé intermédiaire obtenu après 2 jours de croissance à 95°C (2d) et un produit final synthétisé après 5 jours de croissance à 95°C (5d).

La structure des précurseurs a pu être définie. La courbe de diffusion des précurseurs de Ge-imogolite n'est pas en accord avec la description de petits tubes (anneaux) mais peut être modélisée par des fragments d'imogolites courbés avec un rayon de courbure deux fois plus important que dans la structure finale. Il s'agit d'une forme proche de celle d'une tuile. Ce rayon de courbure anormalement élevé peut s'expliquer par des lacunes de tétraèdres de germanium. En effet, l'analyse chimique combinée à l'EXAFS sont cohérents avec une proportion de lacunes atteignant 25%. En considérant que les atomes de Ge sont à l'origine de la courbure de la couche de gibbsite, plus il y a de lacunes, plus le rayon de courbure est élevé. La diminution de lacunes dans les premiers stades de la croissance permettrait ainsi de courber au fur et à mesure la couche de gibbsite facilitant la fermeture du tube. Contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature, les proto-Ge-imogolites ne sont pas amorphes (MUKHERJEE et al., 2007), ces composés peuvent être décrit comme étant structurés à courte distance.

Le produit final obtenu après 5 jours de croissance est caractéristique de la structure de la Ge-imogolite (DRX, EXAFS et RMN). Cependant, des difficultés persistent pour modéliser la courbe de diffusion (SAXS), le travail est en cours.

Le produit intermédiaire obtenu après deux jours de croissance a également la signature de la structure de la Ge-imogolite à l'échelle locale, ainsi qu'à plus grande échelle : les oscillations observées sur la courbe de diffusion sont similaires à celles observées pour le produit final mais moins marquées. Le signal est cohérent avec la présence de tubes courts.

Enfin, nous avons pu montrer qu'une partie de l'Al ne réagissait pas, cette proportion est constante pour les trois étapes et ne participe donc pas à la croissance. La croissance aurait donc lieu par une agrégation bord à bord de petits fragments ou tubes donnant naissance à des Ge-imogolites de 20 nm environ.

Cette étude a permis de déterminer les mécanismes de croissance des Ge-imogolite et en particulier la caractérisation des précurseurs (proto-Ge-imogolite) (Figure 19). On peut penser que les mécanismes

menant à la structure des Si-imogolites sont semblables.

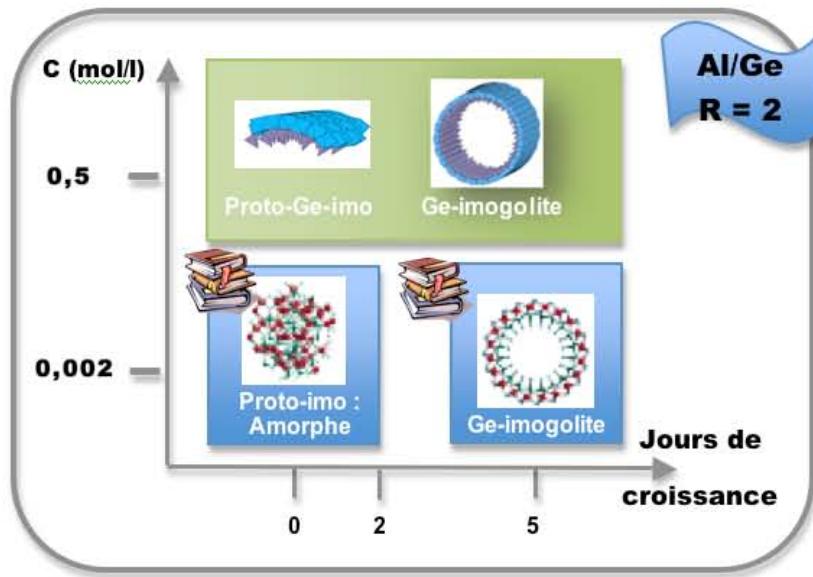


Figure 19. Proto-imogolite : fragment lacunaire de Ge-imogolite.

### 3.2. Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes (soumis à Nano Letters).

Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Maillet P., Thill A., Spalla O., Olivi L., Cognigni A., Ziarelli F., Bottero, J.Y.

#### 3.2.1. Introduction

Over the past two decades, there has been an increasing interest in non-carbon based nanotubes because of their unique properties in terms of chemical reactivity, optical properties and a high specific surface area. The literature generally considers that the first synthesis of an inorganic nanotube (tungstene disulfide) was performed in 1992 by Tenne et al.(REMSKAR, 2004; TENNE, 2006; TENNE et al., 1992). Since this date, numerous protocols to obtain other inorganic nanotubes were developed and included template processes (MAYYA et al., 2001; WANG et al., 2007), reverse micellar systems (LISIECKI et al., 2000), vapor depositions (LIU and BANDO, 2003), electrochemical reactions (ZHAO et al., 2003). Nevertheless, imogolite nanotubes ( $\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{H}_4$ ) were successfully synthesized even sooner in 1977 (FARMER et al., 1977). Imogolite is a natural mineral formed in volcanic soils. It consists of a single-walled aluminosilicate nanotube with an inner and outer diameter of 1 and 2 nm respectively, and a length ranging from a few tens to several hundred of nanometers. The wall of the imogolite nanotube is composed of a curved gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) layer on the outer surface, and silicate

tetrahedra linked to 6 aluminum octahedra inside the tube (CRADWICK et al., 1972). It has been observed in natural system for the first time in 1962 (YOSHINAGA and AOMINE) and its structure was well-characterized ten years later using X-ray diffraction (CRADWICK et al., 1972). The synthesis of imogolite nanotubes involves a simple hydrolysis step followed by a growth step at 95°C (FARMER et al., 1977). This very simple synthesis protocol is in contrast with the far more complicated multiple step processes generally implemented in nanofabrication and thus explains the great interest for imogolite nanotubes.

However, all the current imogolite synthesis protocols are not suited to readily yield significant amounts of material. Indeed since initial concentration of reagents lies in the millimolar range (FARMER et al., 1977), the synthesis of only 1 g of imogolite involves processing an initial reaction volume of at least 10 liters. This is a major drawback which hinders the transition from the laboratory- to the pilot/industrial scales, thereby diminishing the interest in the development of the applications for imogolite nanotubes. Efforts to control and improve reaction yield, length and diameter of the nanotubes requires the knowledge of the growth mechanisms of the nanotubes, i.e. identifying the nature and structure of precursor structure and how they assemble into a nanotubular structure. The accurate determination of the nucleation stage requires *in situ* characterization by combining local scale and semi-local scale techniques such as X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Small Angle X-ray Scattering, (SAXS). However, a detailed determination of the growth mechanism could not be obtained to date, due to limitations specific to each technique. Due to low difference in electronic contrast between Al and Si, XAS is not well suited to determine the coordination environment of these two elements. The use of *in situ* SAXS to study the semi-local scale (size and shape) is generally limited due to the low concentration of nanotubes in solution and a relatively low electronic contrast with the solvent, both leading to poor signal/noise ratio. NMR has proven to be useful to characterize the final synthesis products but, until now, no description of the imogolite formation based on NMR data is available in the literature.

A way to overcome these difficulties is to use alumino-germanate analogue of imogolite (Ge-imogolite). Indeed several authors reported the synthesis of imogolite-like nanotubes, ( $\text{Al}_2\text{GeO}_7\text{H}_4$ ), by substituting silicon with germanium (ACKERMAN et al., 1993; KONDURI et al., 2007; LEVARD et al., 2008; MUKHERJEE et al., 2005; MUKHERJEE et al., 2007; WADA and WADA, 1982). These nanotubes exhibit a higher electronic contrast thus enhancing XAS and SAXS sensitivity. A recent study investigating the growth mechanisms of Ge-imogolite nanotubes revealed that the Ge-imogolite formation is the result of the re-combination of amorphous nanoscale nuclei of about 6 nm (MUKHERJEE et al., 2007). However, the structure and composition of these precursors could not be determined since the low amount of materials prevented the authors from using *in situ* SAXS. Moreover no XAS was used to determine the evolution of Ge atomic environment during growth stage.

Recently, a new synthesis protocol allowed the formation of the alumino-germanate nanotubes from solutions one hundred times more concentrated than previously reported protocols (LEVARD et al., 2008), thus opening the route for an *in situ* SAXS characterization of the formation mechanisms of the alumino-germanate nanotubes.

The aim of the present study is to take advantage of the improved analysis conditions enabled by this new synthesis protocol in terms of electron contrast and concentration, to further investigate the growth mechanisms of Ge-imogolite. To this end, samples obtained at different stages of the synthesis were examined by a combination of local (XAS at the Ge-K edge and  $^{27}\text{Al}$  NMR) and semi-local scale technique (SAXS).

### **3.2.2. Materials and methods.**

#### **Synthesis of the aluminogermanate nanotubes**

Tetraethoxygermanium was added to a  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  aluminum perchlorate solution. The  $[\text{Al}]/[\text{Ge}]$  ratio was set to 2. The mixture was then slowly hydrolyzed by addition of a NaOH solution ( $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  at  $1.5 \text{ mL.min}^{-1}$ ) until a hydrolysis ratio ( $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ ) of 2 was reached. This ratio corresponded to a pH value of 3.5. The aluminum concentration after base addition was  $0.167 \text{ mol.L}^{-1}$ . The obtained solution was stirred during 12 h. At this point, a third of the solution was set aside for the structural study of the precursor ( $t=0$  day). The remainder solution was divided to obtain samples heated at  $95^\circ\text{C}$  in Teflon bottles for 2 and 5 days. For each of the three samples, half was dialyzed using a 8000 daltons membrane against ultrapure water (dialysate / retentate volume ratio = 100) to withdraw residual salts and excess alcohol. Thus six samples were obtained: three dialyzed and three non-dialyzed solutions at  $t = 0$ , 2, and 5 days. SAXS measurements were performed *in situ*, i.e. on the suspensions, whereas freeze dried samples were used for NMR and XAS characterization.

#### **Structural characterization.**

**EXAFS.** Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) spectra were recorded in transmission mode on beamline 11.1 at the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). Spectra were acquired using a Si(111) monochromator above the Ge K-edge (11103 eV). The ion chambers for incident and transmitted beam were filled with Ar and  $\text{N}_2$ . The high signal/noise ratio permitted to scan EXAFS spectra up to  $16 \text{ \AA}^{-1}$ . EXAFS spectra were analyzed using standard procedures for data reduction with a set of software developed by Michalowicz.(1997) EXAFS oscillations were recalculated using amplitude and phase functions obtained with the FEFF8 code (ANKUDINOV et al., 2002; NEWVILLE, 2001). FEFF functions were validated for each scattering path by modeling the spectra of well-characterized crystalline model compounds (Ge oxide and Ge-talc). The uncertainties

on R (distance between two atoms) and N (number of atoms) were  $\pm 0.01\text{\AA}$  and  $\pm 10\%$ , respectively (TEO, 1986).

**NMR.**  $^{27}\text{Al}$  Single Pulse Magic Angle Spinning (SP MAS) NMR spectra were obtained with a Bruker Avance 400 MHz WB spectrometer (magnetic field 9.4T) operating at a  $^{27}\text{Al}$  resonance frequency of 104.3 MHz and using a commercial Bruker 2.5 mm double-bearing probe head. About 12mg of samples were placed in a zirconium dioxide rotor of 2.5-mm outer diameter and spun at a Magic Angle Spinning rate of 20 kHz. Typical acquisition parameters included 1.0  $\mu\text{s}$  90° pulse, 2 s recycle delays, 528 scans and an acquisition time of 20 ms. Chemical shifts were referenced to 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution, whose resonance was set to 0 ppm.

**SAXS.** The experimental set up includes a rotating anode and collimating optics providing a monochromatic beam ( $\lambda=0.1548\text{ nm}$ ) of  $1\times 1\text{ mm}^2$  at the sample position with a total incident flux of  $10^7$  photons/s. The transmitted flux is measured by an ionization chamber after the sample. A gas detector is placed after the 300 mm diameter output window of the vacuum chamber at a distance of 1180 mm from the sample. The direct beam hits an opaque lead beam-stop in a position as asymmetric as possible in order to increase the range of scattering vectors. In this configuration, a ratio  $q_{\max}/q_{\min}$  of 34 is reached with  $q_{\max}=0.5\text{ \AA}^{-1}$  and  $q_{\min}=0.015\text{ \AA}^{-1}$ . The scattering vector  $q$  is defined as  $q=k_d-k_i$  (the wave vectors of the incident and diffracted beams) and has a modulus of  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$  where  $\lambda$  is the incident wavelength and  $2\theta$  is the scattering angle. The counting time is 1800 s and the signal is corrected for background. Standard procedures are applied to obtain the scattered intensity in  $\text{cm}^{-1}$  as a function of scattering vector  $q$  (NARAYANAN, 2008).

### 3.2.3. Results.

#### Dialysis experiment and quantification of the non-reactive phase.

The  $[\text{Al}]/[\text{Ge}]$  ratio before hydrolysis was quantified by ICP-AES and found equal to 2.28. The discrepancy between the theoretical ( $[\text{Al}]/[\text{Ge}]=2$ ) and experimental value may arise from the low stability of tetraethoxygermanium. Fast hydration and/or drying of the reagent may be responsible for the missing germanium fraction (precipitation/adsorption at the surface of sampling devices...).

The quantification of the Ge and Al in the dialysate at  $t=0$  day (table 3) indicated that 64% of Ge and 67% of Al are either unreacted (monomers) or involved in species (oligomers) small enough to cross the 8000 Da dialysis membrane. Nanotube precursors, which are assumed to be in the retentate, represent only a small fraction of the initial Al and Ge. After two days of heating, the proportions of Ge and Al in the dialysate decreased to 16% and 31% respectively and did not evolve significantly upon further heating.

*Tableau 3. ICP-AES analysis of Al and Ge quantities in the dialysate and retentate for samples at t=0, 2 and 5 days of aging. Quantities are given in absolute values in order to simplify the mass balance determination.*

		T = 0 day	T = 2 days	T = 5 days
Ge and Al quantity In the raw solution (mol)	Ge	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$
	Al	$3.33 \cdot 10^{-3}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$
(=A)	Al/Ge	2.28	2.28	2.28
Ge and Al quantity in the Dialysate (mol) (=B)	Ge	$0.94 \cdot 10^{-3}$	$0.24 \cdot 10^{-3}$	$0.29 \cdot 10^{-3}$
	Al	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$
total Ge and Al quantity in the retentate (mol) (calculated from A-B)	Ge (=C)	$0.52 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$
	Al (=D)	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$2.27 \cdot 10^{-3}$
Al/Ge ratio in the Dialyzed solid sample	calculated (from D/C)	2.10	1.89	1.94
	measured (ICP)	2.14	1.93	1.95

### Structural local scale characterization.

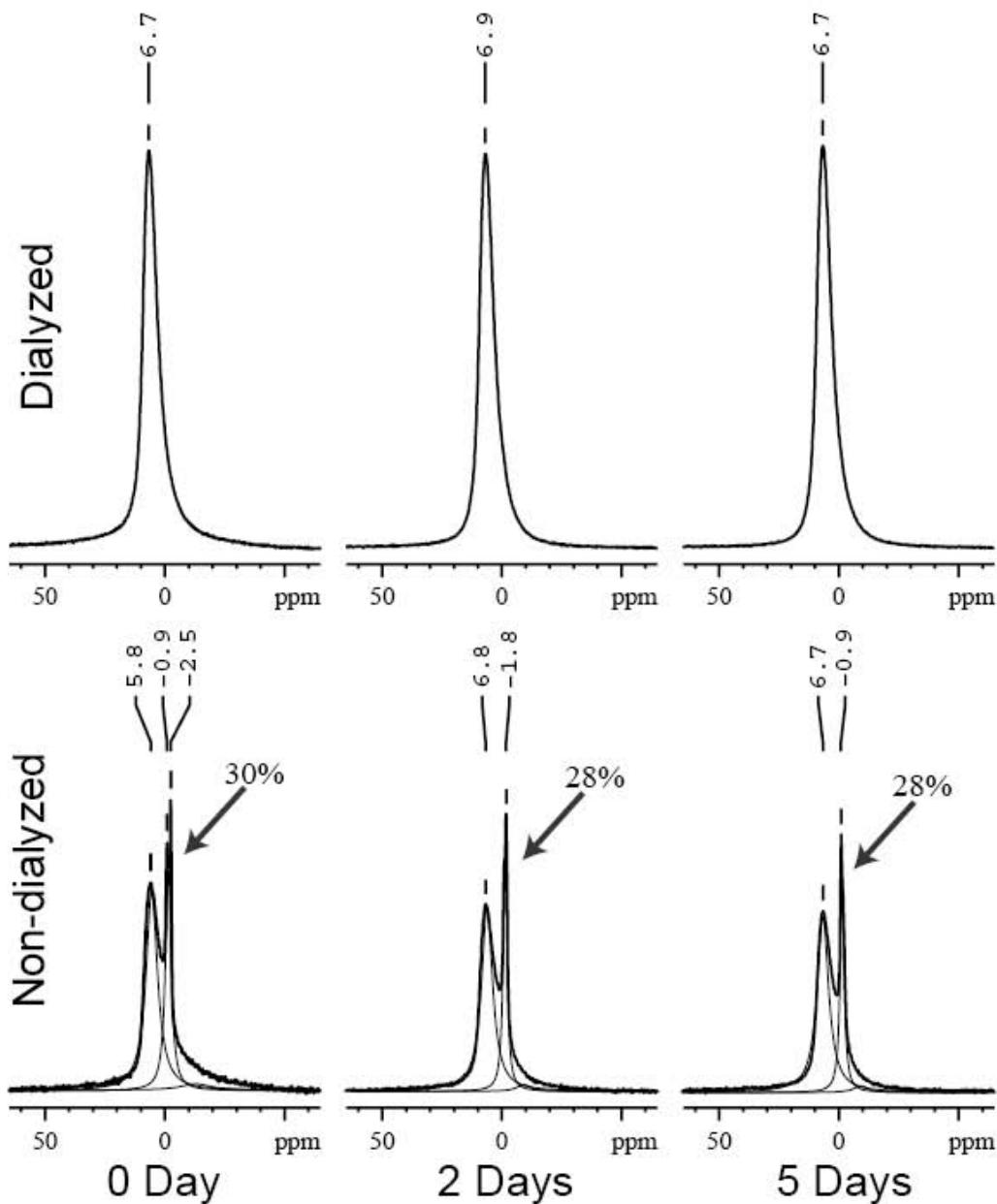


Figure 20.  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of dialyzed- (top) and non-dialyzed samples (bottom) and proportion of monomeric Al obtained by line-fitting after  $t = 0, 2$  and  $5$  days of aging.

For all three dialyzed samples at  $t=0$ ,  $2$  and  $5$  days, the  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra display a single downfield resonance at  $6.8 \pm 0.1$  ppm (Figure 20, top), which is in the chemical shift region indicative of six-fold O coordinated aluminum (AKITT, 1989; KINSEY et al., 1985). This shift is within the 5-7 ppm range reported for Si-imogolite (GOODMAN et al., 1985) and a slightly lower than the 8-11 ppm shift range reported for Al in gibbsite (KINSEY et al., 1985; SMITH, 1993). Therefore this 6.8

ppm line can be attributed to Al in larger clusters with a gibbsite structure, the lower chemical shift than the "infinite" gibbsite phase being a consequence of a lesser polymerization level (KIRKPATRICK et al., 1985). Tetrahedrally coordinated aluminum was not detected in our samples, as opposed to previous observations revealing various amounts of four-fold coordinated Al with a shift around 55-60 ppm in products obtained using the same synthesis protocol with Si instead of Ge (GOODMAN et al., 1985).

The NMR spectra of the non-dialyzed samples (Figure 20, bottom) also show a contribution in the 5-7 ppm range, and is attributed to the same local environment of Al. In the case of the non dialyzed samples, there is a difference between t=0 and more aged samples: at t=0, the 5.8 ppm chemical shift could be either due to a lesser polymerization level of Al, or be the consequence of overlapping resonances. Upon heating of the material, the chemical shift at 6.7 ppm for this line is identical to the dialyzed samples. Besides a signal in the 5-7 ppm range, the spectra of the three non-dialyzed samples (Figure 20, bottom) display additional sharp resonances around 0 ppm and -2 ppm corresponding to unreacted Al monomers. Indeed, the 0 ppm shift corresponds to the reference  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$  octahedron and the -2 ppm line is identical to the shift observed for the solid Al perchlorate. The amount of non-reactive monomeric Al can be estimated by peak surface integration (Figure 20, bottom). The proportion of unreacted monomers obtained by peak surface integration is around 30% of the initial Al for all three samples.

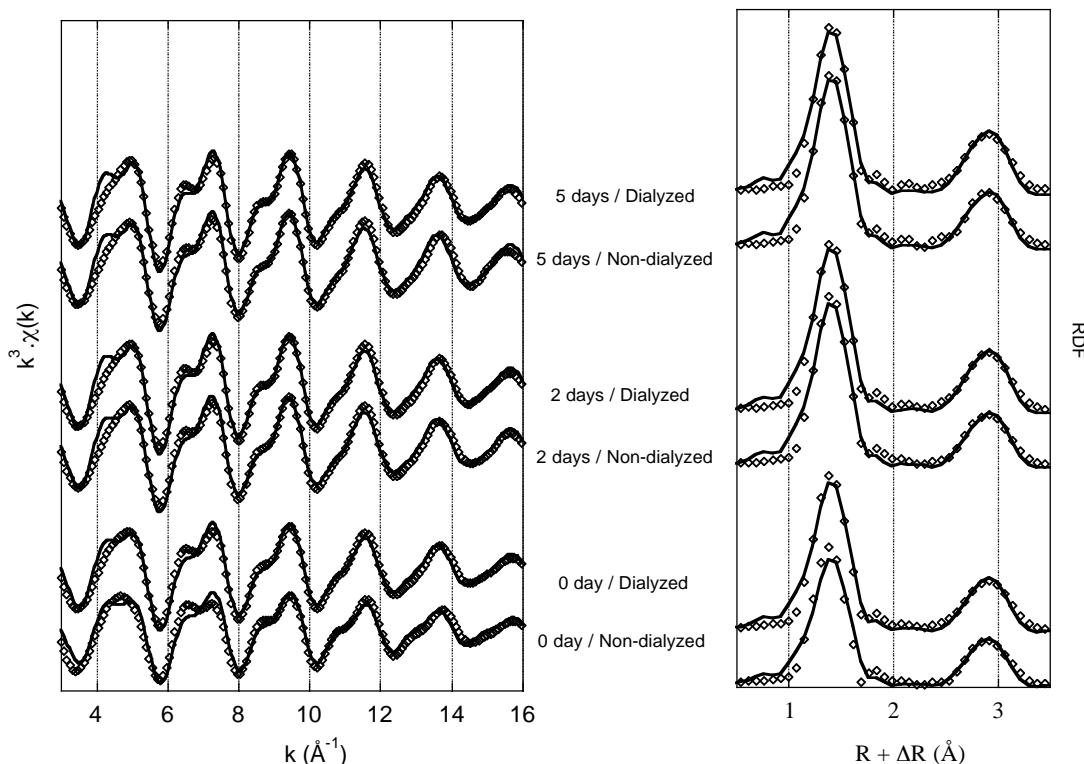


Figure 21.  $k^3\chi(k)$  EXAFS spectra and radial distribution functions (RDF) at the Ge-K edge of dialyzed and non-dialyzed samples after 0, 2 and 5 days of aging.

Tableau 4. Ge K-edge EXAFS fitting parameters of the calculated spectra.

Samples	R window (Å)	Ge-O shell			Ge-Al shell		
		N <sub>O</sub> <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	σ <sup>(3)</sup>	N <sub>Al</sub>	R	σ
0 day / Dialyzed	1.07-3.34	4.2	1.75	0.05	4.5	3.26	0.07
0 day / Non-dialyzed	1.07-3.36	3.8	1.71	0.06	3.4	3.26	0.07
2 days / Dialyzed	1.07-3.36	4.5	1.75	0.05	5.5	3.26	0.08
2 days / Non-dialyzed	1.07-3.36	4.4	1.75	0.05	4.9	3.26	0.08
5 days / Dialyzed	1.07-3.47	4.4	1.75	0.05	5.9	3.26	0.08
5 days / Non-dialyzed	1.07-3.36	4.4	1.75	0.05	5.3	3.26	0.08

(1) Coordination Number ± 10%

(2) Radial Distance ± 0.02 (Å)

(3) Debye-Waller factor (Å)

The  $k^3(\chi(k))$  EXAFS spectra and radial distribution functions (Figure 21) of the six samples are very similar. Indeed all spectra could be fitted with the same two atomic contributions, i.e. oxygen atoms in the first coordination shell and aluminum atoms on the second one. The fitting parameters are summarized in table 4. For all 6 samples, the first shell is characteristic of a tetrahedral coordination of Ge atoms as observed for Ge-imogolite (LEVARD et al., 2008). As expected, at all reaction times, the number of Al atoms in the second coordination sphere of Ge is lower for the non-dialyzed than for the dialyzed sample (Table 4). This difference is less pronounced from t=2 days. For the dialyzed samples, the number of Al atoms in the second shell increases from  $4.5 \pm 10\%$  at t=0 day to about  $6 \pm 10\%$  for t=2 and 5 days (Table 4). This Ge coordination after 2 and 5 days is consistent with the local environment of Ge described for imogolite.(LEVARD et al., 2008) Since the EXAFS signal corresponds to an average over the whole sample, the lower number of detected Al atoms for t=0 day, may be the result of the presence of multiple binding environment for Ge.

**Structural characterization at the semi-local scale.** The structure at a larger scale was examined by SAXS for the same samples as above, i.e. at t=0, 2 and 5 days, and one additional sample at t=3 days (Figure 22). The sample at t=0 day, shows a scattering signal which confirms the presence of a condensed phase. The scattered intensity levels off at  $q < 0.08-0.1 \text{ Å}^{-1}$ , indicating a maximum particle size around 4-5 nm, which is in the same size range than the 6 nm precursors reported from a previous light scattering results (MUKHERJEE et al., 2007). The shape of the curve at t=0 also indicates the absence of monodisperse nanoparticles or short nanotubes (nanorings), as these would cause intensity oscillations. Upon heating ( $t \geq 2$  days), the scattering signal displays oscillating intensities for  $q > 0.1$

$\text{\AA}^{-1}$ . The oscillations are not shifted in  $q$  with reaction but are more pronounced for the samples at  $t=3$  and 5 days, which have quasi-identical scattering curves. The intensity maximum at low  $q$  increases sharply from 0 to 3 days and is constant thereafter. The last curve (5 days) corresponds to a suspension of nanotubes with a mean diameter of 3 nm and length of about 20 nm (LEVARD et al., 2008). It can be reasonably assumed that the lower intensity maximum for  $t = 2$  days is due to shorter nanotubes with the same diameter.

It is one general property of scattering that the second momentum of the intensity (called the "invariant"  $Q$ ) does not depend upon the structure of the scattering sample but only on the volume fraction and scattering length density contrast  $\Delta\rho$  of the scattering object: (GLATTER and KRATKY, 1982)

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 V$$

When  $Q$  is computed in the experimental  $q$  range between 0.015 and 0.45  $\text{\AA}^{-1}$ , the ratio  $Q/Q_0$  (where  $Q_0$  is the invariant for the sample at  $t=0$ ), is 1.08 and 0.96 for  $t=2$  and 5 days respectively. Thus, there is no significant variation of the volume fraction of scattering objects between the samples. This suggests that the nanotubes grow from smaller particles with almost the same electronic density than the nanotube wall.

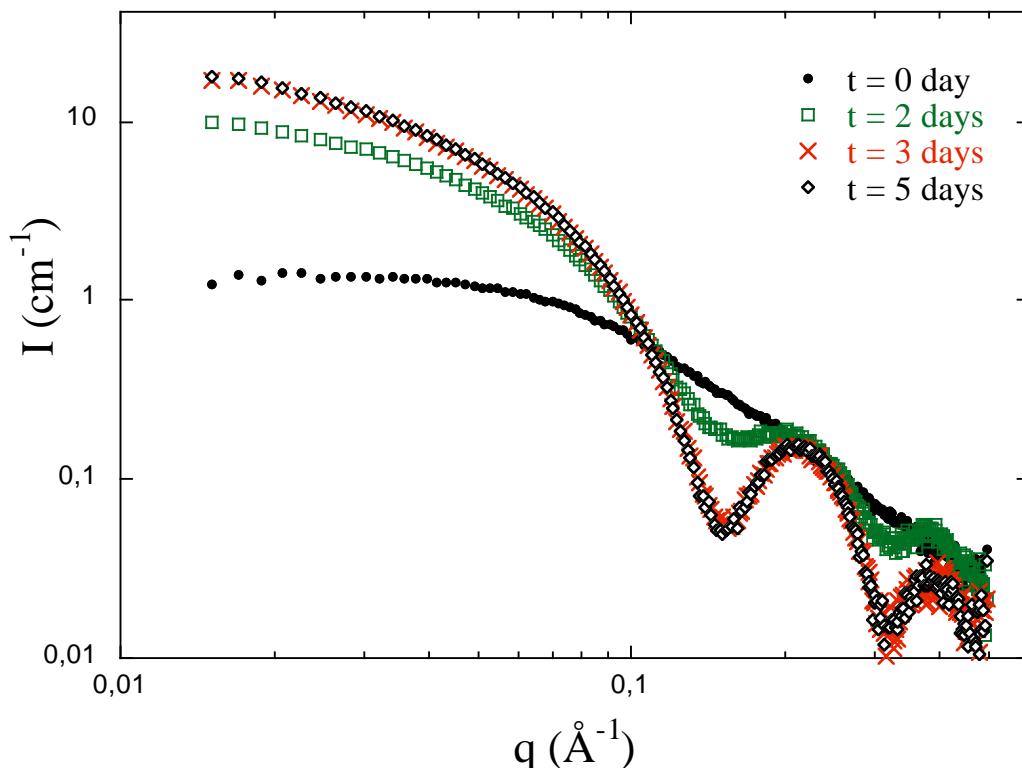


Figure 22. Small Angle Scattering intensities measured at  $t=0, 2, 3$  and 5 days of aging.

### 3.2.4. Discussion

**Unreacted phase and precursor proportion.** The dialysis allows excess salts to be removed from the sample (the retentate) as well as unreacted Al and Ge. NMR results indicate that, at all reaction times, the proportion of Al monomers ( $\text{Al}_m$ ) in the non-dialyzed sample is about 30% of the initially introduced Al (i.e.  $\text{Al}_m = 3.33 \cdot 10^{-3} * 30\% = 0.99 \cdot 10^{-3}$  mol). For the systems at two and five days, this monomeric Al fraction accounts for nearly all the Al measured by ICP-AES in the dialysate, viz.  $1.03 \cdot 10^{-3}$  mol and  $1.06 \cdot 10^{-3}$  mol for  $t=2$  and  $t=5$  days respectively (table 3)

For the sample at  $t = 0$  day however, the quantities of Al and Ge measured in the dialysate are significantly higher ( $\text{Al}= 2.24 \cdot 10^{-3}$  mol) than for  $t = 2$  and 5 days. According to our NMR data, only 45% of this amount corresponds to Al monomers. The remaining fraction of Al in the dialysate consists of small Al polymers, also called oligomers, whose sizes are smaller than the pore size of the dialysis membrane. There is no well defined resonance associated with this high proportion of oligomers (about one third of the initial Al) on the NMR spectrum. Al oligomers, or generally speaking, poorly polymerized Al species typically have a resonance in the 3-6 ppm range (AKITT, 1989; MASION et al., 1994). The 5.8 ppm peak may then be due to the overlap of the 6.7 ppm peak corresponding to the retentate (Figure 20) with  $\text{Al}_o$  resonance(s) rather than to a single Al coordination environment.

**Precursor structure.** At  $t=0$  day, Al and Ge are present in the form of monomers and oligomers, which can be dialyzed, and larger polymers remaining in the retentate. This polymeric fraction will be named ‘precursor’ hereafter. The atomic environment of Al and Ge in the precursors exhibit substantial differences compared to fully formed Ge-imogolite nanotubes.

Indeed, for the dialyzed sample (i.e. the polymeric fraction) at  $t=0$ , the Ge K-edge EXAFS data are fitted using the same Ge-O and Ge-Al distances as in the fully developed imogolite structures but with a much lower number of Al atoms around Ge tetrahedra ( $N=4.5 \pm 10\%$  instead of 6). Considering a fully developed imogolite, the effect of tube length on the number of neighboring aluminum atoms around Ge can be calculated. The  $\text{GeO}_4$  tetrahedra sites are either in the core of the tube ( $\text{Ge}_{co}$ ) where 6 Al atoms surround Ge, or at the end of the tube ("edge sites"  $\text{Ge}_{es}$ ) where an average of 3 Al are in the coordination environment of Ge (2 to 4 aluminum neighbors) (Figure 24, inset 1). The average number of aluminum octahedra surrounding Ge atoms in a nanotube is obtained as follows:

$$N_{\text{Al}} = (6.f(\text{Ge}_{co}) + 3.f(\text{Ge}_{es})) / (f(\text{Ge}_{co}) + f(\text{Ge}_{es})) \quad (\text{eq.2})$$

$$f(\text{Ge}_{co}) / f(\text{Ge}_{es}) = (3-N_{\text{Al}})/(N_{\text{Al}}-6) \quad (\text{eq.3})$$

where  $f(\text{Ge}_{co})$  and  $f(\text{Ge}_{es})$  correspond to the fraction of Germanium atoms in the core and the edge of nanotubes or nanotubes fragment respectively.

In our case, with  $N_{\text{Al}} = 4.5$ , equation (3) indicates  $f(\text{Ge}_{\text{co}})/f(\text{Ge}_{\text{es}}) = 1$  or  $f(\text{Ge}_{\text{co}}) = f(\text{Ge}_{\text{es}}) = 0.5$ .

Within the imogolite structure, the Ge atoms are located in a circular fashion along the tube axis. Mathematically, an equal number of edge and core sites implies the presence of tubes with only 4 Ge rings. Assuming a circular precursor structure, this would indicate the presence of very short tube sections.

However, the SAXS data do not support this hypothesis regarding the structure of the precursor. At  $t=0$ , the presence of a suspension of short nanotubes with a nearly constant diameter can be excluded from the absence of intensity oscillations (Figure 22). Indeed, due to the form factor, such structures cause marked oscillation of the scattered intensity. A scattering signal similar to the  $t=0$  curve can be obtained with a mixture of ring shaped structures with varying diameter, thus canceling out the oscillations. However a polydispersity in ring diameter is inconsistent with the scattering curves obtained with the samples after 2 and 5 days of heating, which are characteristic of structures with constant diameter (oscillations at the same  $q$  positions).

Since circular structures can reasonably be excluded for the precursors, curved layers in the shape of roof tiles have been considered. Model structures have been built taking into account our experimental data concerning the coordination environment of Ge (4.5 Al neighbors), the proportion of edge and core sites  $f(\text{Ge}_{\text{co}}) = f(\text{Ge}_{\text{es}}) = 0.5$ , and the maximum size (5nm). Two models structures (models A and B) for the precursors are proposed table 5. The curvature of these models is half the curvature of the final Ge-imogolite nanotube in order to avoid intensity oscillatory features on the scattering signal. Indeed, the scattering of a more curved version of model B, called B', displays marked intensity oscillations for  $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure 23). For the first model (model A), the Al/Ge ratio of 1.57 is smaller than the experimental value ( $R_{\text{exp}} = 2.14$ ). The resulting curve computed using Debye's formula (PEDERSEN, 2002) displays a stronger scattering than the experimental signal (Figure 23). To better fit the experimental intensity (Figure 23), the second model (model B) includes 26% Ge vacancies, which results in a decrease of the electron density of the layer decreases from 2.02 to 1.5 electrons/ $\text{\AA}^3$  and in an Al/Ge ratio of 2.12, close to the measured value (2.14).

Tableau 5. Two possible models of Ge-imogolite precursors nanotubes. For both models, the  $R = Al/Ge$  ratio, the average number of  $Al$  neighbors per  $Ge$  atoms ( $=N_{Al}$ ) and the length  $L$  are given.

( :  $Al$  octaedra ; :  $Ge$  tetrahedra).

	A	B
$R$	1.57	2.12
$N_{Al}$	4.5	4.5
$L$ (nm)	5.3	5.3

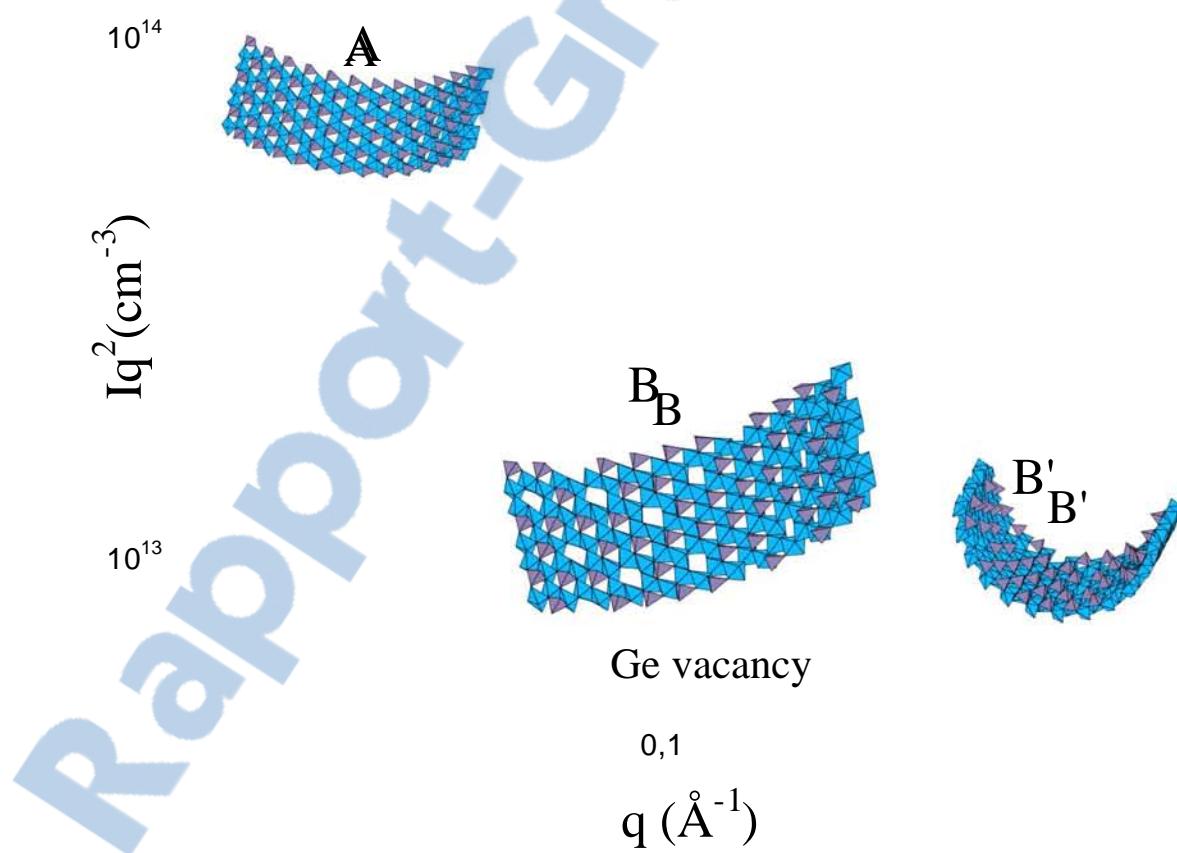


Figure 23.  $Iq^2$  versus  $q$  plot for SAXS obtained for  $t=0$  day (open circles). The different lines are scattered intensities obtained for the different models: Model A without vacancies (black line), model B with vacancies (green line), model B' with vacancies and the curvature of the final nanotube (red line).

The model B is of course only one possibility for the structure of the precursors at t=0. The actual precursor suspension consist most likely of a number of structures with a similar shape with varying size (up to the measured 5 nm), curvature and proportion of vacancies.

**From the precursors to the nanoring/nanotube.** As already suggested for the formation of Si-imogolite (CRADWICK et al., 1972), the atoms in tetrahedral coordination may be responsible for the curvature of the gibbsite layer. In our case, the curvature may be the consequence of shorter O–O distances in the Ge tetrahedron (about 2.8 Å) than in the Al di-octahedral vacancy (about 3.2 Å)(Figure 24, inset 2). Thus, increasing the number of Ge sites results in more curved structure. The maximum of curvature is reached when all vacant sites on the gibbsite layer are occupied by Ge tetraedra thus facilitating the nanotube formation.

**Ge-Imogolite growth by edge-edge aggregation of short nanotubes.** After two days of growth, the coordination environment of Al and Ge as determined by EXAFS and NMR is characteristic of the final structure of Ge-imogolite, i.e. Al hydrolyzed and polymerized into a gibbsite layer configuration and Ge tetrahedra are linked to the gibbsite layer by 6 Al octahedra. At a larger scale, the nanotube structure has been observed for two and five days by SAXS experiments. The two products exhibit a quasi-constant diameter. The difference between the two samples is an increase of the scattered intensity at low q. This increase without any shift of the oscillations is the signature of a growth in length of the nanotubes with a constant average diameter.

Between 2 and 5 days the nanotubes grow from a suspension of nanotube sections and in the presence of a constant monomer fraction. This leads to the hypothesis that the final nanotubes are obtained from the assembly of already formed shorter nanotubes or nanotubes sections and not by the condensation of monomers on the nanotube edges.

Previous findings clearly demonstrated the tubular strucutre of the final product obtained under the present experimental conditions (LEVARD et al., 2008). This is confirmed by the intensity oscillation at  $q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$  and  $q=0.32 \text{ \AA}^{-1}$ , which, considering the signal/noise ratio at large q, is consistent with the theoretical values for a cylinder, i.e.  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  and  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ .

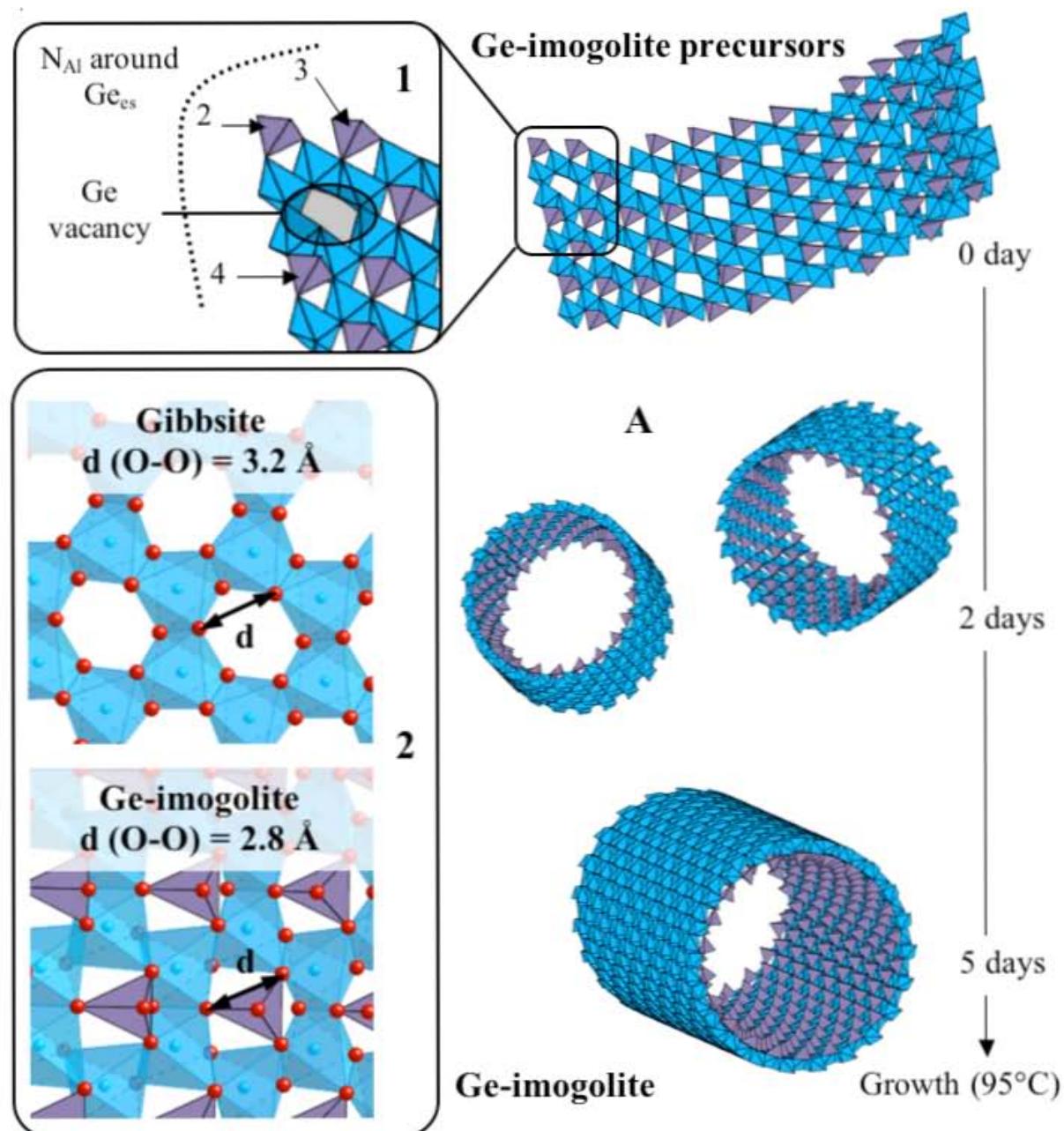


Figure 24. Proposed growth mechanisms of Ge-imogolite nanotubes.

### 3.2.5. Conclusion

The growth mechanisms of Ge imogolite have been investigated at the molecular- and semi-local scale. The volume fraction of solid formed initially remains constant during the formation of the nanotubes, only the spatial organization of this solid phase evolves during the five days of reaction. A model structure for precursors at  $t = 0$  day consists of fragments of nanotubes of about 5 nm with 26% Ge vacancies and half the curvature of the final nanotube. The coordination environments of Al and Ge within the precursors show marked similarities with the final product. The final tubular structure is

## 4. BILAN DU CHAPITRE 3

### 4.1. Al/Si et Al/Ge, deux systèmes divergeants

Cette première partie a permis de mettre en avant la particularité du système Al/Ge par rapport au système Al/Si. Les résultats obtenus dans cette première partie concernant les aluminogermanates, combinés à la structure des aluminosilicates décrite dans la littérature pour des conditions de synthèses similaires, soulignent des divergences entre les deux systèmes :

- A partir de concentrations décimolaires, pour un rapport d'hydrolyse de 2, dans un cas, des Ge-imogolites sont synthétisées (Système Al/Ge) alors que dans l'autre, des allophanes riches en Al sont formées (Al/Si).
- L'étude de l'impact du rapport d'hydrolyse sur la synthèse a permis de mettre en avant la formation de Ge-imogolite lacunaire, jamais observé pour le système Al/Si.
- Enfin, quel que soit le rapport d'hydrolyse, le Ge ne polymérisé pas. Au contraire, pour le système Al/Si, le Si polymérise pour des faibles rapports d'hydrolyse, formant des allophanes riches en Si.

Les aluminogermanates ne sont donc pas de bons analogues des allophanes riches en Al et riches en Si. Leur étude ne nous a pas permis de conclure sur la structure des allophanes.

### 4.2. Optimisation de la synthèse des Ge-imogolites, structure des proto-Ge-imogolites et mécanismes de croissances

Cette étude a permis d'optimiser la synthèse de Ge-imogolite en augmentant la productivité par trois ordres de grandeur. Cette nouvelle avancée a permis de caractériser la structure des proto-Ge-imogolites ainsi que les mécanismes de croissance des Ge-imogolites. On peut penser que les mécanismes menant à la formation des Si-imogolites sont identiques.

La structure des proto-imogolites décrites dans ce chapitre est de plus en plus proche de la structure proposée pour les allophanes riches en Al, à savoir des fragments courbés de type imogolite avec un rayon de courbure variable et une dimension de l'ordre de 5 nm. Nous tenterons par la suite de déterminer s'il existe vraiment une différence notable entre ces deux composés.

La suite de cette étude a pour objectif de mieux comprendre le système Al/Si, caractériser les mécanismes de croissance des allophanes et expliquer la divergence entre les deux systèmes Al/Si et Al/Ge.

## 5. REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES

- Ackerman W. C., Smith D. M., Huling J. C., Kim Y. W., Bailey J. K., and Brinker C. J. (1993) Gas Vapor Adsorption in Imogolite - a Microporous Tubular Aluminosilicate. *Langmuir* **9**(4), 1051-1057.
- Akitt J. W. (1989) *Multinuclear studies of aluminium compounds*. Elsevier Science.
- Alvarez-Ramirez F. (2007) Ab initio simulation of the structural and electronic properties of aluminosilicate and aluminogermanate natotubes with imogolite-like structure. *Physical Review B* **76**(12).
- Ankudinov A. L., Bouldin C. E., Rehr J. J., Sims J., and Hung H. (2002) Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Physical Review B* **65**(10).
- Childs C. W., Hayashi N., and Newman R. H. (1999) Five-coordinate aluminum in allophane. *Clays and Clay Minerals* **47**(1), 64-69.
- Childs C. W., Parfitt R. L., and Newman R. H. (1990) Structural studies of silica srpings allophane. *Clay Minerals* **25**, 329-341.
- Cradwick P. D. G., Farmer V. C., Russel J. D., Masson C. R., Wada K., and Yoshinaga N. (1972) Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.* **240**, 187-189.
- Denaix L. (1993) Synthese et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes., Universite de Paris VI.
- Denaix L., Lamy I., and Bottero J. Y. (1999) Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **158**(3), 315-325.
- Farmer V. C. and Fraser A. R. (1978) *Synthetic imogolite, a tubular hydroxylaluminium silicate*. M. M. Mortland and V.C. Farmer editors.
- Farmer V. C., Fraser A. R., and Tait J. M. (1977) Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 462-463.
- Glatter O. and Kratky O. (1982) *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press Inc.
- Goodman B. A., Russell J. D., Montez B., Eric O., and Kirkpatrick R. J. (1985) Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* **V12**(6), 342-346.
- Imamura S., Hayashi Y., Kajiwara K., Hoshino H., and Kaito C. (1993) Imogolte : A possible new type of shape-selective catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*(32), 600-603.
- Kinsey R. A., Kirkpatrick R. J., Hower J., Smith K. A., and Oldfield E. (1985) High-Resolution Al-27 and Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopic Study of Layer Silicates, Including Clay-Minerals. *American Mineralogist* **70**(5-6), 537-548.

- Kirkpatrick R. J., Smith K. A., Schramm S., Turner G., and Yang W.-H. J. (1985) Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Annual Reviews in Earth and Planetary Science* **13**, 29-47.
- Konduri S., Mukherjee S., and Nair S. (2006) Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes. *Physical Review B* **74**(3).
- Konduri S., Mukherjee S., and Nair S. (2007) Controlling Nanotube Dimensions: Correlation between Composition, Diameter, and Internal Energy of Single-Walled Mixed Oxide Nanotubes. *ACS Nano* **1**(5), 393-402.
- Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Olivi L., Dominici C., Grauby O., Woicik J. C., and Bottero J.-Y. (2008) Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(18), 5862-5863.
- Lisiecki I., Sack-Kongehl H., Weiss K., Urban J., and Pileni M. P. (2000) Annealing Process of Anisotropic Copper Nanocrystals. 1. Cylinders. *Langmuir* **16**(23), 8802-8806.
- Liu Z. W. and Bando Y. (2003) A novel method for preparing copper nanorods and nanowires. *Advanced Materials* **15**(4), 303-305.
- Maison A., Thomas F., and Bottero J.-Y. (1994) Formation of amorphous precipitates from aluminum-organic ligands solutions: macroscopic and molecular study. *Journal of noncrystalline solids* **171**(2), 191.
- Mayya K. S., Gittins D. I., Dibaj A. M., and Caruso F. (2001) Nanotubes Prepared by Templatting Sacrificial Nickel Nanorods. *Nano Letters*. **1**(12), 727-730.
- Michalowicz A. (1997) "EXAFS pour le MAC": A new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh. *Journal De Physique Iv* **7**(C2), 235-236.
- Montarges-Pelletier E., Bogenez S., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Ghanbaja J., Lartiges B., and Michot L. (2005) Synthetic allophane-like particles: textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **255**(1-3), 1.
- Mukherjee S., Bartlow V. M., and Nair S. (2005) Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions. *Chem. Mater.* **17**, 4900-4909.
- Mukherjee S., Kim K., and Nair S. (2007) Short, Highly Ordered, Single-Walled Mixed-Oxide Nanotubes Assemble from Amorphous Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(21), 6820-6826.
- Nakamura H. and Matsui Y. (1995) Silica-Gel Nanotubes Obtained By The Sol-Gel Method. *Journal Of The American Chemical Society* **117**(9), 2651-2652.
- Nakanishi R., Wada S. I., Suzuki M., and Maeda M. (2007) Heat-induced gelation of hydroxy-aluminosilicate synthesized by instantaneous mixing of sodium silicate and aluminum chloride. *Journal Of The Faculty Of Agriculture Kyushu University* **52**(1), 147-151.
- Narayanan T. (2008) Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In *Soft Matter Scattering, Imaging and Manipulation*, Vol. III (ed. R. Borsali and R. Pecora), pp. 1-59. Springer.

- Newville M. (2001) EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, 96-100.
- Ohashi F., Tomura S., Akaku K., Hayashi S., and S.-I. W. (2004) Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage. *Journal of materials science*(39), 1799-1801.
- Parfitt R. L. (1990) Allophane in New Zealand - A Review. *Australian Journal of Soil Research* **28**, 343-360.
- Pedersen J. S. (2002) Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems. In *Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to soft Condensed Matter* (ed. T. Zemb and P. Lindner), pp. 391-420. Elsevier.
- Remskar M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials* **16**(17), 1497-1504.
- Smith M. E. (1993) *Application of Al-27 NMR techniques to structure determination in solids*. Springer.
- SouzaFilho A. G., Ferreira O. P., Santos E. J. G., MendesFilho J., and Alves O. L. (2004) Raman Spectra in Vanadate Nanotubes Revisited. *Nano Lett.* **4**(11), 2099-2104.
- Tenne R. (2006) Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. *Nature Nanotechnology* **1**, 103-111.
- Tenne R., Margulis L., Genut M., and Hodes G. (1992) Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide. *Nature* **360**, 444-446.
- Teo B. K. (1986) *EXAFS: basic principle and data analysis*. Springer-Verlag.
- Wada S.-I. and Wada K. (1982) Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **30**(2), 123-128.
- Wada S. I., Eto A., and Wada K. (1979) Synthetic allophane and imogolite. *Journal of Soil Science* **30**, 347-355.
- Wang C. C., Kei C. C., Yu Y. W., and Perng T. P. (2007) Organic Nanowire-Templated Fabrication of Alumina Nanotubes by Atomic Layer Deposition. *Nano Lett.*
- Wu G., Zhang L., Cheng B., Xie T., and Yuan X. (2004) Synthesis of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Arrays through a Facile Sol-Gel Template Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(19), 5976-5977.
- Yoshinaga N. and Aomine S. (1962) Imogolite in some Ando soils. *soil Sci. Plant Nutr.* **8**(3), 22-29.
- Yu T., Park J., Moon J., An K., Piao Y., and Hyeon T. (2007) Synthesis of Uniform Goethite Nanotubes with Parallelogram Cross Section. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(47), 14558-14559.
- Zhao A. W., Meng G. W., Zhang L. D., Gao T., Sun S. H., and Pang Y. T. (2003) Electrochemical synthesis of ordered CdTe nanowire arrays. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **76**(4), 537-539.



**CHAPITRE 4. STRUCTURES DES ALUMINOSILICATES  
SYNTHESES A PARTIR DE CONCENTRATIONS  
DECIMOLAIRES ET DES ALUMINOSILICATES NATURELS**



## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 4. STRUCTURES DES ALUMINOSILICATES SYNTETISEES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET DES ALUMINOSILICATES NATURELS .....</b>	<b>123</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>123</b>
1.1. Etat des lieux .....	123
1.2. Objectifs du chapitre.....	123
<b>2. COMPOSITION CHIMIQUE, STRUCTURE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES ALLOPHANES SYNTETISEES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES .....</b>	<b>125</b>
2.1. Composition chimique des allophanes .....	125
2.2. Structure à l'échelle locale des allophanes et de leurs précurseurs.....	125
2.2.1. Structure à l'échelle locale des précurseurs des allophanes.....	125
2.2.2. Devenir de l'environnement atomique de l'Al et du Si après la période de croissance à 95°C .....	129
2.2.3. Bilan des résultats RMN sur la structure locale de AR1, AR1,5, AR2 et de leur précurseurs .....	131
2.2.3.1. <i>Les produits initiaux (avant chauffage)</i> .....	131
2.2.3.2. <i>Les produits finaux (après la période de croissance de 5 jours à 95°C)</i> .....	132
2.3. Cristallinité des allophanes .....	132
2.4. Caractérisation structurale des allophanes par microscopie électronique à transmission. ....	133
2.5. Cinétique de croissance de AR1, AR1,5 et AR2.....	134
<b>3. CARACTERISATION DES ALUMINOSILICATES NATURELS D'UN ANDOSOL REUNIONNAIS .....</b>	<b>136</b>
3.1. Minéralogie de l'échantillon naturel (sol brut et fraction isolée) .....	136
3.2. Caractérisation à l'échelle locale des aluminosilicates naturels .....	137
<b>4. DISCUSSION SUR LA STRUCTURE ET LA DEFINITION DES ALLOPHANES</b>	<b>138</b>
4.1. Composés de type imogolite .....	138
4.2. Allophanes riches en Si.....	138

4.3. Bilan sur la structure des composés naturels (extrait de l'andosol) et synthétiques (AR1, AR1,5 et AR2) .....	139
<b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>142</b>

## **CHAPITRE 4. STRUCTURES DES ALUMINOSILICATES SYNTHESES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES ET DES ALUMINOSILICATES NATURELS**

### **1. INTRODUCTION**

#### **1.1. Etat des lieux**

La substitution du Si par le Ge pour des concentrations décimolaires, n'a pas permis de synthétiser des composés analogues aux allophanes. Dans ce contexte, l'étude des aluminogermanates a été arrêtée et l'étude des systèmes Al/Si et en particulier des allophanes a été approfondie.

De nombreuses incertitudes demeurent encore sur la structure des allophanes et les mécanismes de formation sont peu connus. Les résultats sur la forme des allophanes sont parfois contradictoires : les allophanes riches en Al sont décrites dans la littérature comme étant des nanosphères de 3 à 5 nm de diamètre. L. Denaix décrit des petits cylindres de 20 Å de long, et de 40 Å de diamètre externe qui pourraient être assimilé à des ovoïdes. Plusieurs structures sphériques sont également proposées pour décrire les allophanes riches en Si.

Un autre point important à rappeler concerne la différence de structure entre les produits de type imogolites (imogolites, proto-imogolites et allophanes riches en Al) et les allophanes riches en Si et notamment en ce qui concerne la structure locale autour du silicium. Dans le cas des composés de type imogolite, il n'existe aucune liaison entre tétraèdre de  $\text{SiO}_4$ , alors que de nombreuses études (HIRADATE et al., 2006; MACKENZIE et al., 1991; SHIMIZU et al., 1988) indiquent que ce type de liaison existe pour les allophanes riches en Si. Un des objectifs de ce chapitre sera de savoir si il n'est pas possible de redéfinir le terme alophane en fonction de cette configuration bien particulière du Si.

#### **1.2. Objectifs du chapitre**

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- ❖ Le premier objectif vise à mieux déterminer l'influence de différents paramètres de synthèse (le taux d'hydrolyse, le temps de croissance) sur la structure, la taille et la forme des allophanes. Il s'agira en particulier de vérifier si les allophanes ont une forme sphérique, ovoïdale ou bien s'il s'agit de tubes très courts comme cela est décrit de manière parfois contradictoire dans la littérature. Un autre point

visera à vérifier la structure à l'échelle locale des environnements atomiques de Al et Si dans la paroi. Existe-t-il une réelle différence entre imogolites et allophanes ?

❖ Le deuxième objectif vise à caractériser les aluminosilicates naturels en s'appuyant sur les résultats obtenus à partir des synthèses. Pour cela des aluminosilicates ont été extraits d'un andosol réunionnais puis caractérisés.

❖ Le dernier objectif sera de faire un point sur la définition des allophanes et de redéfinir ce terme par rapport aux résultats obtenus.

## 2. COMPOSITION CHIMIQUE, STRUCTURE ET MECANISMES DE CROISSANCE DES ALLOPHANES SYNTHEtISEES A PARTIR DE CONCENTRATIONS DECIMOLAIRES

Les allophanes ont été synthétisées d'après le protocole de L. Denaix à partir de concentrations décimolaires. Trois allophanes ont été synthétisées avec des taux d'hydrolyse ( $n_{OH}/n_{Al}$ ) variables de 1 à 2. Par la suite, par soucis de simplification, les allophanes seront appelés ARX avec X correspondant au rapport d'hydrolyse. (AR1, AR1,5 et AR2).

### 2.1. Composition chimique des allophanes

La composition chimique des allophanes obtenues après 5 jours de chauffage à 95°C et après dialyse a été déterminée par ICP-AES (Tableau).

Allophanes	AR1	AR1,5	AR2
Al/Si ± 0,05	1,06	1,42	1,95

Tableau 1. Compositions chimiques de AR1, AR1,5 et AR2.

La composition chimique de AR1 et AR1,5 est cohérente avec celle des allophanes riches en Si ( $1 < Al/Si < 2$ ). De même le rapport molaire Al/Si mesuré pour AR2 est en accord avec la composition chimique des allophanes riches en Al ( $Al/Si \approx 2$ ). Il semble donc que le taux d'hydrolyse influence la composition chimique du produit final obtenu en ne permettant pas une polymérisation poussée des octaèdres d'aluminium.

### 2.2. Structure à l'échelle locale des allophanes et de leurs précurseurs

Une analyse de la structure à l'échelle locale (RMN) des précurseurs et des produits finaux (dialysés et non dialysés), a été effectuée pour chaque synthèse. Cette étude est complémentaire de celle réalisée par L. Denaix à l'occasion de ces travaux de thèse et vise à approfondir nos connaissances sur ce système.

#### 2.2.1. Structure à l'échelle locale des précurseurs des allophanes

Les spectres RMN  $^{27}Al$  MAS pour les différents précurseurs d'allophanes sont représentés sur la figure 1. Deux composantes de l'Al sont présentes pour chaque rapport d'hydrolyse : du perchlorate d'Al monomérique (-3/-1,7 ppm), et de l'Al faiblement polymérisé en environnement octaédrique (2-3 ppm).

La position du pic correspondant à l'Al octaédrique est témoin de l'état de polymérisation de l'Al. Plus l'Al sous forme octaédrique est polymérisé, plus le déplacement chimique est élevé.

Plus le rapport d'hydrolyse augmente, plus la quantité d'Al monomérique diminue au profit de la phase polymérisée. Quel que soit le rapport d'hydrolyse, l'Al en environnement tétraédrique n'a jamais été identifié (55-60 ppm (HARSH et al., 2002)).

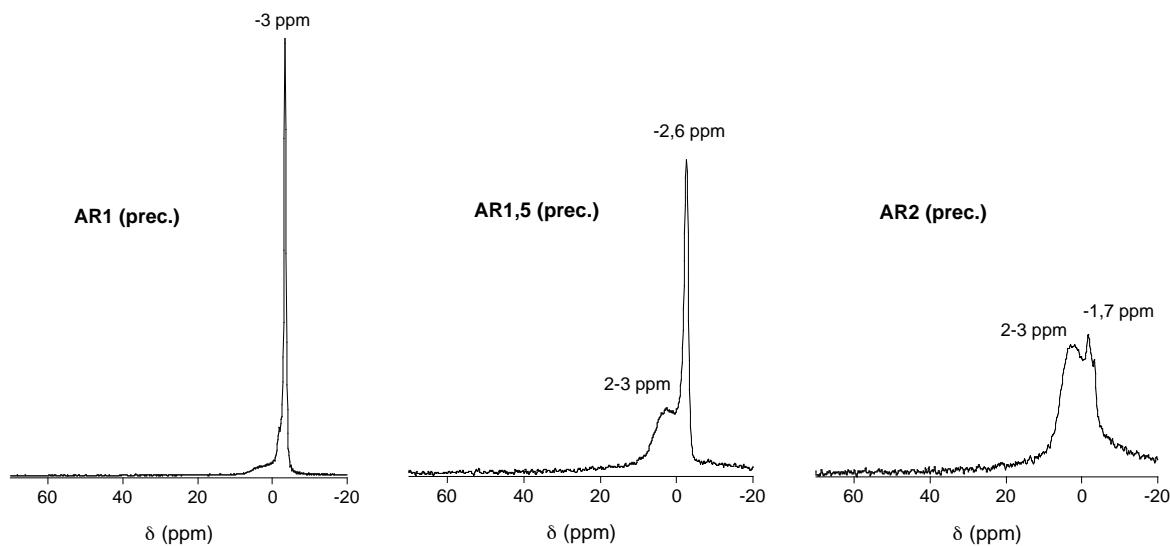


Figure 1. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS des précurseurs obtenus pour AR1, AR1,5 et AR2.

Quel que soit le rapport d'hydrolyse, et pour la suspension brute (non dialysée) le Si est présent sous plusieurs degrés de polymérisation (-78, -85, -88, -93, -94 et -100/-110 ppm)(Figure 2). Cependant, plus le rapport d'hydrolyse augmente moins le silicium est polymérisé au profit d'un signal de plus en plus marqué à -78 ppm. Ce déplacement chimique correspond à la configuration du silicium dans une structure de type imogolite ( $\text{Q}_0$ ) (BARRON et al., 1982). Il est difficile d'indéixer les autres pics de -85 à -110 ppm. De tels déplacements chimiques peuvent correspondre à du silicium en configuration  $\text{Q}_1$  ( $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{OSi})$ ),  $\text{Q}_2$  ( $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$ ) et  $\text{Q}_3$  ( $(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3$ ) (MACIEL and SINDORF, 1980) mais également à du Si co-précipité avec des atomes d'Al entre -81 et -105 ppm (HIRADATE and WADA, 2005).

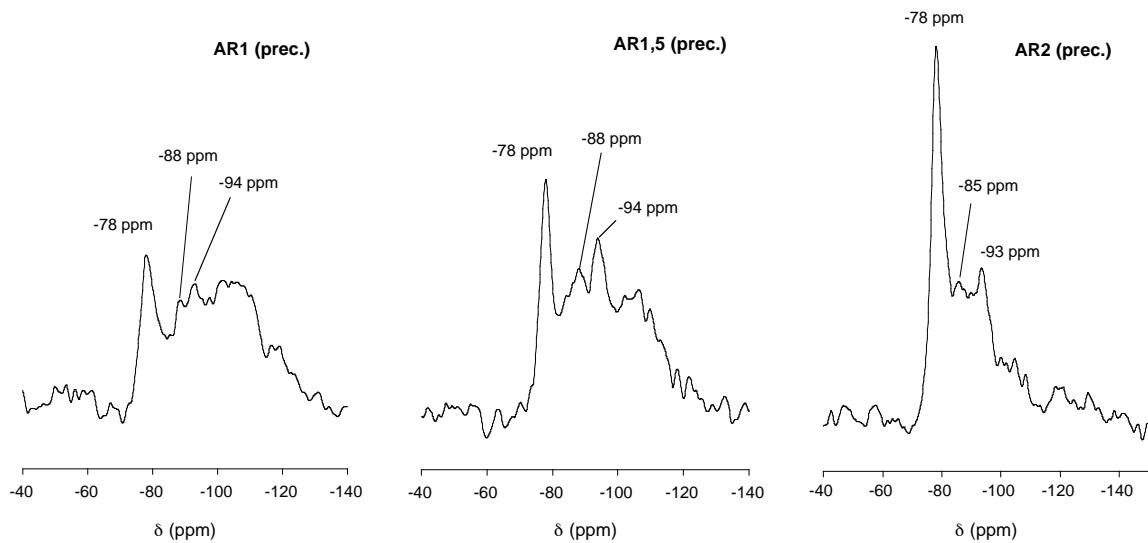


Figure 2. Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS des précurseurs non dialysés de AR1, AR1,5 et AR2.

Une dialyse des précurseurs a été effectuée pour les deux rapports d'hydrolyse extrêmes (AR1 et AR2) éliminant ainsi les éléments qui n'ont pas ou peu réagit. Le seuil de coupure de la membrane de dialyse utilisée est de 8000 Da. Même si il est difficile d'avoir une équivalence en taille, une estimation permet de décrire des pores de l'ordre de 2 nm.

L'environnement local de l'Al et du Si dans le rétentat a été caractérisé.

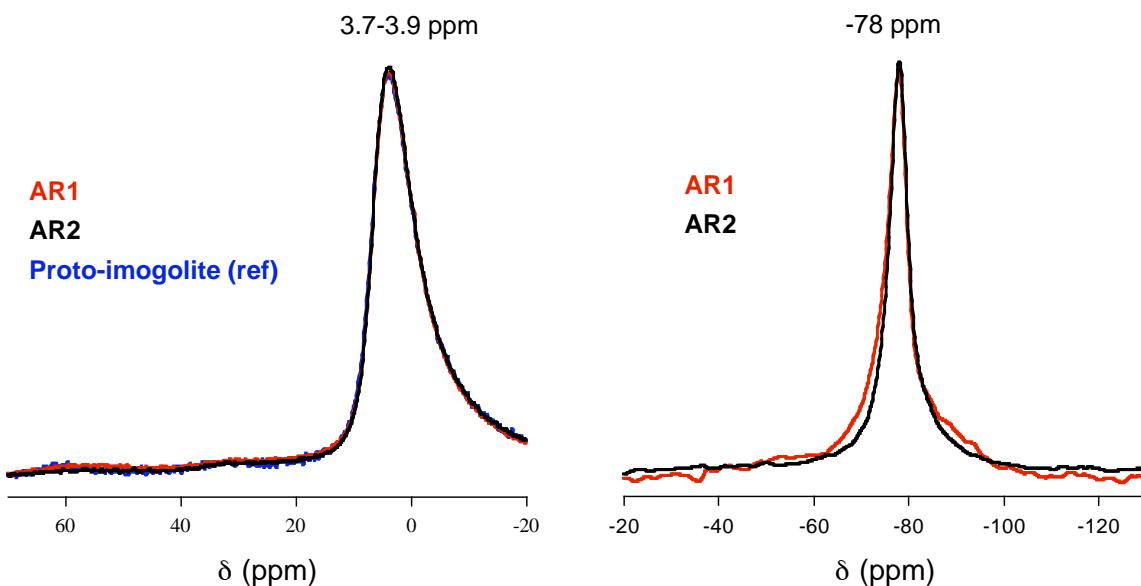


Figure 3. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS (gauche) et  $^{29}\text{Si}$  MAS (droite) des précurseurs dialysés de AR1 et AR2.

Quel que soit le rapport d'hydrolyse, après dialyse, la contribution de l'Al monomérique (Figure 3, gauche) a disparu. La totalité de l'Al se trouve en coordination octaédrique au sein de polymères. La

superposition des spectres RMN de l'Al des précurseurs dialysés de AR1 et de AR2 montrent un environnement identique de l'Al pour les deux composés. Cet environnement est comparable à l'environnement de l'Al dans la proto-imogolite de référence (précurseur de l'imogolite synthétisée à partir de concentrations millimolaires) (c.f. chapitre 1, GOODMAN et al., 1985). Le déplacement chimique observé à 3,7-3,9 ppm est caractéristique de la présence d'Al faiblement polymérisé et inférieur au déplacement chimique observé pour les imogolites par exemple (5-7 ppm)(GOODMAN et al., 1985; ILDEFONSE et al., 1994). Cependant ce déplacement chimique est supérieur à celui observé pour les échantillons non dialysés (Figure 1). L'Al semble s'être polymérisé pendant l'étape de dialyse.

Concernant le Si après dialyse (Figure 3, droite), pour les deux rapports d'hydrolyse, le Si se trouve exclusivement dans une configuration de type imogolite, c'est-à-dire sous sa forme la moins polymérisée ( $Q_0$ , -78 ppm)(BARRON et al., 1982). De manière identique à l'Al, le Si est dans la même configuration quelque soit le rapport d'hydrolyse ( $n_{OH}/n_{Al} = 1$  et 2). Les différentes espèces polymérisées du Si observées dans la solution non dialysée principalement pour AR1, ont ainsi été éliminées pendant la dialyse. Ces résultats sont à première vue contradictoires avec les observations de L. Denaix. Les précurseurs dialysés de AR1 caractérisés par RMN par L. Denaix a montré la présence de Si sous différents états de polymérisation (-78, -90 et -99 ppm). Cependant, le seuil de coupure de la membrane de dialyse utilisée était de 1000 daltons ne permettant pas à des précurseurs de plus petite taille de passer.

Pour résumer :

- Précurseurs dialysés à 1000 Da (< 1 nm)(L. Denaix): Le Si se trouve sous différents états de polymérisation (-78, -90 et -99 ppm).
- Précurseurs dialysés à 8000 Da ( $\approx 2$  nm) : Le Si se trouve uniquement en configuration de type imogolite (-78 ppm).

A partir de ces deux études complémentaires, la taille des petits clusters de Si polymérisés entre -85 ppm et -110 ppm) peut être estimée à 1-2 nanomètres. Deux phases distinctes sont donc présentes dans la solution initiale brute (solution non dialysée) :

- La phase la plus condensée ( $> 2$  nm) présente dans le rétentat. Nous appellerons cette phase : précurseurs. A l'échelle locale, les précurseurs des allophanes riches en Al et riches en Si sont identiques et comparables à la proto-imogolite. L'Al est en configuration octaédrique et peu polymérisé (3,7-3,9 ppm) comparé à l'imogolite par exemple (5-6 ppm). Le Si est en configuration de type imogolite (-78 ppm,  $Q_0$ ).

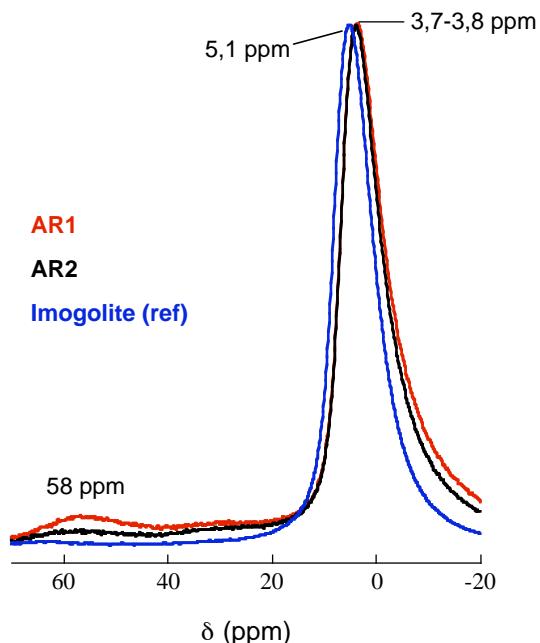
- La phase la moins condensée (< 2 nm) qui comprend principalement l'Al monomérique et le Si polymérisés à différents états sous forme de petits clusters dont la taille est inférieure à 2 nm. Il est impossible de savoir, avec les données à disposition si de l'Al est également co-précipité avec le Si dans ces petits clusters.

La proportion de chacune des phases varie avec le rapport d'hydrolyse. Plus le rapport d'hydrolyse augmente, plus la seconde phase (phase la moins condensée) diminue au profit de la première (précurseurs) (Figure 2). La solution initiale de AR2 est composée principalement de précurseurs assimilables à l'échelle locale à la structure de la proto-imogolite.

**La structure à l'échelle locale des précurseurs d'alophanes est identique quel que soit le rapport d'hydrolyse et de type proto-imogolite. La seconde phase observée est indépendante des précurseurs. Elle est composée d'éléments qui ont peu ou pas réagit.**

Les solutions non dialysées ont été chauffées pendant 5 jours à 95°C formant ainsi des structures qui ont été décrites comme étant des alophanes. Les produits finaux dialysés ont été caractérisés par RMN.

#### **2.2.2. Devenir de l'environnement atomique de l'Al et du Si après la période de croissance à 95°C**



*Figure 4. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS des produits finaux dialysés AR1 et AR2. Comparaison avec l'imogolite de référence.*

L'étude des produits finaux montre la présence majoritaire d'Al en environnement octaédrique. Résultat inattendu, le déplacement chimique de AR1 et AR2 n'a pas évolué pendant la phase de croissance (3,7 ppm pour AR1 et 3,8 ppm pour AR2). La polymérisation de l'Al semble inhibée. En comparaison, l'imogolite de référence présente un déplacement chimique de 5,1 ppm contre 3,8 ppm pour son précurseur (Figure 3). Cette augmentation du déplacement chimique témoigne d'une polymérisation significative de l'Al. Il est également intéressant de noter l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic principal. Cette largeur diminue dans l'ordre suivant : AR1 > AR2 > Imogolite. Plus le pic est étroit plus la symétrie des sites d'Al est grande. Le composé AR1 semble donc plus désordonné que le composé AR2. Les sites Al des allophanes sont moins symétriques que les sites Al de l'imogolite.

D'après la littérature, la structure à l'ordre local de l'alophane riche en Al (représenté par AR2 dans le cadre de notre étude) est identique à la structure locale de l'imogolite (FARMER et al., 1980). On peut alors se demander pourquoi, l'Al dans le composé AR2, semble moins polymérisé avec une assymétrie des sites de l'Al plus important que pour l'imogolite ?

Un autre résultat est l'apparition d'une contribution d'Al tétraédrique représentant 5% de l'Al total pour un rapport d'hydrolyse de 1 et 1% pour un rapport d'hydrolyse de 2. Cette contribution tétraédrique de l'Al semble se former pendant la phase de croissance à 95°C. La formation d' $\text{Al}_{13}$  ne semble pas cohérente puisque dans le cas de l'hydrolyse de l'Al, la proportion d' $\text{Al}_{13}$  augmente avec le rapport d'hydrolyse (BOTTERO et al., 1980). A l'inverse, dans le cas de notre étude, la proportion d'Al tétraédrique, diminue avec le rapport d'hydrolyse. L'apparition d'Al tétraédrique dans la structure après chauffage reste incomprise.

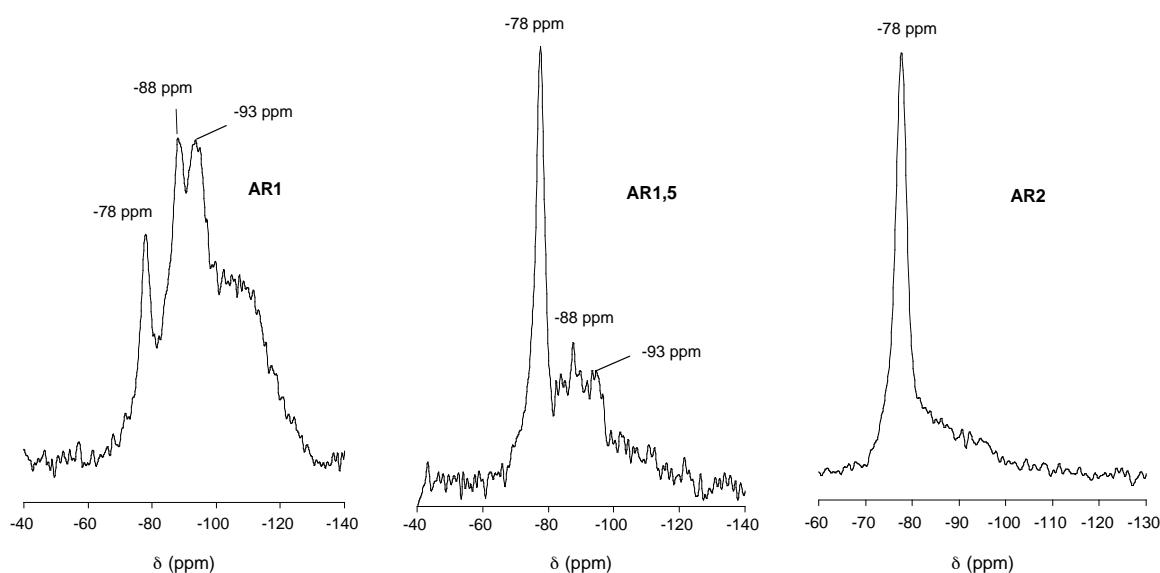


Figure 5. Spectres RMN<sup>29</sup>Si MAS des produits finaux dialysés AR1, AR1,5 et AR2.

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS des produits finaux dialysés sont présentés figure 4-5. Le spectre de AR2 est très semblable, à l'échelle locale, à son précurseur dialysé (Figure 4-3). Le Si est en configuration de type imogolite ( $\text{Q}_0$ , -78 ppm). AR1 présente différents états de polymérisation du Si. Trois pics sont clairement définis à -78, -85 et -90 ppm. Mis à part le pic à -78 ppm qui peut être assimilé à du Si en configuration ( $\text{Q}_0$ ) (configuration de type imogolite), les autres pics sont difficiles à indexer.

Contrairement à ce qui a pu être observé pour les précurseurs, le silicium polymérisé n'a pas été dialysé, deux hypothèses peuvent donc être émises : (i) le Si polymérisé, initialement présent sous la formes de clusters inférieur à 2 nm, s'est condensé aux précurseurs de type proto-imogolite pour former une phase unique mixte. (ii) Le Si polymérisé s'est condensé dans une seconde phase distincte de l'alophane.

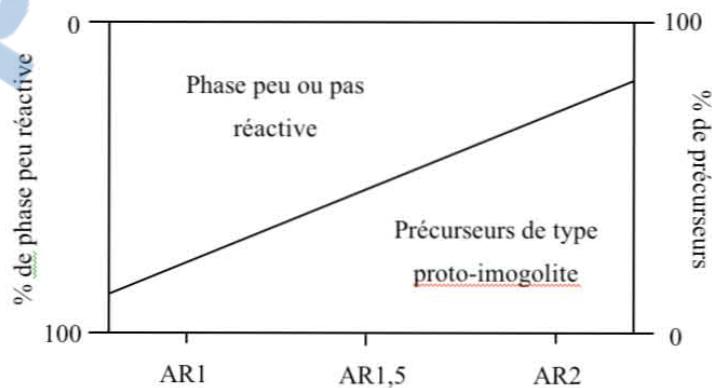
### **2.2.3. Bilan des résultats RMN sur la structure locale de AR1, AR1,5, AR2 et de leur précurseurs**

#### **2.2.3.1. Les produits initiaux (avant chauffage)**

La solution initiale est composée de 2 phases bien distinctes et non liées quel que soit le rapport d'hydrolyse :

- Les précurseurs. De type proto-imogolite, ces précurseurs ont une taille supérieure à 2 nm. Le Si est en configuration de type imogolite (-78 ppm) et l'Al est faiblement polymérisé (3,7-3,9 ppm).
- Une phase peu réactive constituée d'Al monomérique et de Si polymérisé sous différentes formes (-85 à -110 ppm).

Un schéma très simplifié permet d'avoir une idée sur la proportion de chacune des espèces en fonction du rapport d'hydrolyse (Figure 6). Plus le rapport d'hydrolyse augmente, plus la proportion de précurseurs de type proto-imogolite augmente au dépend de la phase qui a peu réagit.



*Figure 6. Evolution qualitative de la proportion des précurseurs et de la phase peu réactive en fonction du rapport d'hydrolyse.*

La formation des précurseurs de type proto-imogolite est le résultat de l'hydrolyse. En revanche, on peut penser que les clusters de Si se forment spontanément dès que le Si est mis en solution. Au cours de l'hydrolyse, le Si pourrait se redissoudre puis s'adsorber à l'Al en configuration de type imogolite.

### **2.2.3.2. Les produits finaux (après la période de croissance de 5 jours à 95°C)**

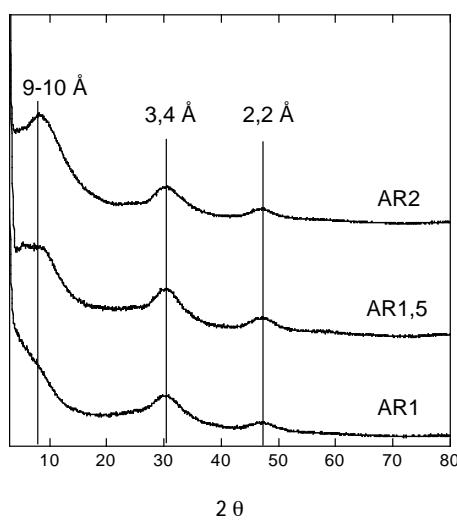
AR1 et AR1,5 : Le silicium est polymérisé à différents états, l'aluminium est principalement octaédrique mais de l'Al tétraédrique a également été observé (2 à 5 %). Ces résultats, à l'échelle locale, sont en accord avec une structure de type allophanes riches en silicium.

AR2 : Le silicium est en configuration de type imogolite et l'aluminium en environnement octaédrique. Ces observations sont cohérentes avec la structure locale des allophanes riches en Al.

Les résultats RMN de AR1, AR1,5 et AR2 sont cohérents avec la structure locale des allophanes. Les résultats en spectroscopie infrarouge confirment ces observations RMN (DENAIX, 1993; DENAIX et al., 1999). La caractérisation à l'échelle locale ne nous permet pas de conclure sur l'ordre à plus grande distance de AR1, AR1,5 et AR2. La suite de ce chapitre vise à déterminer la cristallinité de nos produits ainsi que caractériser la forme des allophanes obtenus.

## **2.3. Cristallinité des allophanes**

A notre connaissance, les allophanes synthétisés d'après la méthode Denaix n'ont jamais été analysé en diffraction des rayons X. La figure 4-7 présente les diagrammes de diffraction de AR1, AR1,5 et AR2.



*Figure 7. Diagramme de diffraction de AR1, AR1,5 et AR2 (Co K $\alpha$ )*

Les trois diagrammes de diffraction sont caractéristiques des structures de type allophane avec la présence de deux bandes larges de diffusion à 2,2 Å et 3,4 Å. Une bande large à 9-10 Å est aussi

présente pour AR1,5 et AR2. Cette bande est également souvent observée pour les allophanes (CHILDS et al., 1990; PARFITT, 1990).

Par la suite, nous avons tenté d'éclaircir la forme des allophanes riches en Al (AR2) et riches en Si (AR1 et AR1,5) (sphères, ovoïdes, tubes courts ?).

#### **2.4. Caractérisation structurale des allophanes par microscopie électronique à transmission.**

Les allophanes riches en Si (AR1 et AR1,5) et riches en Al (AR2) ont été observées par microscopie électronique à transmission (Figure 8) : les images obtenues pour les allophanes riches en Al et riches en Si a toujours permis l'observation d'un composé amorphe et en aucun cas de sphères de 3 à 5 nm ou de tubes très courts pouvant être assimilés à des ovoïdes.

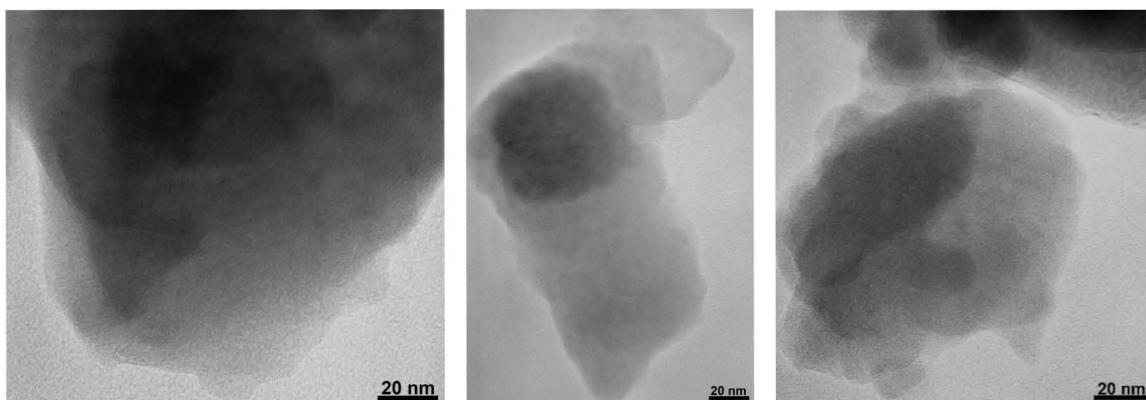


Figure 8. Cliché de microscopie électronique de AR1, AR1,5 et AR2.

**Aucune forme sphérique, tubulaire ou ovoïdale n'a été identifiée par microscopie électronique à transmission.**

La RMN a permis de décrire les produits finaux comme étant en partie des produits de type imogolite. Trois composés peuvent correspondre à une structure de type imogolite :

- Les imogolites, dans notre cas, la microscopie n'a pas permis d'observer de structure tubulaire.
- Des allophanes riches en Al. Au même titre que pour les imogolites, la microscopie n'a pas permis de décrire de particules sphériques ou ovoïdales.
- Les proto-imogolites (structure de type imogolite à l'échelle locale mais amorphe à grande échelle).

Les composés AR1, AR1,5 et AR2 ne sont ni des tubes, ni des sphères, ni des ovoïdes. A notre

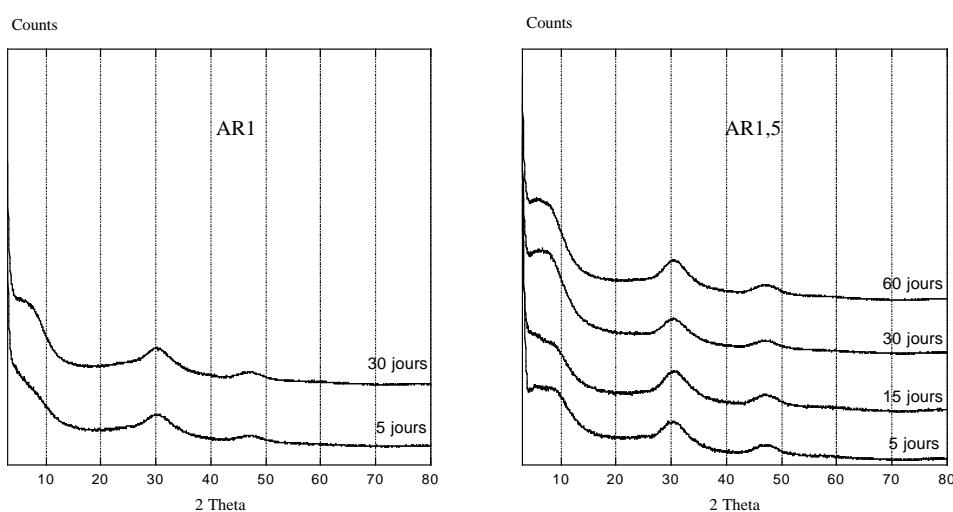


connaissance, Le seul composé pouvant correspondre à une structure amorphe avec à l'échelle locale une configuration de type imogolite, sont les proto-imogolites.

Il est possible de confirmer ou non la présence de proto-imogolites par une étude cinétique en augmentant le temps de croissance à 95°C. La présence d'une phase distincte de proto-imogolites doit conduire, à priori à la formation d'imogolites.

### 2.5. Cinétique de croissance de AR1, AR1,5 et AR2

Pour étudier un éventuel effet cinétique, une étude de croissance sur 60 jours a été entreprise. Les produits obtenus ont été analysés par DRX.

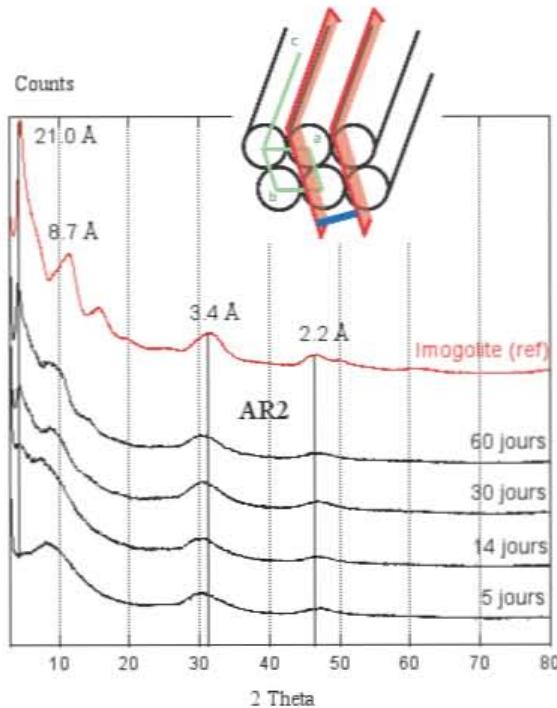


*Figure 9. Diagramme des rayons X (CoK $\alpha$ ) de AR1 et AR1,5 obtenus à différent temps de croissance.*

Les diagrammes de rayons X de AR1 et AR1,5 évoluent très peu avec le temps (Figure 9). L'intensité de la bande à bas angle croît légèrement. Dans les deux cas, le diagramme de rayons X n'évolue plus après 30 jours de croissance. Malgré la présence initialement de précurseurs de type proto-imogolite (RMN), la formation d'imogolite est inhibée. Cette inhibition est certainement lié à la présence des clusters de Si plus ou moins polymérisés. Ces clusters de Si observés à 0 jour en temps que phase séparée des précurseurs de type proto-imogolite pourraient se condenser pendant la phase de croissance et agir comme des poisons en co-précipitant avec les précurseurs de type proto-imogolite. Une expérience en diffusion aux petits angles des rayons X réalisée après 1 mois de croissance a montré que ces deux composés n'ont pas de structure distincte assimilable à des tubes ou des sphères (absences d'oscillations).

**AR1 et AR1,5 sont des espèces amorphes avec à l'échelle locale des groupements de type imogolite et du silicium polymérisé sous différentes formes.**

La même expérience a été réalisée pour AR2 pour lequel la proportion de cluster de Si polymérisés sous différentes formes est faible comparée à la proportion de précurseurs de type proto-imogolite. Le diagramme des rayons X est présenté Figure 11.



*Figure 10. Diagramme des rayons X (CoK $\alpha$ ) de AR2 obtenus pour différent temps de croissance.*

A 5 jours de croissance, le diagramme des rayons X est caractéristique d'une structure allophane (ou proto-imogolite) avec trois bandes de diffusion larges à 2,2, 3,4 et 10-12 Å (Figure 10). A partir de 14 jours, un pic à bas angle apparaît (21Å). Son intensité croît jusqu'à 60 jours de croissance. Le diagramme obtenu est alors très semblable à celui de l'imogolite de référence synthétisé à partir de concentration millimolaire. Le pic à bas angle (21Å) correspond à la diffraction du plan (100) et caractéristique de la structure de l'imogolite.

**AR2, après 5 jours de chauffage à 95°C, décrit initialement comme étant des allophanes riches en Al avec une structure ovoïdale, sont en fait des proto-imogolites.**

**Une étape plus longue de chauffage de ces proto-imogolites obtenus à partir de concentrations décimolaires mène à la structure de l'imogolite.**

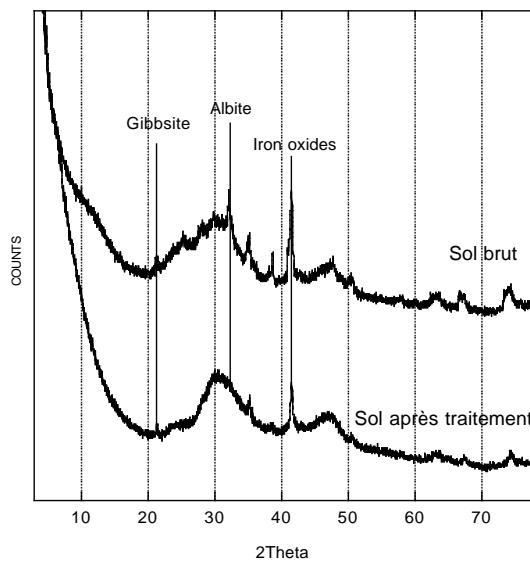
Les conditions de synthèses utilisées ne sont pas favorables à la synthèse d'allophanes sphériques.

### 3. CARACTERISATION DES ALUMINOSILICATES NATURELS D'UN ANDOSOL REUNIONNAIS

Forts de cette étude en milieu synthétique, il est désormais important de confronter nos données à la structure d'un échantillon naturel. Une caractérisation d'un échantillon naturel (prélevé dans un andosol de la Réunion) de l'échelle macroscopique à l'échelle locale a été effectuée.

#### 3.1. Minéralogie de l'échantillon naturel (sol brut et fraction isolée)

L'échantillon naturel a été analysé en DRX. Les diagrammes sont présentés figure 12. Le sol brut présente les deux bandes diffuses généralement décrites pour l'alophane. En plus de ces bandes apparaissent une large bande correspondant certainement à de la silice mais aussi des pics de diffraction bien définis correspondants à la présence d'oxyde de fer ( $2,7 \text{ \AA}$ ), d'albite ( $3,2 \text{ \AA}$ ) ainsi qu'une très faible quantité de gibbsite ( $4,8 \text{ \AA}$ ). Après le traitement appliqué pour éliminer la matière organique, deux phases sont récupérées dans le culot après centrifugation, la plus dense dont la minéralogie est très proche de celle de départ (non représentée) mais aussi une phase moins dense quasiment pure en aluminosilicates (Figure 11, sol après traitement). La présence d'une quantité non négligeable d'oxydes de fer est toujours présente.

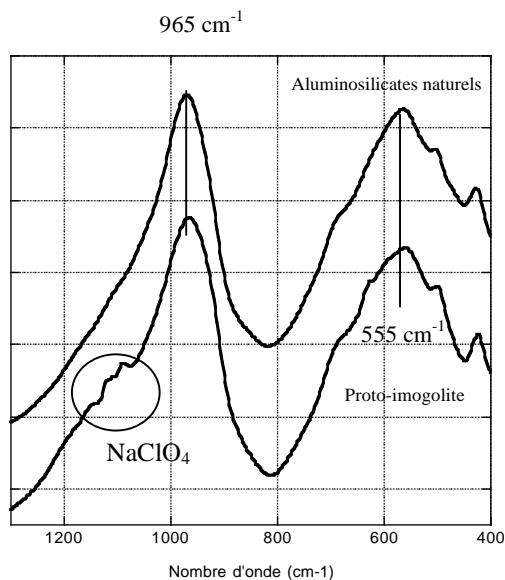


*Figure 11. Diagrammes de rayons X de l'échantillon naturel (brut et après traitement).*

La présence de deux bandes larges de diffusion confirme la présence d'aluminosilicates structurés à courte distance. En revanche, la présence d'imogolite n'a pas été observée.

### 3.2. Caractérisation à l'échelle locale des aluminosilicates naturels

La spectroscopie IR des aluminosilicates naturels et celui de la proto-imogolite (AR2 après 5 jours de croissance) sont comparés dans le graphe suivant (Figure 12):



*Figure 12. Spectre infrarouge des aluminosilicates naturels comparé à celui de la proto-imogolite.*

Les bandes de vibrations sont identiques pour les deux composés. La bande à  $965\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des liaisons Si-O. Cette bande est caractéristique des allophanes riches en Al (PARFITT, 1990). La bande à  $555\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des liaisons Al-O. L'absence de doublet entre  $900$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  confirme l'absence de tubes d'imogolite dans ces deux composés (RUSSEL et al., 1969).

Ces résultats à l'échelle locale décrivant une structure de type imogolite ont été confirmés par RMN dans une étude de 2005 (BASILE-DOELSCH et al.). La caractérisation à l'échelle locale par RMN montre que le Si est en configuration de type imogolite quant à l'Al, il est principalement sous forme octaédrique mais peu polymérisé avec un déplacement chimique compris entre  $1,8$  et  $2,8\text{ ppm}$ . Le faible déplacement chimique observé pour la contribution de l'Al octaédrique ne correspond pas à une polymérisation de l'Al dans une structure imogolite, ni une structure sphérique. Dans les deux cas, cela nécessite une polymérisation de l'Al importante de l'ordre de  $4-6\text{ ppm}$ . L'hypothèse de la proto-imogolite semble donc la plus probable.

## 4. DISCUSSION SUR LA STRUCTURE ET LA DEFINITION DES ALLOPHANES

Deux types de composés ont été observés dans cette étude : des composés de type imogolite et des allophanes riches en Si.

### 4.1. Composés de type imogolite

Deux composés de type imogolite ont été observés :

- (i) une imogolite (AR2 après 3 mois de croissance). On peut donc estimer qu'après 5 jours de croissance, AR2 était en fait des proto-imogolites avec une structure qui pourrait être similaire à la structure de la proto-Ge-imogolite (sous forme de tuile (cf. chapitre 3)).
- (ii) les aluminosilicates naturels pour lesquels l'Al est faiblement polymérisé et le Si en configuration de type imogolite. On peut penser que ces aluminosilicates sont des proto-imogolites dont la croissance a été empoisonnée par des phases secondaires (matière organique par exemple).

Nous n'avons donc en aucun cas observé d'allophanes riches en Al. Dans la littérature, les allophanes riches en Al sont souvent décrites comme étant des sphères (HENMI et al., 1981; WADA et al., 1979). Une question simple se pose : Au tout début de la croissance des imogolites, un tube très court de 2-5 nm de long ne peut-il pas être assimilé à une sphère de 3-5 nm ? Les allophanes riches en Al existent-elles vraiment ? Ne sont-elles pas en fait des imogolites très courtes ?

Pour apporter un élément de réponse, il serait intéressant d'observer par microscopie électronique à transmission les touts premiers stades de la croissance des imogolites pour comparer ces images à des clichés d'allophanes riches en Al trouvé dans la littérature. Cette étude serait facilitée par le fait que la cinétique de croissance est lente pour des concentrations décimolaires. Les premiers stades pourraient être étudiés de manière fractionnée.

### 4.2. Allophanes riches en Si

Les allophanes riches en Si ont souvent été décrites comme des sphères à partir de résultats de DRX, IR et RMN et parfois des photos MET difficile à interpréter (ADACHI et al., 2005; HENMI et al., 1981; HENMI and WADA, 1976; KARUBE et al., 1996; OHASHI et al., 2002). Les composés synthétisés dans le cadre de notre étude pour des concentrations décimolaires et des rapports d'hydrolyse de 1 et 1,5 ne sont pas des composés sphériques analogues à ce qui a été décrit dans la littérature. Ces composés peuvent être décrit comme étant des proto-imogolites qui se sont condensées avec des espèces siliceuses dans lesquels le Si est polymérisé sous différentes formes. Si l'on en croit la définition des allophanes proposée par Wada (1989), AR1 et AR1,5 ne sont pas des allophanes :

*"Groupe d'aluminosilicates hydratés constitués de particules sphériques irrégulières creuses de diamètre 3,5 à 5 nanomètres ayant un rapport Al/Si pouvant varier de 1 à 2." (WADA, 1989)*

En revanche, la définition des allophanes de Parfitt (1990) permet d'inclure AR1 et AR1,5 dans la famille des allophanes:

*"Nom donné à un groupe de minéraux avec un ordre à courte distance qui contient de la silice, de l'alumine et de l'eau combinée chimiquement." (PARFITT, 1990)*

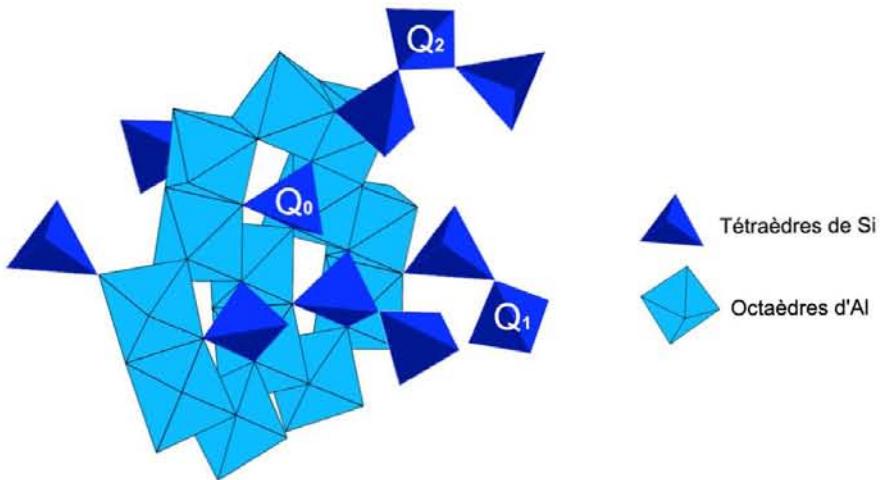
Nous pourrions alors proposer une nouvelle définition pour les allophanes riches en Si qui ne prendrait pas en compte la forme des particules mais serait basée sur la configuration du Si. En effet une partie du Si dans les allophanes riches en Si à une configuration de type imogolite (tétraèdres isolés liés à 6 octaèdres d'Al). Cette configuration particulière du Si ne se retrouve dans aucune autre famille d'aluminosilicates. Elle pourrait donc servir de base pour définir les allophanes riches en Si. On pourrait donc définir les allophanes riches en Si comme étant des :

***Aluminosilicates hydratés dont une partie du silicium est en configuration de type imogolite, l'autre étant présente sous différents degrés de polymérisation.***

Cette définition exclue tous les composés de type imogolite (imogolite, proto-imogolite et allophanes riches en Al) qui ont la totalité du Si en configuration de type imogolite. Les aluminosilicates qui ne présentent pas cette configuration bien particulière du Si se rapprocheraient alors plus de structures "classiques" d'aluminosilicates en feuilletté de type TO.

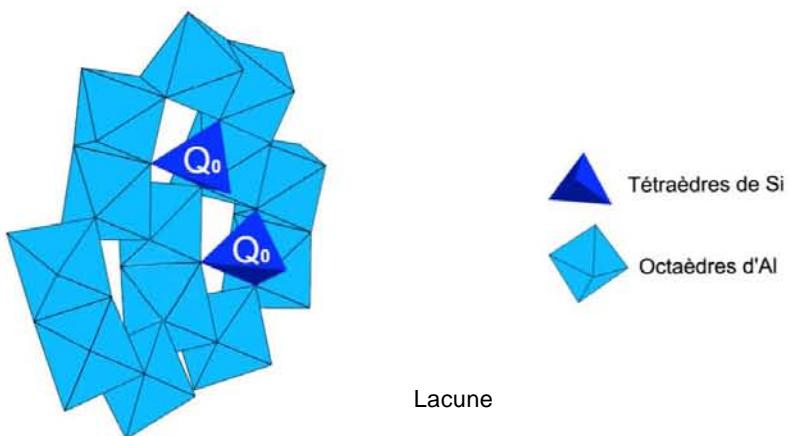
#### **4.3. Bilan sur la structure des composés naturels (extrait de l'andosol) et synthétiques (AR1, AR1,5 et AR2)**

Au regard des résultats de ce chapitre, les allophanes riches en Si synthétisées dans le cadre de notre étude (AR1 et AR1,5) pourraient ressembler à la structure suivante (Figure 13).



*Figure 13. Structure probable des allophanes riches en Si observés dans cette étude.*

$Q_n$  représente le degré de connectivité des tétraèdres de Si (cf. chapitre 2, p.66) L'environnement local du Si observé pour AR1 et AR1,5 est similaire à l'environnement local du Si décrit dans la littérature pour des allophanes riches en Si (plusieurs degré de polymérisation). Cette structure pourrait se former dans les sols par co-précipitation de l'Al et du Si dans des endroits où il existe localement un excès de silicium. La présence de Si sous plusieurs degrés de polymérisation ne semble pas favorable à la formation de composés sphériques. Sans excès de Si par rapport à l'Al, la co-précipitation du Si et de l'Al pourrait alors mener à une structure de type proto-imogolite (Figure 14).



*Figure 14. Schéma simplifié de la structure probable de la proto-imogolite.*

D'après les résultats obtenus sur le système Al/Ge, on peut penser que les proto-imogolites ont certaines lacunes en Si. Cette structure est très certainement représentative du composé AR2 avant la période de croissance. Le milieu étant monphasique (proto-imogolites essentiellement), la croissance en imogolite a lieu. La structure proposée figure 13, est également probable pour décrire les aluminosilicates extraits de l'andisol réunionnais. Dans un système naturel, on peut penser que la

croissance est rapidement inhibée par la condensation de phase secondaire comme la matière organique par exemple. Ceci explique pourquoi les imogolites sont difficilement observables dans les sols. Il est alors probable que la co-précipitation de l'Al et du Si dans les sols mène à des structures de type proto-imogolite plutôt que des allophanes riches en Al sphériques.

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adachi Y., Koga S., Kobayashi M., and Inada M. (2005) Study of colloidal stability of allophane dispersion by dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*
- A Selection of Papers from the Third International Conference "Interfaces against Pollutions" (IAP 2004), May 24-27, Jülich, Germany* **265**(1-3), 149-154.
- Barron P. F., Wilson M. A., Campbell A. S., and Frost R. L. (1982) Detection of Imogolite in Soils Using Solid-State Si-29 Nmr. *Nature* **299**(5884), 616-618.
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W., Masiello C., Bottero J. Y., Colin F., Masin F., Borschneck D., and Meunier J. D. (2005) Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *European Journal of Soil Science* **56**(6), 689-703.
- Bottero J. Y., Cases J. M., Fiessinger F., and Poirier J. E. (1980) Studies of Hydrolyzed Aluminum-Chloride Solutions .1. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous-Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **84**(22), 2933-2939.
- Childs C. W., Parfitt R. L., and Newman R. H. (1990) Structural studies of silica springs allophane. *Clay Minerals* **25**, 329-341.
- Denaix L. (1993) Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes., Université de Paris VI.
- Denaix L., Lamy I., and Bottero J. Y. (1999) Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **158**(3), 315-325.
- Farmer V. C., Russel J. D., and Berrow L. (1980) Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. *Journal of Soil Science* **31**, 673-684.
- Goodman B. A., Russell J. D., Montez B., Eric O., and Kirkpatrick R. J. (1985) Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* **V12**(6), 342-346.
- Harsh J., Chorover J., and Nizeyimana E. (2002) Allophane and Imogolite. In *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (ed. J. B. Dixon and D. G. Schulze), pp. 291-322. SSSA Book series 7.
- Henmi T., Tange K., Minagawa T., and Yoshinaga N. (1981) Effect of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on the Thermal-Reactions of Allophane .2. Infrared and X-Ray-Powder Diffraction Data. *Clays and Clay Minerals* **29**(2), 124-128.
- Henmi T. and Wada K. (1976) Morphology and composition of allophane. *The American Mineralogist* **61**, 379-390.

- Hiradate S., Hirai H., and Hashimoto H. (2006) Characterization of allophanic Andisols by solid-state  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{29}\text{Si}$  NMR and by C stable isotopic ratio,  $[\delta]^{13}\text{C}$ . *Geoderma* **136**(3-4), 696-707.
- Hiradate S. and Wada S. I. (2005) Weathering process of volcanic glass to allophane determined by Al-27 and Si-29 solid-state NMR. *Clays and Clay Minerals* **53**(4), 401-408.
- Ildefonse P., Kirkpatrick R. J., Montez B., Calas G., Flank A. M., and Lagarde P. (1994)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and aluminium X-ray absorption near edge structure study of imogolite and allophanes. *Clays and Clay Minerals* **42**(3), 276-287.
- Karube J., Nakaishi K., Sugimoto H., and Fujihara M. (1996) Size and shape of allophane particles in dispersed aqueous systems. *Clays and Clay Minerals* **44**(4), 485-491.
- Maciel G. E. and Sindorf D. W. (1980) Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **102**(25), 7606-7607.
- MacKenzie K. J. D., Bowden M. E., and Meinhold R. H. (1991) The structure and thermal transformations of allophanes studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high resolution solid-state NMR. *Clays and Clay Minerals* **39**(4), 337-346.
- Ohashi F., Wada S. I., Suzuki M., Maeda M., and Tomura S. (2002) Synthetic allophane from high-concentration solutions: nanoengineering of the porous solid. *Clay Minerals* **37**, 451-456.
- Parfitt R. L. (1990) Allophane in New Zealand - A Review. *Australian Journal of Soil Research* **28**, 343-360.
- Russel J. D., McHardy W. J., and Fraser A. R. (1969) Imogolite : a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **8**, 87-99.
- Shimizu H., Watanabe M., Henmi T., Masuda A., and Saito H. (1988) Studies on allophane and imogolite by high-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$ - and  $^{27}\text{Al}$ -NMR and ESR. *Geochemical Journal* **22**, 23-31.
- Wada K. (1989) *Allophane and Imogolite*. Minerals in Soil Environnements.
- Wada S. I., Eto A., and Wada K. (1979) Synthetic allophane and imogolite. *Journal of Soil Science* **30**, 347-355.



**CHAPITRE 5. ROLE DES ALUMINOSILICATES NATURELS  
SUR LA DYNAMIQUE DU NICKEL DANS UN ANDOSOL DE  
LA REUNION**



## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 5. ROLE DES ALUMINOSILICATES NATURELS SUR LA DYNAMIQUE DU NICKEL DANS UN ANDOSOL DE LA REUNION .....</b>	<b>149</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>149</b>
1.1. Etat des lieux .....	149
1.2. Objectifs du chapitre.....	149
<b>2. REACTIVITE DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES AVEC LE NICKEL .....</b>	<b>151</b>
2.1. Résumé étendu de l'article.....	151
2.2. Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of La Réunion.....	153
2.2.1. Introduction .....	153
2.2.2. Materials and Methods.....	155
2.2.3. Results and Discussion .....	158
EXAFS modeling approach .....	163
2.2.4. Conclusions and perspectives.....	166
<b>3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>168</b>



## **CHAPITRE 5. ROLE DES ALUMINOSILICATES NATURELS SUR LA DYNAMIQUE DU NICKEL DANS UN ANDOSOL DE LA REUNION**

### **1. INTRODUCTION**

#### **1.1. Etat des lieux**

Les imogolites et allophanes présentent des surfaces d'échange importantes (ACKERMAN et al., 1993; MONTARGES-PELLETIER et al., 2005) susceptibles d'influer le comportement des métaux dans les sols. Des études en laboratoire sur la réactivité des imogolites et allophanes, naturels ou synthétiques, avec certains métaux (Isothermes d'adsorption de Co, Cu, Cd, Pb...) ont montré une affinité plus ou moins forte entre les aluminosilicates et les métaux (chimie-sorption / Physisorption (Chapitre 1))(CLARK and MCBRIDE, 1984; CLARK and MCBRIDE, 1985; DENAIX et al., 1999). Cette affinité n'a jamais été prouvée *in situ* (dans le sol).

La détermination de la spéciation de métaux dans les sols est difficile du fait de la présence de nombreuses phases potentiellement porteuses. Une étude parallèle de la réactivité d'aluminosilicates purs avec les métaux permettrait de simplifier le système. Enfin une comparaison des deux études permettrait ou non de valider les résultats obtenus *in situ* sur une éventuelle affinité entre les métaux et les aluminosilicates.

Dans l'hypothèse d'une chimie-sorption, les mécanismes de fixation des métaux sur des aluminosilicates sont compliqués à identifier. En effet, le faible contraste électronique entre l'Al et le Si ne permet pas de différencier l'un ou l'autre site par spectroscopie d'absorption des rayons X. En revanche, la substitution du Si par le Ge permet d'augmenter le contraste entre les deux éléments constitutifs des imogolites (Al et Ge) et ainsi distinguer plus facilement les sites de

Le Ni a été sélectionné pour cette étude (cf. Introduction). Le Ni est un métal particulièrement abondant dans les sols volcaniques réunionnais ce qui limite l'épandage de boues de station d'épuration à la Réunion.

#### **1.2. Objectifs du chapitre**

❖ Le premier objectif vise à étudier le rôle des aluminosilicates dans la fixation du Ni dans les sols de la Réunion. Pour cela une étude de la spéciation du Ni a été réalisée *in situ* sur un andosol réunionnais. En parallèle, une étude de la réactivité des Ge-imogolites avec le Ni a été entreprise en système batch. Nous tenterons de répondre à deux questions :

- Quelle est la spéciation du Ni dans le sol étudié ?
- Les aluminosilicates structurés à courtes distances jouent ils un rôle sur la dynamique du Ni ? Si oui dans quelle proportion ?

## 2. REACTIVITE DES ALUMINOSILICATES ET COMPOSES ANALOGUES AVEC LE NICKEL

### 2.1. Résumé étendu de l'article

Pour faciliter l'étude de la spéciation du Ni, le sol a été fractionné par densimétrie afin de séparer les phases potentiellement porteuses du Ni. L'analyse minéralogique en DRX combinée à l'analyse chimique des différentes fractions a révélé que 75% du Ni se trouvait dans les fractions riches en aluminosilicates structurés à courtes distances. Ces deux fractions, qui ont fait l'objet de notre étude, correspondent aux fractions  $1,9 \text{ g.cm}^{-3} < d < 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,3 \text{ g.cm}^{-3} < d < 2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ces échantillons seront appelés par la suite échantillons de sol.

Les échantillons de sols ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Une première étape a consisté à comparer les spectres EXAFS des deux échantillons de sol à une série de spectres de composés de référence représentative des différentes possibilités d'adsorption du Ni dans un sol. Parmi ces références, une isotherme adsorption de Ni sur des composés analogues aux aluminosilicates naturels (Ge-imogolite) a été réalisée. Deux points sur l'isotherme ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Un à faible taux de recouvrement ( $17 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) et le second pour le taux d'adsorption maximum ( $40 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). Ces échantillons seront appelés par la suite échantillons synthétiques.

Les spectres EXAFS des échantillons de sol et des échantillons synthétiques sont similaires. L'environnement local du Ni est semblable pour les deux systèmes. De plus, les spectres des échantillons de sol et des échantillons synthétiques sont proches de composés de références pour lesquels le Ni est adsorbé sur de la gibbsite (liaisons Ni-O-Al).

Une modélisation des spectres EXAFS décrit le Ni entouré par de l'O en coordination octaédrique (6 atomes d'O à  $2,05 \text{ \AA}$ ), **adsorbé dans un site vacant d'une couche dioctaédrique d'aluminium** (6 atomes d'Al à  $2,95 \text{ \AA}$ ) de type gibbsite. Les deux phases potentiellement porteuses du Ni dans le sol étudié, présentant une couche de type gibbsite en surface, sont **la gibbsite et les aluminosilicates structurés à courte distance**. Cependant plusieurs éléments tendent à démontrer que le Ni n'est pas adsorbé sur de la gibbsite :

- Une étude sur la sorption du Ni sur de la gibbsite montre la formation d'un complexe bidentate dans le prolongement du feuillet de gibbsite (2 atomes d'Al à  $2,95 \text{ \AA}$ ) (Yamaguchi et al., 2002). Ce complexe ne correspond pas à la description de l'environnement du Ni dans notre étude (6 atomes d'Al à  $2,95 \text{ \AA}$ ).

- Les échantillons synthétiques de Ge-imogolites sont purs et ne présentent aucunes de traces de

gibbsite.

La seule phase dans les échantillons naturels, potentiellement porteuse du Ni et composée d'une couche de gibbsite est **les aluminosilicates structurés à courtes distances**.

A ce stade, un problème se pose : dans le cas des échantillons synthétiques, les sites d'adsorption décrit auparavant (sites vacants de la couche dioctaédrique d'Al) sont déjà occupés par des tétraèdres de Ge. Deux hypothèses peuvent alors être émises : (i) l'adsorption du Ni dans ces sites provoque une désorption du germanium. (ii) Des lacunes de Ge sont initialement présentes dans la structure.

Une étude du relargage de Ge pendant l'adsorption de Ni a permis de conclure que l'adsorption n'était pas à l'origine du relargage de Ge. La seconde hypothèse a donc été retenue. **Le Ni s'adsorbe donc dans les sites vacants de la couche dioctaédrique d'Al inoccupés par les tétraèdres de Ge.** On peut penser que les lacunes observées pour des structures synthétiques existent également dans le système naturel.

Cette étude montre que **75 % du Ni est lié aux aluminosilicates structurés à courtes distances** et concorde avec une étude qui montre la faible proportion de Ni échangeable dans ces sols (moins de 1%) (Doelsch et al., 2008).

Les résultats suivant ont fait l'objet d'un article soumis en 2008 à *Geochemica and Cosmochimica Acta*.

## 2.2. Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of La Réunion

Clément Levard<sup>†\*</sup>, Emmanuel Doelsch<sup>‡</sup>, Jérôme Rose<sup>†Δ</sup>, Armand Masion<sup>†Δ</sup>, Isabelle Basile-Doelsch<sup>†</sup>, Olivier Proux <sup>▲</sup>, Daniel Borschneck<sup>†Δ</sup>, Jean-Yves Bottero<sup>†Δ</sup>.

<sup>†</sup>CEREGE, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, Collège de France, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France.

<sup>‡</sup>CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Aix-en-Provence, F-13545 France.

<sup>Δ</sup>CEREGE, CNRS, Aix-Marseille University, IRD, Collège de France, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France.

<sup>▲</sup>CNRS, OSUG, 414 rue de la piscine 38400 St Martin d'Hères, France.

### 2.2.1. Introduction

Nickel (Ni) is the 24th most abundant element in the Earth's crust (Alloway, 1995). Ni is a siderophile element like chromium (Cr) and therefore tends to be enriched with ultramafic and mafic rocks. There are nevertheless marked variations with respect to their localization within rocks: there tends to be high concentrations of Cr due to the presence of discrete bodies of chromite (Albarède et al., 1997), whereas Ni substitutes for Mg (Manceau and Calas, 1986) thus there is a greater distribution of Ni than Cr in rocks.

The Ni concentration in the soil can range from  $<1 \text{ mg.kg}^{-1}$  to  $>1\%$  depending on the nature of the parent material, which can be classified with respect to the Ni content as follows: ultramafic > mafic > igneous > sedimentary rocks (Alloway, 1995).

The heavy metal content in soils was recently investigated in Réunion. The mean Ni concentration in Réunion soils is much higher ( $206 \text{ mg.kg}^{-1}$  for 84 soil samples (Doelsch et al., 2006c)) than the mean concentration in world soils ( $22 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Kabata-Pendias and Pendias (2001)). It was demonstrated that the natural pedo-geochemical background could account for the high Ni concentration in Réunion soils (Doelsch et al., 2006c). The relationship between the Ni concentration in soils and volcanic parent materials was highlighted (Réunion is mainly formed from basaltic lava (Albarède et al., 1997)). However, 85% of the studied soils had an Ni concentration above the threshold value ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) set by French legislation beyond which sewage sludge spreading is forbidden. As this threshold is only based on the total soil heavy metal concentration, it is not adapted to the specific basaltic and pedological context of Réunion. Otherwise, to assess the possibility of recycling organic wastes in agriculture without damaging the environment or consumers' health, it was essential to undertake in-depth studies to determine the speciation of Ni in Réunion soils.

The speciation of Ni may differ substantially from one soil to another. During weathering of the serpentinite massif Szklary (SW Poland), Kierczak et al. (2007) showed that Ni is trapped by authigenic phases, mainly smectite. Comparable conclusions were put forward by Gasser et al. (Gasser

et al., 1995) who studied the fate of Cr and Ni in soils formed from serpentinite near Davos (Szwitzerland). The behaviour of trace elements (Ni, Cr, Cu and Zn) was examined during the weathering of basaltic rocks from the Massif Central in France (Soubran-Colin et al., 2005). In these basaltic rocks, Ni is incorporated into a silicate (forsterite) and an oxide (spinel). Under temperate climatic conditions, i.e. moderate weathering, spinels were not weathered and Ni was only released from forsterite in favor of an organomineral matrix and Fe-rich smectite. In soils from New Caledonia formed from ultramafic rocks under tropical climatic conditions, the main Ni scavenger was found to be goethite (Becquer et al., 2006), but Ni-rich secondary silicates have also been described. The incorporation of Ni in goethite and/or silicates was previously described for natural samples (Manceau and Calas, 1985; Manceau et al., 2000).

Because of the complexity of soils due to the numerous potential metal bearing phase, the sorption or precipitation mechanisms of metal at the surface of natural or synthetic minerals have also been studied. These studies are often combined with spectroscopic approaches to characterize the complexes formed.

XAFS spectroscopy has shown that Ni-containing precipitates form within short reaction times (Scheidegger et al., 1998) in the presence of clay minerals, even when the calculated surface coverage was below a monolayer, and the pH was below saturation with respect to the known hydroxide solubility products. Layer double hydroxide (LDH) was preferentially formed in the presence of the Al-containing sorbents pyrophyllite, illite, kaolinite, gibbsite, and alumina above pH 7.0. However,  $\alpha$ -type metal hydroxides form in the presence of the Al-free sorbents talc, silica, and rutile (Scheinost and Sparks, 2000). These pathways were significantly modified after the addition of humic acid during the reaction. Indeed, with 5% wt HA coated on the kaolinite surface, LDH formation was slowed and  $\text{Ni(OH)}_2$  precipitated (Nachtegaal and Sparks, 2003).

Dähn et al. (2001) studied Ni sorption onto montmorillonite. For a high initial Ni concentration (660  $\mu\text{M}$ ), the formation of a Ni phyllosilicate with its layer parallel to the montmorillonite layers was described (Dähn et al., 2002), whereas for a low initial Ni concentration (19.9  $\mu\text{M}$ ), Ni inner-sphere mononuclear surface complexes were found to form at the edges of montmorillonite (Dähn et al., 2003).

Ni adsorption on three synthetic iron oxyhydroxides was pH dependent and maximum near the point of zero salt effect (pH=8) (Arai, 2008). Four different  $\text{NiO}_6$  coordination environments on iron octahedra were described (face sharing, edge sharing or corner sharing), depending on the nature of the iron oxyhydroxides (hematite, goethite or ferrihydrite).

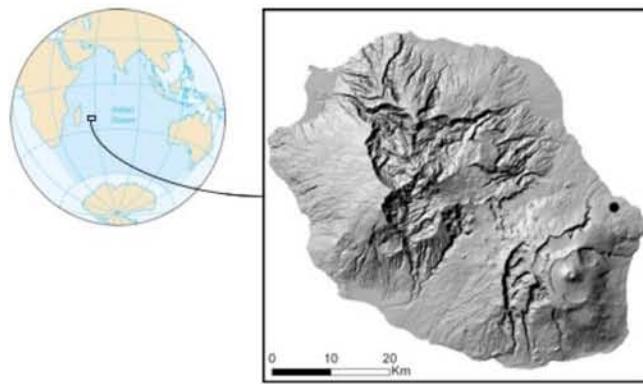
Concerning Réunion soils, and volcanic soils in general, there are no reports on Ni speciation in these particular matrices characterized by a specific mineralogy. One feature of our study site is that andosols account for about 35% of the cultivated soil area in Réunion. Andosols result from rapid chemical weathering of volcanic parent material (pyroclastic material, volcanic ash, pumice, etc.), releasing large amounts of Al, Fe and Si. These species precipitate in different common structures,

such as silica, iron oxides but also into large amounts of natural nanoparticles characteristic of andosols, e.g. allophane and imogolite. These aluminosilicates have high specific surface areas ( $>200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Ackerman et al., 1993) and consequently high surface reactivities. They were proven to have an important role in the storage of organic carbon (Basile-Doelsch et al., 2005) and their reactivity on heavy metals is suspected (Denaix et al., 1999), but this has never been proven in natural systems. It has yet to be clarified whether these natural aluminosilicates have an impact on Ni fixation in natural systems. If they do, to what extent and what are the mechanisms involved? Here we report on the speciation of Ni in an andosol of Réunion. An original approach is proposed that links studies carried out both in the natural environment and in the laboratory: (i) first Ni speciation was investigated on natural Ni-rich densimetric fraction of an andosol. Densimetric fractionation was necessary to simplify the system by separating the possible Ni bearing phase. (ii) Then the interaction between Ni and synthetic aluminosilicates analogues was studied on a synthetic system. Spectroscopic tools (X-Ray Absorption Spectroscopy) were used to probe the local Ni environment in the two different systems.

### **2.2.2. Materials and Methods**

#### **Soil samples.**

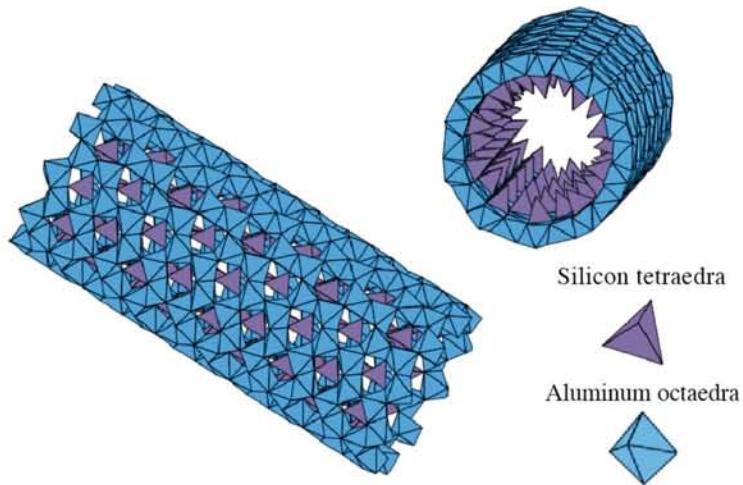
The studied soil is a silic andosol from the island of Réunion located on the windward coast ( $21^{\circ}09' \text{S}$  ;  $55^{\circ}46' \text{E}$ , elevation 470 m) (Figure 1). The andic horizon was collected within the 22-50 cm depth range. pH measurement revealed an acidic soil ( $\text{pH}_{\text{water}} = 4.5$ ) that is an ideal pH for the precipitation of short range ordered aluminosilicates (Farmer et al., 1977). Trace element analysis revealed a high amount of nickel ( $575 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) relative to the world average ( $22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Density fractionation was performed to separate Ni-bearing phases. Six 10 g soil samples were placed in 70 mL centrifuge tubes with 50 mL of deionized water. The samples were sonified with a 0.5 in. probe tip sonifer (Vibracell 750 W, Bioblock Scientific) operating at 35% output to disperse the soil aggregates. The supernatant water was sucked off on a centrifuge tube and freeze-dried. The residual sample was successively subjected to sodium polytungstate solutions at  $d_i$  densities of 1.9, 2.3, 2.6, and  $2.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (hereafter, density thresholds are reported without stating  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). For each  $d_i$  density step, the soil sample was redispersed by 3 min sonification at 70% output before centrifugation. The supernatant of each  $d_i$  was sucked off and placed in a Nalgene bottle. The residual sample was resubjected to the same density  $d_i$  and the sucked off supernatant was added to the Nalgene bottle. This experiment was performed four times for each density  $d_i$ . The collected supernatants of a density  $d_i$  were then diluted with deionized water to decrease the solution density to below  $d_{i-1}$ . The solution was then centrifuged to collect the soil fraction within the  $d_{i-1} < d < d_i$  density range. Each collected fraction was rinsed and sonified in deionized water three times, centrifuged, and freeze-dried. A more complete description of this experiment can be found elsewhere (Basile-Doelsch et al., 2007).



*Figure 1. Location of Réunion and (inset) location of studied soil.*

### Synthetic samples.

Imogolite is composed of a curved gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) layer on the outer surface and Si tetrahedra monomers linked to 6 Al octahedra inside the tube (Figure 2). However, in our study, we had to overcome the problem of the low electronic contrast between Al and Si which hindered X-ray absorption spectroscopy (XAS) differentiation of the sorption site of Ni. We thus decided to work with analogue compounds, i.e. imogolite in which all Si were substituted by Ge. Ge-imogolite was synthesized by co-precipitation of aluminum and germanium monomers using the process described in a previous study (Levard et al., 2008).



*Figure 2. Imogolite structure.*

### Ni adsorption isotherm on Ge-imogolite.

The sorbents were hydrated in a 0.05M  $\text{NaClO}_4$  solution for 24 h and adjusted to pH 6.5 in order to achieve maximum adsorption while avoiding LDH or Ni hydroxide precipitation (ECHEVERRIA et al., 2003; ELZINGA and SPARKS, 2001; HONG et al., 2004; SCHEINOST and SPARKS, 2000). Ni was then added in order to obtain concentrations between  $1.10^{-4}$  and  $2.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  (solubility of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  at pH 6.5 is equal to 0.55 mol.L $^{-1}$ ). A solid/liquid ratio of 2g.L $^{-1}$  was used. The solutions were vigorously

stirred for 24 h (equilibrium was reached after 24 h, data not shown) and the pH was kept constant (pH=6.5) by adding NaOH (0.1M). The solutions were then centrifuged (for 1 h at 50000 rpm) and the Ni concentration was measured in the supernatant. The amount of Ni adsorbed on Ge-imogolite was calculated as the difference between that initially in the solution and that remaining after equilibration. A complementary experiment was conducted to screen for the potential release of Al and/or Ge linked to the Ni adsorption phenomenon: Ge-imogolite solution (solid/liquid ratio = 2 g.L<sup>-1</sup>) with a Ni concentration of 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> was prepared in addition to a control solution without Ni. The quantity of Ge and Al released was measured after centrifugation on the supernatant at different times up to 1 month.

### **X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).**

Ni K-edge spectra were recorded on the CRG-FAME beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France) with Si(220) monochromator crystals (Proux et al., 2005; Proux et al., 2006). A 30-elements energy resolved solid-state fluorescence detector was used to probe low Ni concentration samples (natural samples, typical concentration below 300 ppm, see table 1) while concentrated samples were measured in transmission mode (synthetic samples and references). Spectra acquisitions were performed at liquid helium temperature firstly to improve the signal/noise ratio by decreasing the thermal motion of atoms, secondly to limit the radiation damages. XAS spectra were scanned stepwise from 100 eV below to 800 eV above the edge. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra were analyzed using standard procedures for data reduction using the software developed by Michalowicz (Michalowicz, 1997). EXAFS oscillations were theoretically recalculated using amplitude and phase functions obtained with the FEFF8 code (Ankudinov et al., 2002). EXAFS parameters were validated for each scattering path by modeling the spectra of well-characterized crystalline model compounds (NiAl layer double hydroxide (LDH) and  $\alpha$ NiO<sub>2</sub>). FEFF8 was also used to estimate the contribution of multiple scattering paths on the EXAFS signal. The experimental EXAFS spectra were compared to a set of reference spectra provided by Scheinost (LDH compounds, Ni-hydroxides, Ni-gibbsite) (FORD et al., 1999; SCHEINOST et al., 1999; SCHEINOST and SPARKS, 2000; YAMAGUCHI et al., 2002), and McNear (Ni-carbonate, Ni-citrate, Ni-cysteine) (MCNEAR et al., 2007)

### **X-ray Diffraction (XRD).**

XRD patterns of densimetric soil fractions were recorded with a Philips PW 3710 X-ray diffractometer using CoK $\alpha$  radiation at 40 kV and 40 mA (a counting time of 8 s per 0.02° step was used for the 20 range 3°-80°).

### **Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).**

Ni, Al and Ge concentration were measured in the supernatant by ICP-AES using a Jobin Ultima-C spectrometer. Two kinds of checks were performed for each element analysis: quality control, which

involved analyzing one of the calibration standards set each five samples and in measuring five times the signal given by each sample.

### **Specific Surface Area.**

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were obtained using a lab-built classical volumetric setup. Before measurement, samples were outgassed at 100°C under vacuum ( $10^{-9}$  bar) for 18 h. The measurement was then obtained at liquid nitrogen temperature (-196°C). The adsorption isotherm was obtained by measurement of equilibrium pressures before and after contact with the sample. The specific surface area of aluminogermanate was determined using the BET method (Brunauer et al., 1938) and was  $228.3 \pm 13.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### **2.2.3. Results and Discussion**

#### **Mineralogy and Ni distribution in densimetric fractions.**

The Ni concentration in the different densimetric fractions was unequal (Table 1). The Ni concentration in low density fractions ( $d < 1$  and  $1 < d < 1.9$ ), that should have been linked to organic matter or dissolved in the soil solution, was extremely low (0.11%). XRD analysis was used to identify potential Ni-bearing phases in the fractions of higher density.

*Table 1. Mean concentration and percentage of Ni in the different densimetric fractions and in bulk soil (Ni concentration in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  dry soil).*

	<b>Soil mass</b>		<b>[Ni]</b>	<b>[Ni]</b>
	<b>g.cm<sup>-3</sup></b>	<b>g</b>	<b>mg.kg<sup>-1</sup></b>	<b>%</b>
<b>fractions</b>	<b>d&lt;1</b>	0.10	0.05	0.01
	<b>1&lt;d&lt;1.9</b>	0.07	0.5	0.1
	<b>1.9&lt;d&lt;2.3</b>	1.16	81	16.4
	<b>2.3&lt;d&lt;2.6</b>	7.30	294	59.3
	<b>2.6&lt;d&lt;2.9</b>	1.30	33	6.7
	<b>d&gt;2.9</b>	2.90	87	17.5
<b>Sum of fractions</b>		12.83	496	
<b>Bulk soil</b>		13.45	575	
<b>Recovery (%)</b>		95.4	86.3	

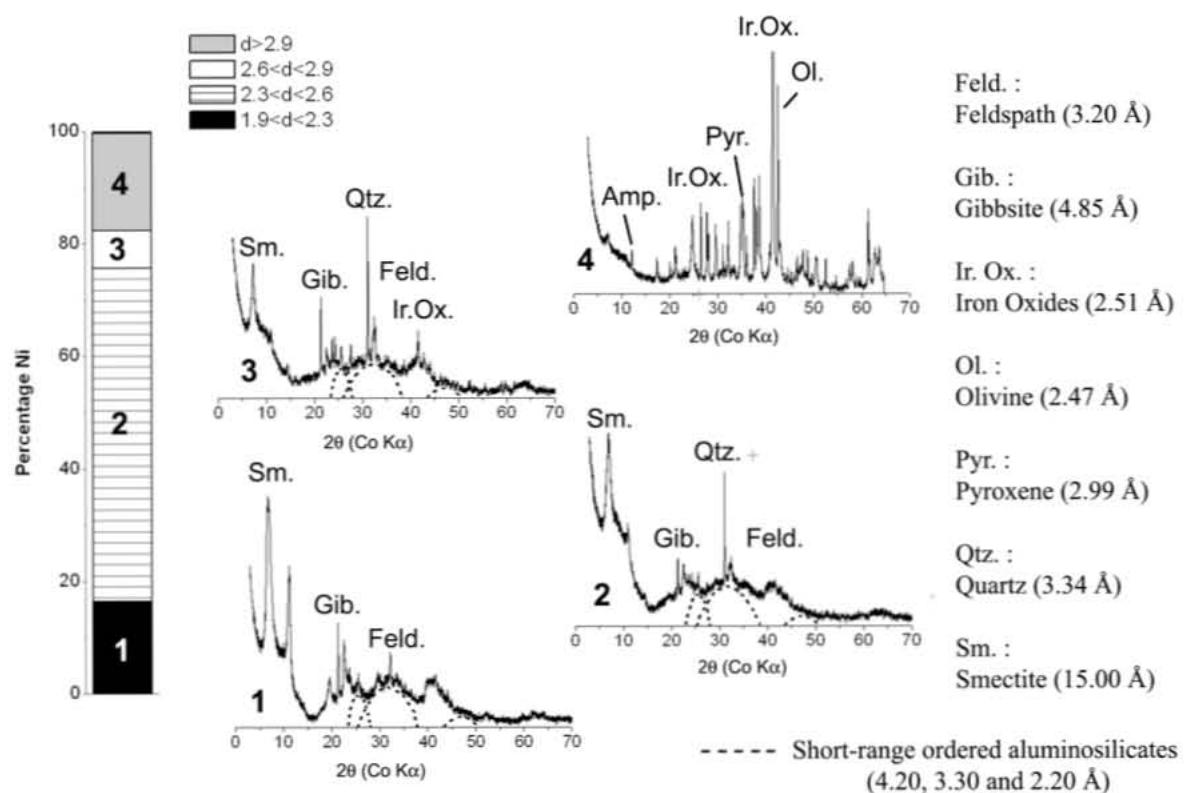


Figure 3. Ni distribution (%) and XRD patterns of the four Ni-rich fractions.

XRD analysis was performed for the four main fractions (Figure 3). The XRD patterns differed between samples: the densest sample ( $d > 1.9$ ) was marked by peaks of well-crystallized iron oxides and oxyhydroxide, pyroxene, olivine and amphibole. The Ni concentration in the  $d > 2.9$  fraction (17.5%) could be explained by the presence of Ni in high-density primary phases such as spinel-type minerals or co-precipitated with iron oxides. The diffractograms of the  $2.6 < d < 2.9$ ,  $2.3 < d < 2.6$  and  $1.9 < d < 2.3$  fractions were mainly fingerprinted by short-range ordered aluminosilicates characterized by broad diffuse bands at 4.20, 3.30 and 2.20 Å (Basile-Doelsch et al., 2007; Parfitt, 1990). Smectite and low amounts of gibbsite were also detected at 15.00 Å and 4.85 Å, respectively, in the four fractions. The last three fractions were of considerable interest for our study considering the total amount of Ni that they contained: 82.4% (16.4% in the  $1.9 < d < 2.3$  fraction plus 59.3% in the  $2.3 < d < 2.6$  fraction and 6.7% in the  $2.6 < d < 2.9$ ). The fact that Ni was found to be distributed in the different densimetric fractions is consistent with the results of a study on the origin and fate of Ni in a French volcanic soil in the Massif Central (Soubran-Colin et al., 2005). Ni was found in primary phases such as forsterite and spinel group minerals (high density minerals  $> 2.9$ ). Moreover, in strongly weathered samples (which was also the case in our study), these authors reported that part of the Ni fraction had been removed in favor of an organomineral matrix representing 40% of the total sample. This latter phase was not clearly identified but the presence of short-range ordered aluminosilicates

was suspected by the authors. Note that Ni which is incorporated on primary minerals is not very mobile and is non-reactive, therefore it is not of interest for studying Ni mobility. Thus, concerning the soil samples study, we decided to focus on the two intermediary fractions, i.e.  $1.9 < d < 2.3$  and  $2.3 < d < 2.6$ , representing 75.7% of the total Ni in this soil. The  $2.6 < d < 2.9$  fraction could not be studied using XAS due to insufficient Ni concentration. The  $1.9 < d < 2.3$  and  $2.3 < d < 2.6$  fractions was mainly marked by the presence of short-range ordered aluminosilicates. Consequently, in parallel, Ni reactivity with short-range ordered aluminosilicates analogues was studied. Ni adsorption on aluminosilicates analogues was performed (Figure 4).

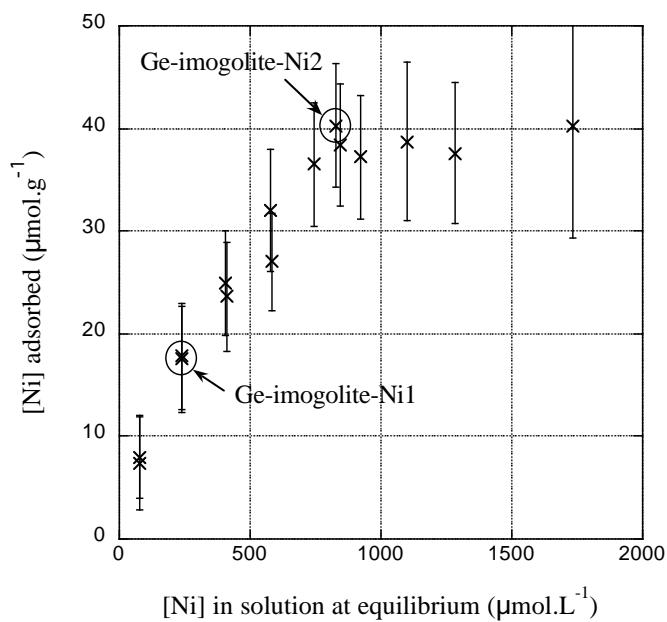


Figure 4. Adsorption isotherm of Ni on Ge-imogolite (pH 6.5, 0.05M NaClO<sub>4</sub>).

#### Ni adsorption on an aluminosilicate analogue: Ge-imogolite.

The maximum Ni adsorption was reached at about 40  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  of Ni on Ge-imogolite (Figure 4). This adsorption level was about twofold lower than levels reported in the literature for Ni adsorption on aluminum oxide, e.g. 74  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  Ni on  $\gamma$ -alumina (Vordonis et al., 1992) at pH 6.3. Considering the specific surface of 228  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , this adsorption represents only 0.11 atom of Ni per  $\text{nm}^2$  (as compared to 0.6 in the study of VORDONIS et al., 1992), which is far from what could be expected for nanoparticles with such a high surface area. As an illustration, a recent study on the reactivity of iron oxide nanoparticles showed that eight As atoms per  $\text{nm}^2$  could be adsorbed at the particle surface (Auffan et al., 2008). Two points on the isotherm adsorption curve were chosen for XAS spectroscopy to determine the Ni adsorption site on the tube, i.e. one point at maximum adsorption and another at the beginning of the adsorption curve (Ge-imogolite-Ni1 and Ge-imogolite-Ni2 / synthetic samples). Different adsorption sites could thus be identified. The most reactive one could be observed mainly at

low Ni levels (Ge-imogolite-Ni1), while the less reactive one could be identified once the high energy sites were totally occupied (for higher concentrations of Ni, Ge-imogolite-Ni2).

### **EXAFS fingerprint approach.**

The first step in elucidating Ni speciation consisted in comparing the EXAFS spectra of our synthetic samples with several natural and synthetic sample reference spectra (Figure 5). A diversified series of potential bearing phases was chosen with local environments representative of a soil as referred in the literature. These references were classified in six families from bottom to top (Figure 5): (i) Ni included on primary minerals (example of a spinel mineral: nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )). Logically, because of the high density of these minerals (above  $3 \text{ g.cm}^{-3}$ ), this local environment could be only observed in the denser fraction ( $d > 2.9$ ). However, low amounts of chromite (spinel-type mineral ( $\text{CrFe}_2\text{O}_4$ )) were identified in the 2.3-2.6 density fraction ( $2.3 < d < 2.6$ ), therefore this potential binding site could not be excluded (Doelsch et al., 2006a); (ii) a second family consisted of Ni linked to organic matter. The first example is Ni-cysteine, which exhibited specific Ni-S binding in the first coordination sphere of Ni. This is well illustrated by the phase shift in the EXAFS signal and, consequently, the longer first distance (Ni-S at  $2.15 \text{ \AA}$ ) on the RDF relative to the Ni-citrate reference for which nickel is linked to oxygen (Ni-O at  $2.03 \text{ \AA}$ ). Based on previous studies, Ni linked to organic matter may occur as major component. Indeed, even if organic matter is rather expected in the lower densimetric fractions  $d < 1.9$ , it has been previously demonstrated that organic matter was complexed by short-range order aluminosilicates (Basile-Doelsch et al., 2005) and thus is a potential Ni adsorbent for intermediary density fractions. Moreover, a recent study concerning chromium in this soil revealed that organic matter linked to aluminosilicates fixed 13% of the total chromium (Doelsch et al., 2006a). (iii) Nickel carbonate. (iv) Nickel precipitated into hydroxide phases with two different configurations ( $\alpha$  and  $\beta$ ). However, considering the soil pH (4.5), Ni precipitation as hydroxide phases seemed to be unfavorable (solubility of  $\text{Ni(OH)}_2$  at pH 4.5 is equal to  $5464 \text{ mol.L}^{-1}$ ). The next two families were selected because the XRD pattern exhibited significant diffraction peaks for aluminosilicate compounds such as smectite and short-range order aluminosilicates: (v) A magnesium rich phyllosilicate represented by garnierite; and (vi) the sixth family consisted of compounds in which Ni is associated with Ni and/or Al. Two studies describe these coordination types: the first one, revealing Ni-O-Ni and Ni-O-Al linkages, is the result of Ni coprecipitation with Al, leading to an LDH structure (Scheinost and Sparks, 2000); the second study reported that Ni was chemically adsorbed onto Al hydroxyde (Ni-gibbsite)(Yamaguchi et al., 2002).

First, we compared the EXAFS spectra of our soil and synthetic samples with references compounds. The first common observation (item 1 in Figure 5) is the oscillation with a minimum around  $4 \text{ \AA}^{-1}$ . This appeared clearly only for the synthetic samples, soil samples and Ni-Gibbsite references. The second remarkable observation in the synthetic and soil samples was the oscillation that occurred at  $7 \text{ \AA}^{-1}$  (item 2 in Figure 5). This oscillation was not clearly distinguishable for the reference compounds.

Now looking at the RDF, item 3 (Figure 5) illustrates the second shell distances. This distance was equivalent for the synthetic samples, soil samples and Ni-Gibbsite references.

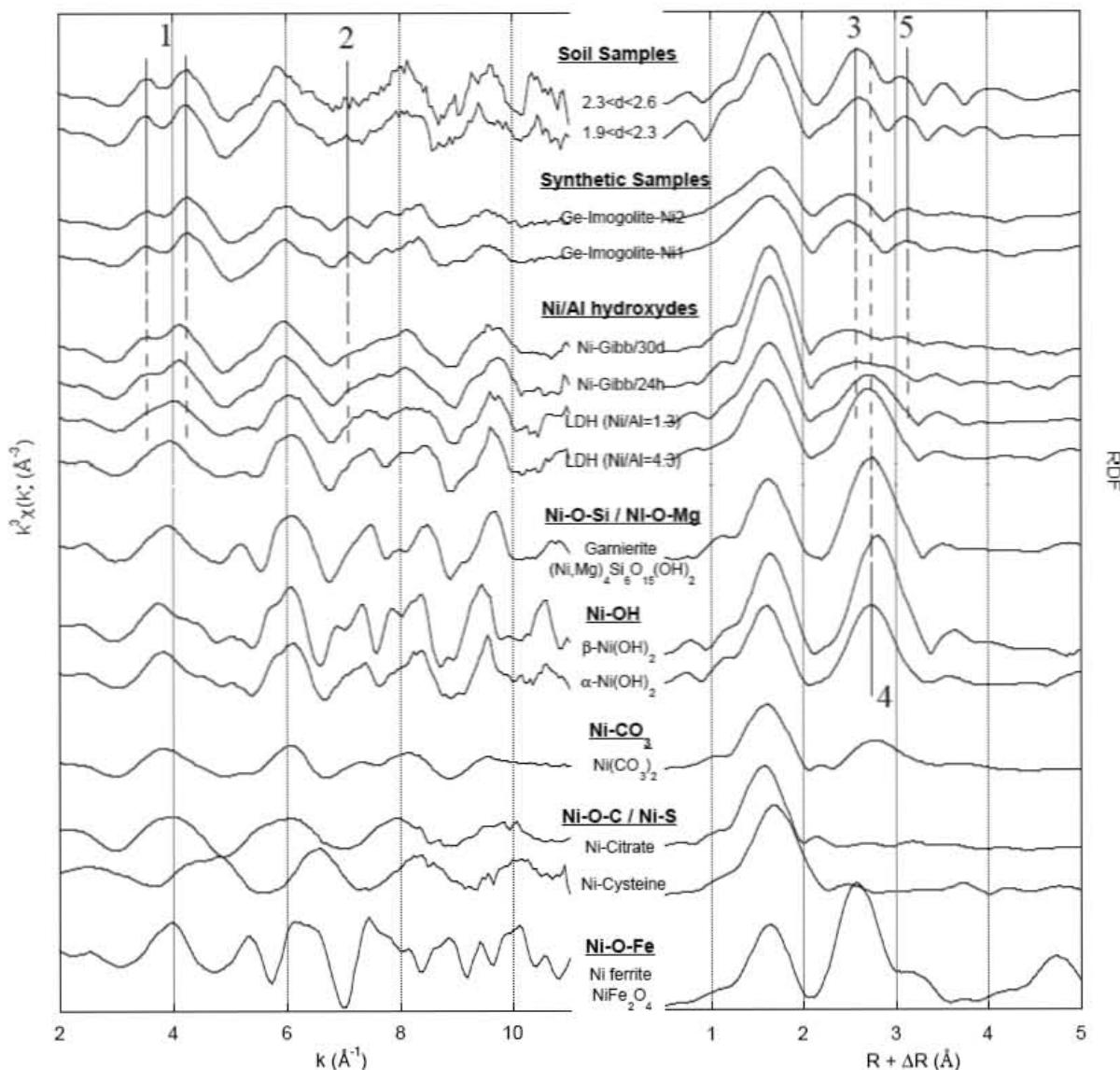


Figure 5.  $k^3 \chi(k)$  functions (left) and radial distribution functions (RDF)(right) of soil samples, synthetic samples and Ni reference spectra.

Most of the other samples exhibited a peak at a longer distance (item 4 in Figure 5). Finally, observation 5 highlights a third well defined contribution for the synthetic and soil samples. This contribution was less marked for the Ni-gibbsite samples and nonexistent for the other reference compounds. This first simple comparison of the synthetic and soil samples with the reference compounds indicated that our synthetic and soil samples display similar Ni coordination environments, which resemble the ones of the Ni gibbsite reference. The other reference compounds showed stronger differences.

*Table 2. EXAFS fitting results for the soil and synthetic samples (top), reference compounds (bottom)*

Samples	R-space range (Å)	Ni-O shell			Ni-Al shell			Ni-Ni shell			Ni-O shell			
		N(1)	R(2)	σ(3)	N	R	σ	N	R	σ	N	R	σ	Ref
<b>Ge-imogolite-</b>														
Ni1	1.23-3.36	5.5	2.05	0.08	5.7	2.96	0.07	-	-	-	6.4	3.46	0.11	
<b>Ge-imogolite-</b>														
Ni2	1.23-3.39	5.0	2.05	0.07	4.6	2.96	0.07	-	-	-	5.2	3.47	0.11	
1.9< d <2.3	1.27-3.41	6.7	2.06	0.07	6.5	3.00	0.06	-	-	-	8.7	3.42	0.11	
2.3< d <2.6	1.27-3.32	6.7	2.06	0.06	6.0	2.99	0.01	-	-	-	5.3	3.42	0.08	
<hr/>														
Ni-Gibb/1d		6.1	2.05	0.05	1.6	2.95	0.03	-	-	-	-	-	-	(4)
Ni-Gibb/30d		6.0	2.05	0.05	1.1	2.95	0.05	1.0	3.06	0.05	1.0	3.06	0.05	(4)
LDH Ni/Al=1.3		5.7	2.05	0.06	1.4	3.05	0.07	3.5	3.06	0.07	3.5	3.06	0.07	(5)
LDH Ni/Al=4.3		5.7	2.05	0.07	-	-	-	3.8	3.06	0.07	3.8	3.06	0.07	(5)

(1) Coordination Number

(2) Radial distance Å (± 0.01Å)

(3) Debye-Waller factor (Å)

(4) Yamaguchi et al., 2002

(5) Sheinost and Sparks, 2000

### EXAFS modeling approach

Further insight into Ni speciation within our sample was obtained by modeling the experimental XAS data. The partial EXAFS spectra of the first three peaks of the soil and synthetic samples were fitted and compared to the Ni-Gibbsite and Ni-LDH references (Figure 6, Table 2).

The  $k^3$  weighted EXAFS spectra and fitted curves of the soil and synthetic samples at the Ni K-edge are shown in Figure 6. The fitted structural parameters are summarized in Table 2 (top) and compared to the parameters of the Ni-Gibbsite and LDH references reported by the authors (Table 2, bottom).

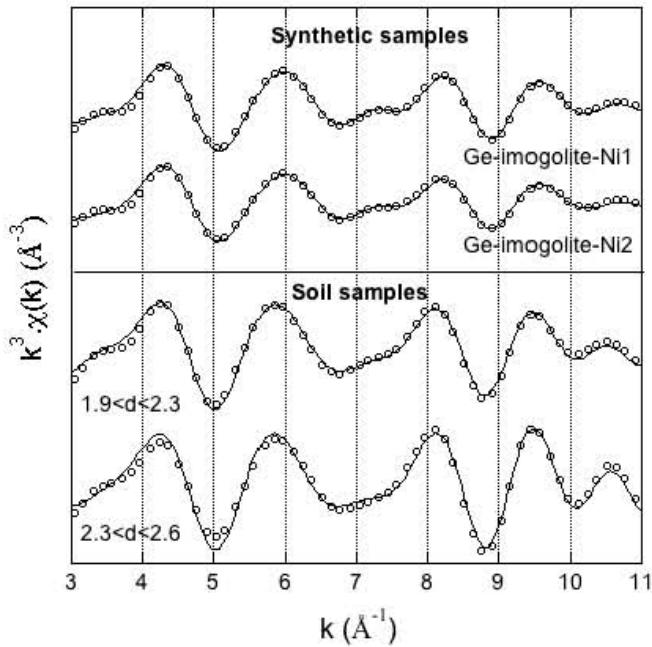
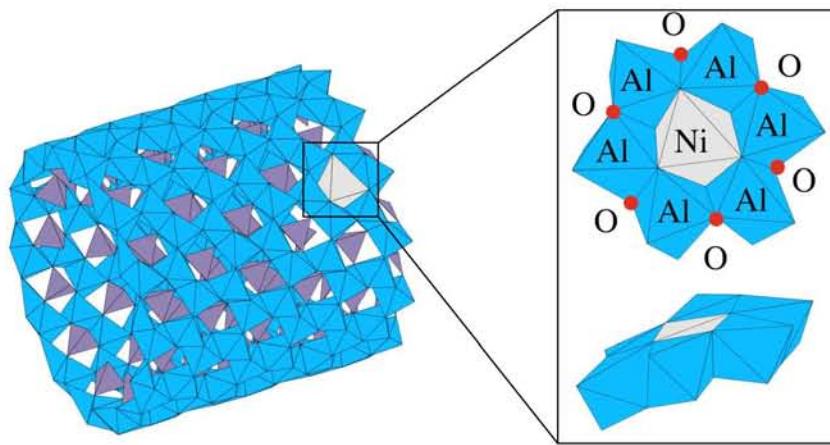


Figure 6. Ni K-edge EXAFS spectra of soil and synthetic samples: filtered experimental data and theoretical adjustments.

The partial EXAFS spectra of the synthetic and soil samples are very similar and could be fitted with the same three atomic shells. About six oxygen atoms at 2.05-2.06 Å were detected in the first shell, corresponding to an octahedral Ni environment, in accordance with what was described for the Ni-Gibbsite and LDH references compounds. About six aluminum atoms were detected at 2.95-3.00 Å in the second sphere. Our attempts to fit the second shell with Ni led to a high disorder parameter ( $\sigma$ ) and an incoherent  $\Delta E$ . Indeed, the Ni-Ni distances were found to be generally slightly longer as illustrated by the fitting results of the references compounds: as an example the second contribution of the LDH Ni/Al=4.3 reference compound was fitted with 3.8 Ni atoms at 3.06 Å while the second contribution of Ni-Gibb/1d reference compound was fitted with 1.6 Al atoms at 2.95 Å. The calculated fitted parameters of the first two shells indicated a Ni in octahedral configuration surrounded by 6 Al atoms. Finally, the third shell was attributed to the contribution of single scattering paths: about 6 O at 3.42-3.47 Å. Despite the fact that six O atoms were structurally present around Ni in the proposed configuration (Figure 7), this third shell was highly disordered (high  $\sigma$ ). The difficulty in fitting this latter contribution could be due to a distribution of Ni-O distances around 3.45 Å. Multiple scattering phenomena may also be involved. However FEFF calcualtions revealed that the amplitude of multiple scattering paths at 3.45 Å does not correspond to a linear (180°) multiple scattering path and consequently may not be a significant contribution to the EXAFS signal. Therefore, the EXAFS fitting results of synthetic and soil samples led to the conclusion that Ni is not coprecipitated in an LDH structure (no Ni-Ni binding) but is in octahedral coordination and surrounded by 6 Al atoms. As a

consequence, Ni must be located in the vacant site of the dioctahedral layer. Possible mineralogic phases with this dioctahedral structure in the soil samples are gibbsite and short-range ordered aluminosilicates. Previous finding described Ni-binding to gibbsite as an epitaxial Ni sorption to the gibbsite sheet (i.e. ca. two Al atoms in the second sphere of coordination, Yamaguchi et al. (2002)). Our results, especially in terms of number of neighboring Al atoms, are inconsistent with such a binding environment. Consequently, the only candidates remaining with an accessible dioctahedral aluminum sheet are the short-range ordered aluminosilicates. The proposed sorption site is illustrated in Figure 7.



*Figure 7. Proposed mechanism of Ni adsorption onto an aluminogermanate nanotube.*

Nevertheless, the structure of Ge-imogolite, in its usual description, does not display any available binding sites which could account for the coordination environment observed experimentally with Ni. The sites with the adequate local structure are occupied by Ge atoms. The adsorption of Ni onto Ge-imogolite can be tentatively attributed to (i) defects in the Ge-imogolite structure, i.e. vacancies due to missing Ge atoms, (ii) a sorption mechanism involving exchange of Ge by Ni atoms. The second hypothesis can easily be verified by measuring the Ge release from the Ge-imogolite structure during Ni sorption and comparing it to the Ge release observed in the absence of Ni (Figure 8).

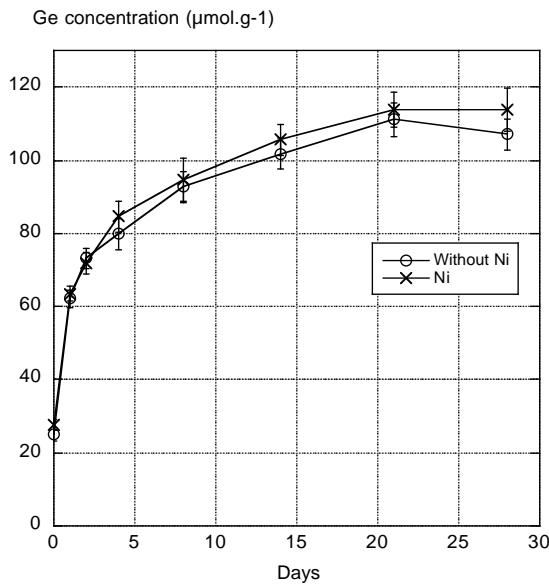


Figure 8. Ge release after resuspension of Ge-imogolite (with and without nickel)

The Ge concentration in solution increased with time up to 1 month. The same quantity was released with and without Ni in solution. Equal release of Ge in the Ni-free solution indicated that Ni adsorption was not responsible for Ge release.  $113 \mu\text{mol.g}^{-1}$  of Ge in the supernatant corresponded to less than 3% of the total germanium present in the initial Ge-imogolite product. The quantity of aluminum measured at the same time in each solution was very low ( $<10 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). The cause of the observed Ge release can only be hypothesized at this point. An incomplete dialysis could account for the detected Ge in solution. However, our data do not allow to identify a precise mechanism. The conclusion that can be drawn is that Ni is adsorbed on vacant sites, either pre-existing as structural defects during the synthesis, or created during subsequent sample preparation

#### 2.2.4. Conclusions and perspectives

The EXAFS results indicated that Ni was specifically adsorbed on imogolite-type compounds in both soil and synthetic samples. We have shown that 75.7% of Ni (for the  $1.9 < d < 2.3$  and  $2.3 < d < 2.6$  fractions) was chemically bound to natural short-range ordered aluminosilicates. Also, as the mineralogy of  $2.6 < d < 2.9$  fraction is very similar to the  $1.9 < d < 2.3$  and  $2.3 < d < 2.6$  fractions, it can be hypothesized that Ni speciation in the  $2.6 < d < 2.9$  fraction (accounting for 6.7% of total Ni) is similar to what was observed in the  $1.9 < d < 2.3$  and  $2.3 < d < 2.6$  fractions. Thus, we can assume that 82.4 % of the total Ni chemically bound to the short-range ordered aluminosilicates. 10% of the Ni was found in the densest fraction with high levels of spinel and iron oxides, which are phases that could potentially bear this element (Ni ferrite) and cannot be readily altered.

The Ni concentration within the studied andosol (575 mg.kg<sup>-1</sup>) was above the threshold value (50mg.kg<sup>-1</sup>) beyond which sewage sludge spreading is unauthorized by French legislation. Recent study of the impact of sewage sludge on heavy metal speciation (Doelsch et al., 2006b) indicated that this agricultural practice would have no effect on the mobility of Ni. In addition, a study of fractionation of Ni in the studied andosol by sequential chemical extraction (Doelsch et al., 2008) indicated that the exchangeable fraction was the smallest fraction (less than 1% of the total content) and that the sum of amorphous oxyhydroxides, crystalline oxides and residual fractions represented 93% of the total Ni content. The results of the present study confirm these observations by identifying the Ni-bearing mineral phases. Therefore, sewage sludge spreading could be considered since the law stipulates that a waiver can be issued if it has been proven that this practice would have no impact on the mobility of heavy metals.

#### **Acknowledgment.**

This work was financially supported by ADEME under project No. 0475C0013. We thank D. McNear and A. Scheinost for kindly providing the references EXAFS spectra.

### 3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackerman W. C., Smith D. M., Huling J. C., Kim Y. W., Bailey J. K., and Brinker C. J. (1993) Gas Vapor Adsorption in Imogolite - a Microporous Tubular Aluminosilicate. *Langmuir* **9**(4), 1051-1057.
- Albarède F., Luais B., Fitton G., Semet M., Kaminski E., Upton B. G. J., Bachèlery P., and Cheminée J.-L. (1997) The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. *Journal of Petrology* **38**(2), 171-201.
- Alloway B. J. (1995) Heavy metals in soils, pp. xiv + 368 p. Blackie Academic & Professional.
- Ankudinov A. L., Bouldin C. E., Rehr J. J., Sims J., and Hung H. (2002) Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Physical Review B* **65**(10).
- Arai Y. (2008) Spectroscopic Evidence for Ni(II) Surface Speciation at the Iron Oxyhydroxides&#x2212;Water Interface. *Environmental Science & Technology* **42**(4), 1151-1156.
- Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A., Chaurand P., Hazemann J. L., Chaneac C., Jolivet J. P., Wiesner M. R., VanGeen A., and Bottero J. Y. (2008) Enhanced Adsorption of Arsenic onto Maghemites Nanoparticles: As(III) as a Probe of the Surface Structure and Heterogeneity. *Langmuir* **24**(7), 3215-3222.
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W., Masiello C., Bottero J. Y., Colin F., Masin F., Borschneck D., and Meunier J. D. (2005) Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *European Journal of Soil Science* **56**(6), 689-703.
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W. E. E., Borschneck D., Bottero J. Y., Moustier S., Masin F., and Colin F. (2007) Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. *Geoderma* **137**(3-4), 477-489.
- Becquer T., Quantin C., Rotte-Capet S., Ghanbaja J., Mustin C., and Herbillon A. J. (2006) Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science* **57**(2), 200-213.
- Brunauer S., Emmett P. H., and Teller E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**(2), 309-319.
- Clark C. J. and McBride M. B. (1984) Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on Allophane and Imogolite. *Clays and Clay Minerals* **32**(4), 300-310.
- Clark C. J. and McBride M. B. (1985) Adsorption of Cu(II) by allophane as affected by phosphate. *Soil Science* **139**(5), 412-421.
- Dähn R., Scheidegger A. M., Manceau A., Schlegel M. L., Baeyens B., Bradbury M. H., and Chateigner D. (2003) Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: a polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(1), 1-15.

- Dähn R., Scheidegger A. M., Manceau A., Schlegel M. L., Baeyens B., Bradbury M. H., and Morales M. (2002) Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(13), 2335-2347.
- Denaix L., Lamy I., and Bottero J. Y. (1999) Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **158**(3), 315-325.
- Doelsch E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D., Hazemann J. L., SaintMacary H., and Bottero J. Y. (2006a) New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science & Technology* **40**(24), 7602-7608.
- Doelsch E., Deroche B., and Van de Kerchove V. (2006b) Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere* **65**(2), 286-293.
- Doelsch E., Moussard G., and Saint Macary H. (2008) Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma* **143**(1-2), 168-179.
- Doelsch E., Van de Kerchove V., and Saint Macary H. (2006c) Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma* **134**(1-2), 119-134.
- Echeverria J., Indurain J., Churio E., and Garrido J. (2003) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **218**(1-3), 175-187.
- Elzinga E. J. and Sparks D. L. (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Science Society of America Journal* **65**(1), 94-101.
- Farmer V. C., Fraser A. R., and Tait J. M. (1977) Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 462-463.
- Ford R. G., Scheinost A. C., Scheckel K. G., and Sparks D. L. (1999) The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environmental Science & Technology* **33**(18), 3140-3144.
- Gasser U., Juchler S., Hobson W., and Sticher H. (1995) The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*, 187-195.
- Hong K. M., Kim M. S., and Chung J. G. (2004) Adsorption characteristics of Ni(II) on gamma-type alumina particles and its determination of overall adsorption rate by a differential bed reactor. *Chemosphere* **54**(7), 927-934.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H. (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press.
- Kierczak J., Neel C., Bril H., and Puziewicz J. (2007) Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma* **142**(1-2), 165-177.

- Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Olivi L., Dominici C., Grauby O., Woicik J. C., and Bottero J.-Y. (2008) Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(18), 5862-5863.
- Manceau A. and Calas G. (1985) Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *American Mineralogist* **70**, 549-558.
- Manceau A. and Calas G. (1986) Ni-bearing clay minerals. 2. X-ray absorption study of Ni-Mg distribution. *Clay Minerals* **21**, 341-360.
- Manceau A., Schlegel M. L., Musso M., Sole V. A., Gauthier C., Petit P. E., and Trolard F. (2000) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(21), 3643-3661.
- McNear D. H., Chaney R. L., and Sparks D. L. (2007) The effects of soil type and chemical treatment on nickel speciation in refinery enriched soils: A multi-technique investigation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**(9), 2190-2208.
- Michalowicz A. (1997) "EXAFS pour le MAC": A new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh. *Journal De Physique Iv* **7**(C2), 235-236.
- Montarges-Pelletier E., Bogenez S., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Ghanbaja J., Lartiges B., and Michot L. (2005) Synthetic allophane-like particles: textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **255**(1-3), 1.
- Nachtegaal M. and Sparks D. L. (2003) Nickel Sequestration in a Kaolinite-Humic Acid Complex. *Environ. Sci. Technol.* **37**(3), 529-534.
- Parfitt R. L. (1990) Allophane in New Zealand - A Review. *Australian Journal of Soil Research* **28**, 343-360.
- Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J.-J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trevisson P., Kapoujyan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux J.-P., and Hazemann J.-L. (2005) FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta* **T115**, 970-973.
- Proux O., Nassif V., Prat A., Ulrich O., Lahera E., Biquard X., Menthonnex J.-J., and Hazemann J.-L. (2006) Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances. *Journal of Synchrotron Radiation* **13**, 59-68.
- Scheidegger A. M., Strawn D. G., Lamble G. M., and Sparks D. L. (1998) The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**(13), 2233-2245.
- Scheinost A. C., Ford R. G., and Sparks D. L. (1999) The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: A DRS study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3193-3203.

- Scheinost A. C. and Sparks D. L. (2000) Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **223**(2), 167-178.
- Soubrand-Colin M., Bril H., Neel C., Courtin-Nomade A., and Martin F. (2005) Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: Origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Canadian Mineralogist* **43**, 1077-1091.
- Vordonis L., Spanos N., Koutsoukos P. G., and Lycourghiotis A. (1992) Mechanism of adsorption of cobalt(2+) and nickel(2+) ions on the "pure and fluorinated .gamma.-alumina/electrolyte solution" interface. *Langmuir* **8**(7), 1736-1743.
- Yamaguchi N. U., Scheinost A. C., and Sparks D. L. (2002) Influence of gibbsite surface area and citrate on Ni sorption mechanisms at pH 7.5. *Clays and Clay Minerals* **50**(6), 784-790.



## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**



## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

### 1. CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude a permis dans un premier temps d'élucider les mécanismes de formation des imogolites et des allophanes formés pour des rapports d'hydrolyses variant de 0,5 à 2,5. Les paramètres clés qui gouvernent la formation de l'une ou de l'autre espèce ont été identifiés. Les résultats obtenus sur les allophanes et imogolites synthétiques sont en accord avec les observations faites sur des aluminosilicates naturels. Enfin, l'étude de la réactivité des aluminosilicates avec le Ni a montré que ces phases structurées à courtes distances avaient un impact sur le cycle du Ni dans les sols de la Réunion

#### 1.1. Structures et mécanismes de croissance des aluminosilicates et de leurs analogues.

Les synthèses ont été effectuées à partir de concentrations décimolaires en réactifs, à priori favorables à la formation d'allophanes. Cependant, deux types de composés ont été synthétisés :

- Des imogolites (Si-imogolites et Ge-imogolites).
- Des allophanes riches en Si.

La synthèse d'imogolites à partir de concentrations décimolaires est un premier résultat inattendu :

**La concentration ne semble pas être un paramètre limitant pour la synthèse des imogolites (Ge-imogolite et Si-imogolite). Elle n'est donc pas le paramètre important qui contrôle la formation des imogolites ou des allophanes.**

Par la suite, les numéros encerclés présents dans le texte font référence au schéma bilan simplifié de la thèse (Figure 1).

##### **1.1.1. Paramètres clés qui gouvernent la synthèse des imogolites (Si-imogolites et Ge-imogolites)**

Le paramètre principal qui gouverne la synthèse des imogolites et allophanes semble être le rapport d'hydrolyse ①. Cependant ce n'est pas le seul élément qui entre en compte. En effet, le domaine de rapport d'hydrolyse favorable à la formation des Si-imogolites n'est pas aussi large que pour la

synthèse des Ge-imogolites. La différence de solubilité entre le Si et le Ge semble pouvoir expliquer les divergences entre les deux systèmes.

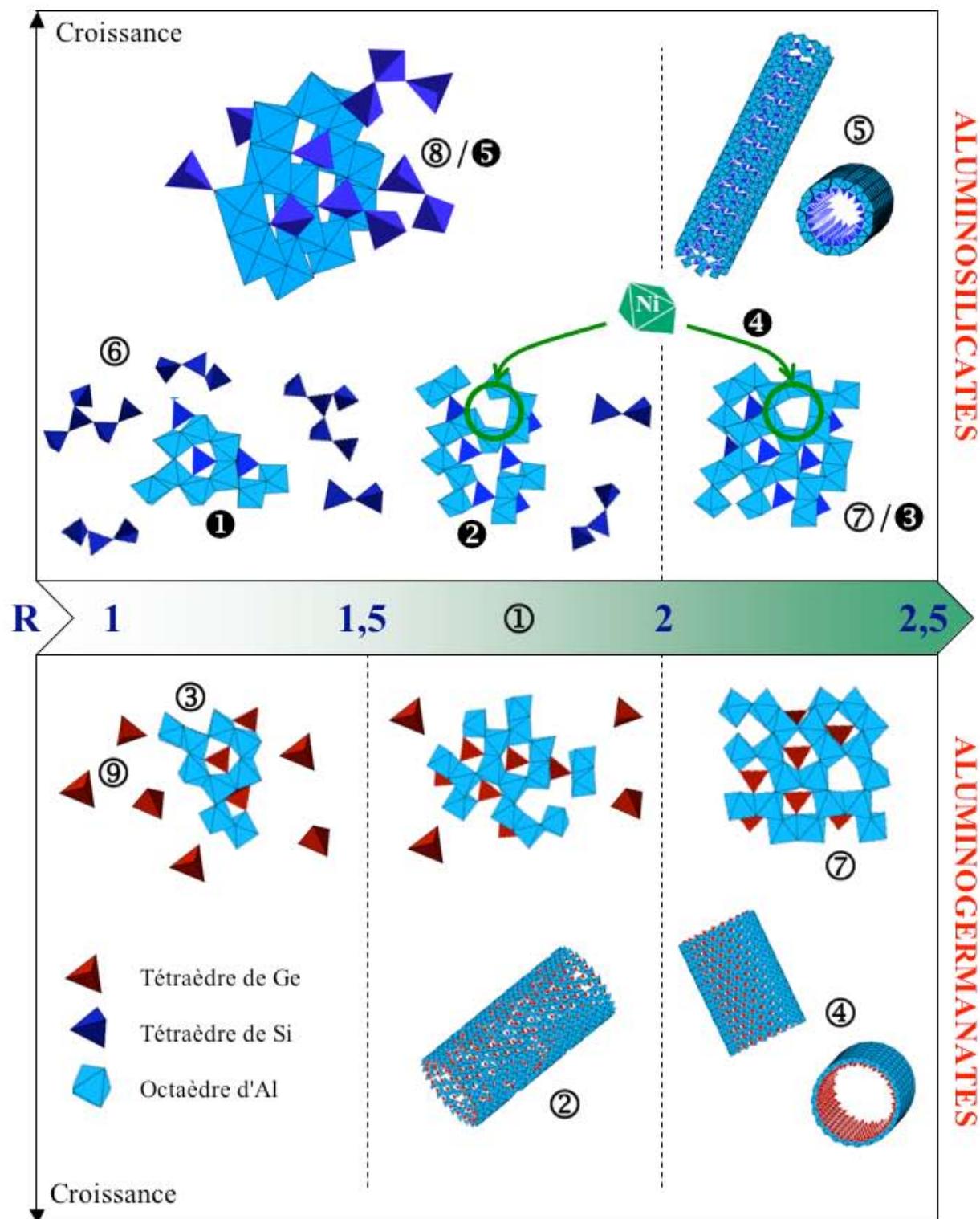


Figure 1. Bilan général simplifié sur la structure des aluminosilicates et aluminogermanates ainsi que les paramètres favorables de formation de chacune des espèces.

Le rapport d'hydrolyse minimal à atteindre pour la formation des Ge-imogolites est de 1,5. Pour des rapports d'hydrolyse compris entre 1,5 et 2, la structure finale présente des lacunes dans la couche d'Al (27,5 % au maximum pour R=1,5)(2). Chaque atome de Ge est alors entouré en moyenne par 4 octaèdres d'Al seulement, contre 6 dans la structure théorique de l'imogolite. Pour des rapports d'hydrolyse inférieurs, l'Al n'est pas suffisamment polymérisé (3) pour former des précurseurs qui conduiront, après la phase de croissance, à des Ge-imogolites. Pour des rapports d'hydrolyse compris entre 2 et 2,5, les Ge-imogolites synthétisées sont parfaitement structurées avec un rapport molaire dans la structure finale Al/Ge = 2 (4). Enfin pour un rapport d'hydrolyse supérieur à 2,5, les proto-imogolites sont dissous, la formation de Ge-imogolites dans ces conditions n'est plus favorable.

Les conditions de formation des Si-imogolites (5) sont différentes. Leur formation a été observée uniquement pour un rapport d'hydrolyse de 2. Plus que le rapport d'hydrolyse, la faible solubilité de la silice par rapport à son analogue Ge, permet d'expliquer l'inhibition de structure de Si-imogolites pour des rapports d'hydrolyse inférieurs à 2. A titre de comparaison, la solubilité de la silice dans l'eau à 25°C est de  $2.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> contre  $5.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> pour son analogue Ge. Le Si mis en solution se polymérise spontanément formant ainsi des petits clusters (6). La proportion des clusters de Si polymérisés diminue avec le rapport d'hydrolyse au profit de la formation des proto-imogolites (7). Pendant la période de croissance à 95°C, les clusters de Si se condensent aux proto-imogolites et inhibent la formation de nanotubes menant à une structure de type allophanes riches en Si (8). Ainsi, pour un rapport d'hydrolyse inférieur à 2, la proportion des clusters de Si par rapport aux proto-imogolites est suffisamment importante pour empoisonner la croissance, menant à une structure amorphe. Pour un rapport d'hydrolyse de 2, la proportion des clusters de Si par rapport aux proto-imogolites est faible, ces dernières peuvent alors se condenser pour former les Si-imogolites. Des synthèses pour un rapport d'hydrolyse supérieur à 2 n'ont pas été effectuées. Au regard du système Al/Ge, on peut penser que pour un rapport d'hydrolyse de 2,5, la quantité de clusters de Si sera négligeable, la solution initiale sera composée uniquement de proto-imogolites, la formation de Si-imogolites devrait donc être observée. Pour un rapport d'hydrolyse de 3, les proto-imogolites sont dissoutes, un tel rapport d'hydrolyse n'est pas favorable à l'obtention de l'imogolite.

**Pour les conditions de synthèse utilisées, la formation des Si-imogolites est contrôlée principalement par deux facteurs : le rapport d'hydrolyse et la solubilité du Si par rapport à la silice.**

Contrairement aux aluminosilicates, Le Ge mis en solution ne se polymérise pas spontanément (9). Quel que soit le rapport d'hydrolyse, des liaisons Ge-O-Ge n'ont jamais été observées par EXAFS. Pour les faibles rapports d'hydrolyse, le Ge qui n'a pas réagi demeure sous forme monomérique. Lors

de l'étape de croissance, les monomères peu réactifs, ne vont pas perturber la croissance des Ge-imogolites.

**Dans le cas du système Al/Ge, c'est donc le rapport d'hydrolyse uniquement qui contrôle la formation des Ge-imogolites.**

### **1.1.2. Mécanismes de formation des imogolites**

La structure des proto-Ge-imogolites a pu être décrite. Les précurseurs des Ge-imogolites semblent être des fragments d'imogolite, sous forme de tuiles, avec un rayon de courbure plus important que dans la structure finale (⑦). La différence de courbure avec le produit final peut s'expliquer par la présence de lacunes de Ge. Le Ge étant l'élément qui permet de courber le feuillet de gibbsite, moins il y a de Ge dans la structure moins le feuillet est courbé. Pendant les premiers stades de la croissance, ces lacunes seraient alors comblées par des tétraèdres de Ge courbant ainsi le feuillet petit à petit et facilitant la fermeture du tube. Les tubes courts semblent par la suite s'assembler de bord à bord pour aboutir à la structure finale des Ge-imogolites.

### **1.1.3. Structure des allophanes riches en Si**

Un seul type d'allophane a pu être synthétisé, les allophanes riches en Si.

Le système Al/Ge n'a pas permis de synthétiser des aluminogermanates analogues aux allophanes riches en Si. Le Ge ne polymérisant pour les conditions de pH de la synthèse, les aluminogermanates synthétisés pour des rapports d'hydrolyse inférieurs à 2 ne sont pas représentatifs des structures d'allophanes riches en Si décrites dans la littérature. L'étude de la structure des allophanes a donc été réalisée sur le système Al/Si.

Des allophanes riches en Si ont été synthétisées pour des rapports d'hydrolyse de 1 et 1,5. La littérature définit très largement la structure des allophanes comme étant sphérique.

**A aucun moment, les synthèses réalisées dans le cadre de notre étude n'ont conduit à la formation de composés sphériques.**

Les allophanes riches en Si synthétisées ont une structure identique à l'échelle locale aux allophanes décrites comme sphériques (Si sous différents degrés de polymérisation dont du Si en configuration de type imogolite), mais semble amorphe à plus grande échelle. Nous proposons donc une nouvelle définition pour les allophanes riches en Si qui ne tient pas compte de la forme mais de la configuration bien particulière d'une partie du Si dans la structure.

***Aluminosilicates hydratés dont une partie du silicium est en configuration de type imogolite, l'autre étant présente sous différents degrés de polymérisation.***

Ces allophanes riches en Si semblent être des proto-imogolites plus ou moins polymérisées au niveau de l'Al (⑦) qui se sont condensées avec des espèces siliceuses (⑥) dans lesquels le Si est polymérisé sous différentes formes.

#### **1.1.4. Allophanes riches en Al**

Les tentatives de synthèse d'allophanes riches en Al, décrites par L.Denaix comme étant des tubes courts de 4 nm de diamètre et 2 nm de long, se sont avérées être finalement des proto-imogolites (précurseurs d'imogolites)(⑦). Après deux mois de croissance à 95°C, ces proto-imogolites se sont condensées pour former des imogolites (⑤). Ces résultats nous amènent à nous poser la question suivante : les allophanes sphériques riches en Al décrites dans la littérature ne sont elles pas des imogolites très courtes ?

### **1.2. Structure et réactivité des aluminosilicates naturels**

#### **1.2.1. Structure des aluminosilicates naturels**

Les résultats tendent à montrer que ces aluminosilicates structurés à courte distance sont des proto-imogolites très peu polymérisées au niveau de l'Al. Du Si polymérisé n'a pas été observé (liaisons Si-O-Si). Si l'on se réfère à la structure des proto-imogolites déterminée pour les échantillons synthétiques, on peut penser que les proto-imogolites observées dans les sols sont composées de fragments d'imogolites plus ou moins polymérisés (①/②/③), avec des lacunes de Si. Ces résultats sont cohérents avec l'étude du rôle des aluminosilicates sur la dynamique du Ni dans un andosol de la Réunion.

#### **1.2.2. Réactivité des aluminosilicates naturels**

L'étude de la spéciation du Ni a montré que

**82% du Ni total dans le sol étudié s'adsorbe sur les aluminosilicates structurés à courte distance.**

Les sites de sorption ont été identifiés, le Ni s'adsorbe dans les lacunes de la couche dioctaédrique d'aluminium qui compose ces aluminosilicates (feuillet de gibbsite)(④). Ces résultats sont cohérents

avec la structure proposée pour les aluminosilicates naturels à savoir des composés de type proto-imogolites présentant dans la structure des lacunes de Si.

### **1.2.3. Hypothèses sur la formation des aluminosilicates naturels**

Nos conclusions permettent d'avancer des hypothèses concernant la formation des aluminosilicates structurés dans un milieu naturel :

On peut penser que ces aluminosilicates se forment à partir de la co-précipitation du Si et de l'Al pour aboutir dans tous les cas à des composés de type proto-imogolites (cela nécessite des conditions de pH favorables). A ce stade, deux phénomènes sont susceptibles de se produire en fonction de la concentration en silicium :

- En cas de fortes concentrations, le Si se condense, sous une forme plus ou moins polymérisée, aux proto-imogolites, conduisant à des structures de type allophanes riches en Si (5). Ce type de structure n'a pas été observé dans l'échantillon naturel étudié.

- A l'inverse, si le Si est faiblement concentré, la structure proto-imogolite n'est pas complexée par des clusters de Si polymérisé. L'échantillon d'andosol caractérisé dans le chapitre 4 correspondrait à ce type de structure.

En revanche, le Si n'est pas le seul élément pouvant perturber la croissance des proto-imogolites en imogolites. D'autres phases, comme la matière organique ou les métaux, peuvent également inhiber la croissance. Ces phénomènes peuvent expliquer pourquoi l'observation d'imogolites est rare dans les sols.

## 2. PERSPECTIVES

### 2.1. Structure des allophanes

Nous avons étudié la structure d'aluminosilicates synthétisés pour des rapports d'hydrolyse "faibles". Il serait intéressant de déterminer les mécanismes de croissance des aluminosilicates formés dans des conditions plus basiques (rapport d'hydrolyse de 3). Que devient la structure des proto-imogolites à un tel rapport d'hydrolyse ? Quelle est la forme réelle des objets synthétisés ? Cette étude permettrait de conclure sur la possibilité ou non d'obtenir des allophanes sphériques par co-précipitation d'Al et de Si.

### 2.2. Réactivité des aluminosilicates dans les sols

D'autres métaux sont fortement concentrés dans les sols réunionnais tels que le zinc (Zn) et le cuivre (Cu). En plus des fortes teneurs naturelles, ces métaux sont largement épandus sur les sols agricoles (ex : lisier de porc). Une étude, similaire à l'étude réalisée pour le Ni, sur le rôle des aluminosilicates sur la dynamique du Zn et du Cu dans les sols serait donc intéressante pour prédire le comportement des métaux dans ces sols. Des premières expériences, en laboratoire, sur la réactivité des imogolites avec le Zn ont montré des capacités de sorption trois fois supérieure à celle du Ni. Cependant, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X semble montrer que le Zn est faiblement lié aux imogolites. Cette étude réalisée en laboratoire a besoin d'être approfondie et confrontée à des données de terrain.

### 2.3. Applications industrielles des imogolites.

Les nanotubes ont fait l'objet de beaucoup d'attention dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la catalyse, les matériaux... Les procédés développés sont diverses mais demandent la plupart du temps des conditions de synthèse extrêmes (température, pression...) La synthèse de nanotubes à l'échelle industrielle est donc un vrai challenge pour les scientifiques. Les limitations récurrentes, et les attentes concernant la synthèse et la structure des nanotubes inorganiques pour des applications potentielles sont résumées dans la conclusion d'une review sur les nanotubes inorganiques (Remskar M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials* **16**(17), 1497-1504) :

*"Control of their dimensions is desirable, and crucial for some applications. The second important demand is structural perfection, which is especially important for their mechanical and electric properties in the construction of nanodevices. As in carbon nanotubes, these demands are rarely satisfied simultaneously in inorganic nanotubes. A further problem is the small quantity of inorganic*

*"nanotubes and/or the difficulty of their purification. Many physical experiments and most of the potential applications are restricted by the microgram quantities of nanotubes currently available."*

Dans ce contexte, les imogolites présentent deux grands intérêts pour un éventuel développement industriel :

1. Le protocole de synthèse :

- L'importante productivité des imogolites. Elle a été multipliée par 2 voire 3 ordres de grandeur comparé aux méthodes publiées jusqu'à maintenant.
- La simplicité de la mise en oeuvre du protocole.

La seule limitation du procédé reste la cinétique lente de croissance des Si-imogolites pour des concentrations décimolaires. Il serait intéressant de tester l'étape de croissance en condition hydrothermale pour accélérer la cinétique.

2. La structure "modulable" des nanotubes :

Des études ont montré qu'il était possible de contrôler le diamètre des tubes. On est capable également d'obtenir des tubes à longueur variable. Maintenant que les mécanismes de croissance semblent bien compris et que l'on est capable de contrôler les dimensions des tubes, il serait intéressant de tester les propriétés des nanotubes pour des applications précises.

Ainsi les imogolites pourraient avoir des capacités de sorption de l'hydrogène. Une autre application envisageable est l'incorporation des imogolites dans des membranes de filtration pour le traitement des eaux. En plus d'une filtration mécanique permettant de retenir les polluants dont la taille est supérieure au diamètre des tubes, une filtration chimique pourrait également avoir lieu. Les polluants dont la taille est inférieure au diamètre des tubes seraient alors adsorbés sur les parois.

## **ANNEXE**

Supporting Information for

Synthesis of unexpected large quantities of single-walled  
aluminogermanate nanotubes

*Clément Levard<sup>†\*</sup>, Jérôme Rose<sup>†Δ</sup>, Armand Masion<sup>†Δ</sup>, Emmanuel Doelsch<sup>†</sup>, Daniel Borschneck<sup>†Δ</sup>, Luca Olivi<sup>#</sup>, Christian Dominici<sup>§</sup>, Olivier Grauby<sup>††</sup>, Joseph C.Woicik<sup>‡‡</sup>, Jean-Yves Bottero<sup>†Δ</sup>.*

<sup>†</sup>CEREGE, Aix-Marseille University, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France. <sup>Δ</sup> CNRS, CEREGE (UMR-6635, FR ECCOREV), Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France<sup>†</sup>

CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Aix-en-Provence, F-13545 France.

<sup>#</sup>ELETTRA, Synchrotron Light Source, 34012 Trieste, Italy.

<sup>§</sup>CP2M, Aix-Marseille University, Avenue Escadrille Normandie NIEMEN, 13397 Marseille, France.

<sup>††</sup>CRMC2, Campus de Luminy, 13288 MARSEILLE Cedex 09, France.

<sup>‡‡</sup>NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA

## Aluminogermanate synthesis

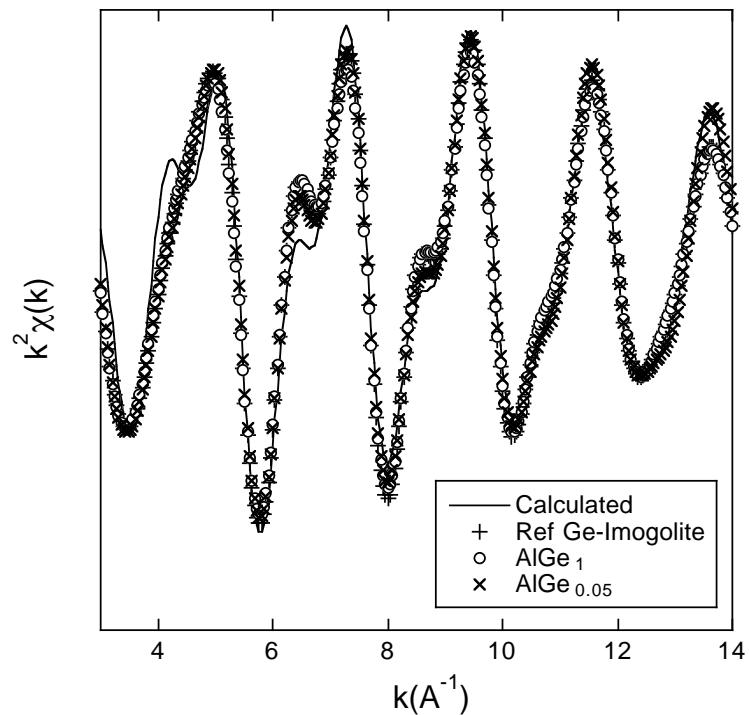
Tetraethyl orthosilicate and tetraethyl orthogermanate were first added to an aluminum perchlorate solution at different  $[Ge]/([Si]+[Ge])$  ratios = 0-0.05-0.2-0.5 and 1. The  $[Al]/([Si]+[Ge])$  ratio was set at 2 with an initial decimolar aluminum concentration ( $[Al]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Then, aluminum and silicon (and/or germanium) were slowly hydrolysed by addition of a NaOH solution ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  at  $1.5 \text{ mL.min}^{-1}$ ) until a hydrolysis ratio ( $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ ) of 2 was reached. This solution was stirred for 12 h and then heated at  $95^\circ\text{C}$  for 5 days in Teflon bottles. To eliminate residual salts and excess alcohol, the solution was dialyzed against ultrapure water (1000 Da membrane). The obtained products were then freeze dried. Thus obtained aluminogermanates (or silicate) are hereafter called AlGe<sub>X</sub>, with X representing the initial molar ratio  $[Ge]/([Si]+[Ge])$ . These compounds were compared to two reference compounds: Ge-imogolite ( $[Al]_0 = 0.002 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and Si-allophane ( $[Al]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

## Aluminogermanate characterization.

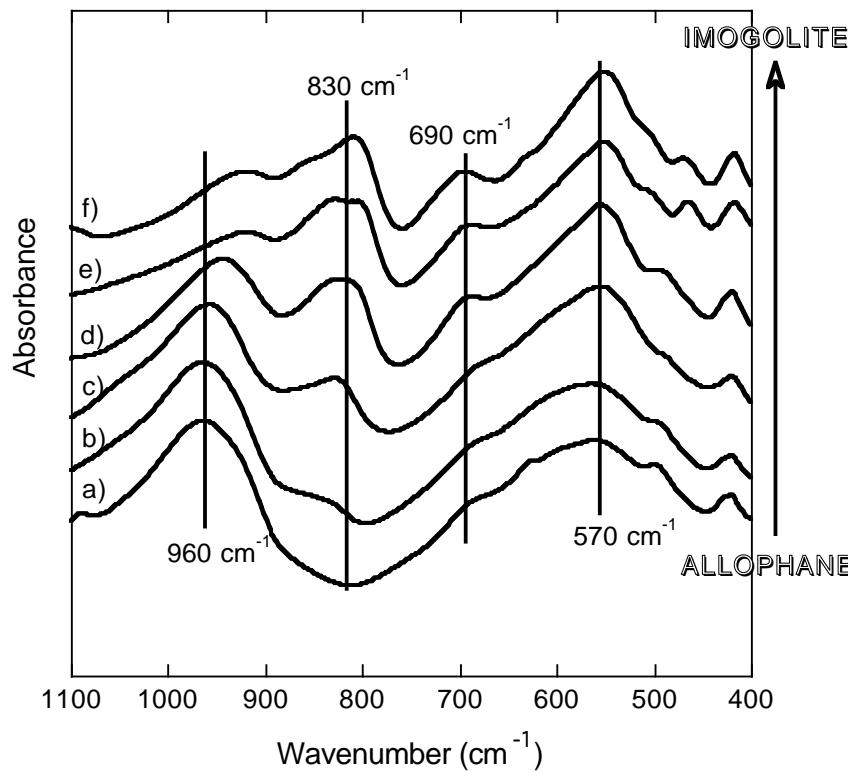
Fourier Transform Infrared spectra (FTIR) were recorded using a Bruker Equinox 55 FTIR spectrometer with a  $4 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution. Samples were diluted in KBr pellets (3 mg of sample in 150 mg of KBr). X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Panalytical X'pert Pro  $\theta/\theta$  diffractometer using  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda=1,79\text{\AA}$ ) radiation. The X-ray tube operating conditions were 40 kV and 40mA. The  $2\theta$  range was  $2\text{-}80^\circ$ , with  $0.05^\circ$  steps and a total counting time of 13 h. Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) spectra were recorded in transmission mode on beamline 11.1 at the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy) and on beamline X23-A2 at NSLS (Upton, USA). Spectra were acquired using a Si(111) monochromator (ELETTRA) and a Si(311) monochromator (NSLS) above the Ge K-edge (11103 eV). The uncertainties on R (distance between two atoms) and N (number of atoms) were  $\pm 0.01\text{\AA}$  and  $\pm 10\%$ , respectively.<sup>1</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM) was performed on a TECNAI G20 operating at 200kV.

(1) Teo, B. K., *EXAFS: basic principle and data analysis*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New-York Tokyo, 1986; p 349.

Figures.



**Figure S1.** Partial EXAFS spectra (1-3.47 Å) of AlGe<sub>1</sub> and AlGe<sub>0.05</sub> synthesized from a decimolar concentration and comparison with the Ge-imogolite reference synthesized from a millimolar concentration.



**Figure S2.** Fourier Transform InfraRed spectra of AlGe<sub>X</sub> ((b)AlGe<sub>0.05</sub>, (c)AlGe<sub>0.2</sub>, (d)AlGe<sub>0.5</sub>, (e)AlGe<sub>1</sub>) and comparison with the Ge-imogolite (f)(millimolar C) and Si-allophane (a)(decimolar C) references. Vibration bands of the AlGe<sub>0.05</sub> spectrum (b) with only 5% germanium were very similar to the Si-allophane reference (spectrum a), whereas when the germanium content progressively increased (spectra (b) to (e)), the spectra are very similar to the spectrum of the Ge-imogolite reference (spectrum (f)). With increasing Ge content, the major variations were the decrease of the band at 960 cm<sup>-1</sup>, and the increase of the band at 830 cm<sup>-1</sup>. These vibrations were related to the Si-O-Al and Ge-O-Al vibrations, respectively. The band at 570 cm<sup>-1</sup> was not modified and was assigned to the Al-O vibration.

Table.

	N ( $\pm 10\%$ )	R(Å) ( $\pm 0.01\text{\AA}$ )	$\sigma$ (Å)
Ge-O	4.0	1.75	0.040
Ge-Al	5.7	3.27	0.077
Si-O <sup>3</sup>	4	1.58	
Si-Al <sup>3</sup>	6	3.15	

**Table S1.** EXAFS fitting results of the calculated spectra: N: number of neighbours; R: distance Ge-X;  $\sigma$ : Debye-Waller factor. Results are compared with the structure proposed by Cradwick et al. for the structure of Si-imogolite.<sup>3</sup> The first atomic shell was attributed to four oxygen atoms surrounding Ge at 1.75 Å, corresponding to a tetrahedral coordination.<sup>2</sup> The second shell corresponds to 5.7 aluminum atoms at an average distance of 3.27 Å, which is in agreement with the structure of the natural Si-imogolite (6 Al at  $\approx$  3.15 Å).<sup>3</sup> The difference in X-Al distance could be explained by the longer Ge-O distances compared to the Si-O distances (1.75 Å and 1.58 Å, respectively).

(2) Smith, G. S.; Isaacs, P. B. *Acta Crystallographica* **1964**, 17, 842.

(3) Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russel, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. *Nature Phys. Sci.* **1972**, 240, 187.





## LISTE DES FIGURES

### Introduction Générale

Figure 1. Ile de la Réunion.....	3
Figure 2. Répartition des ETM dans les différents compartiments du sol.....	6
Figure 3. Relation entre le pourcentage d'atomes en surface de la particule et son diamètre. ....	8

### Chapitre 1. Bibliographie sur la structure, la synthèse, la réactivité et l'enjeu des aluminosilicates et composés analogues. Objectifs de la thèse.

Figure 1. Structure de l'imogolite proposée par Cradwick et al. (1972) .....	17
Figure 2. Structure de la montmorillonite. Chaque tétraèdre de Si est lié à 3 autres tétraèdres de Si et a la couche d'octaèdres (Al et Mg).....	17
Figure 3. $^{29}\text{Si}$ RMN de l'imogolite (BARRON et al., 1982). .....	18
Figure 4. Modèle de l'alophane riche en Al proposé par Creton et al. (CRETON et al., 2008). .....	20
Figure 5. Structure de l'alophane riche en Si proposé par MacKenzie et al. (1991).....	21
Figure 6. Structure locale de l'alophane proposée par Henmi et al. (1988). A droite un fragment d'alophane riche en Si (rouge: Si, noir: Al). Par comparaison un fragment d'alophane de type imogolite (gauche).....	21
Figure 7. Structure de silica springs alophane proposé par Childs et al. (1999). .....	22
Figure 8. Protocole de synthèse développé par Denaix (1993).....	27
Figure 9. Evolution du pH en fonction de la quantité d'hydroxyle apporté ( $\text{Al/Si} = 2$ , $C_{\text{Al}} = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ )(DENAIX, 1993).....	28
Figure 10. Illustration de la croissance des nanotubes par Mukherjee et al. (2007) .....	31
Figure 11. Isotherme d'adsorption du Cu (gauche) et du Co (droite) dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,05M sur des imogolites (Syn Im) et alophanes synthétiques (SAx, x = rapports Al/Si dans la structure) .....	36
Figure 12. Surface excess of proton versus pH in $\text{NaClO}_4$ medium in the presence of $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ at $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . (a) Imogolite precursor (millimolar precursor), (c) Allophane.....	37

## **Chapitre 2. Materiels et méthodes.**

Figure 1. Etude de la substitution du Si par du Ge pour des concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse ( $R = n_{OH}/n_{Al}$ ) de 2.....	52
Figure 2. Etude de l'effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates pour des concentrations décimolaires.....	53
Figure 3 : Caractérisation des mécanismes de croissance des aluminogermanates pour des concentrations décimolaires er un rapport d'hydrolyse de 2.....	53
Figure 4. Localisation et profil du sol prélevé pour l'étude de la structure des aluminosilicates.....	56
Figure 5. Bilan des techniques utilisées.....	58
<i>Figure 6. Représentation du vecteur de diffusion.</i> .....	59
Figure 7. Exemple de diagrammes des rayons X d'imogolites (Si-imogolites et Ge-imogolites).....	61
Figure 8. Illustration des degrés de connectivités des tétraèdres de silicium avec leur nomenclature en RMN du silicium.....	62
Figure 9. Spectre XAS de Ge-imogolite enregistré au seuil K du Ge.....	64
Figure 10. Organigramme de la procédure d'affinement d'un spectre XAS, d'après Auffan, 2007.....	67
Figure 11. Schéma simplifié d'une ligne de lumière dédiée à la XAS (ex: du montage de la ligne FAME de l'ESRF).....	68

## **Chapitre 3. Synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires : caractérisation de la structure et des mécanismes de croissance.**

Figure 1. Etude de l' effet de la substitution du Si par le Ge sur la structure des composés synthétisés à partir de concentrations décimolaires et pour un rapport d'hydrolyse de 2 .....	77
Figure 2. Structure of imogolite ( $\varnothing = 2 \text{ nm}$ , L = few tens to several hundred of nanometers). Imogolite is composed of a curved gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) layer on the outer surface and Si monomers linked to 6 Al inside the tube (CRADWICK et al., 1972) .....	79
Figure 3. X-ray diffraction patterns (Co K $\alpha$ ) of AlGe <sub>x</sub> ( $\text{AlGe}_{0.05}$ to $\text{AlGe}_1$ ) and comparison with the Ge-imogolite (millimolar C) and Si-allophane (decimolar C) references. ....	80
Figure 4. TEM picture of Al(Ge)1 synthesized from a decimolar concentration.....	80
Figure 5. Pseudoradial distribution function of Al(Ge)1 synthesized from a decimolar concentration and comparison with the Ge-imogolite reference synthesized from a millimolar concentration .....	81

Figure 6. Bilan sur la synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires et comparaison avec le système Al/Si.....	82
Figure 7. Diagramme de diffraction des rayons X (Co K $\alpha$ ) d'aluminogermanates obtenus pour des concentrations initiales variant entre 0,1 et 4 mol.L $^{-1}$ .....	83
Figure 8. Bilan sur la synthèse d'aluminogermanates pour des concentrations de 0,002 à 4 mol.L $^{-1}$ ....	84
Figure 9. Etude de l'effet du rapport d'hydrolyse sur la structure des aluminogermanates. ....	85
Figure 10. Structure des aluminogermanates pour des rapports d'hydrolyse variant de 0,5 à 3. ....	86
Figure 11. Hydrolysis curve of aluminum in presence of germanium for an aluminum concentration of 0.5 mol.L $^{-1}$ and a initial Al/Ge molar ratio of 2.....	89
Figure 12. $^{27}\text{Al}$ MAS NMR spectra of RX. ....	90
Figure 13. Width peak evolution, corresponding to Al octahedral coordination for R0.5 to R2.5.....	91
Figure 14. Ge-K edge partial EXAFS spectra (left)(dotted line: experimental, full line: calculated) and pseudoradial distribution function of RX (right).....	92
Figure 15. X-ray Diffraction Patterns (Co K $\alpha$ ) of the final product obtained by increasing the hydrolysis ratio (left) and focus on the principals evolutions between R1.5 and R2 (right).....	93
Figure 16. Transmission electron micrograph of R1.75. ....	94
Figure 17. Proposed illustration of the local structure of Ge-imogolite wall for R1.5 (left) and the theoretical well-crystallized Ge-imogolite (R2 and R2.5)(right). ....	96
Figure 18. Etude des mécanismes de croissance des Ge-imogolite.....	98
Figure 19. Proto-imogolite : fragment lacunaire de Ge-imogolite.....	100
Figure 20. $^{27}\text{Al}$ NMR spectra of dialyzed- (top) and non-dialyzed samples (bottom) and proportion of monomeric Al obtained by line-fitting after t = 0, 2 and 5 days of aging. ....	105
Figure 21. $k^3(\chi(k))$ EXAFS spectra and radial distribution functions (RDF) at the Ge-K edge of dialyzed and non-dialyzed samples after 0, 2 and 5 days of aging.....	106
Figure 22. Small Angle Scattering intensities measured at t=0, 2, 3 and 5 days of aging.....	108
Figure 23. $Iq^2$ versus q plot for SAXS obtained for t=0 day (open circles). The different lines are scattered intensities obtained for the different models: Model A without vacancies (black line), model.....	111
Figure 24. Proposed growth mechanisms of Ge-imogolite nanotubes. ....	113

## **Chapitre 4. Structures des aluminosilicates synthétisés à partir de concentrations décimolaires et des aluminosilicates naturels.**

Figure 1. Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ MAS des précurseurs obtenus pour AR1, AR1,5 et AR2. ....	126
Figure 2. Spectres RMN $^{29}\text{Si}$ MAS des précurseurs non dialysés de AR1, AR1,5 et AR2.....	127

Figure 3. Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ MAS (gauche) et $^{29}\text{Si}$ MAS (droite) des précurseurs dialysés de AR1 et AR2.....	127
Figure 4. Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ MAS des produits finaux dialysés AR1 et AR2. Comparaison avec l'imogolite de référence.....	129
Figure 5. Spectres RMN $^{29}\text{Si}$ MAS des produits finaux dialysés AR1, AR1,5 et AR2 .....	130
Figure 6. Evolution qualitative de la proportion des précurseurs et de la phase peu réactive en fonction du rapport d'hydrolyse.....	131
Figure 7. Diagramme de diffraction de AR1, AR1,5 et AR2 (Co K $\alpha$ ).....	132
Figure 8. Cliché de microscopie électronique de AR1, AR1,5 et AR2 .....	133
Figure 9. Diagramme des rayons X (CoK $\alpha$ ) de AR1 et AR1,5 obtenus à différent temps de croissance.....	134
Figure 10. Diagramme des rayons X (CoK $\alpha$ ) de AR2 obtenus pour différent temps de croissance... ..	135
Figure 11. Diagrammes de rayons X de l'échantillon naturel (brut et après traitement). .....	136
Figure 12. Spectre infrarouge des aluminosilicates naturels comparé à celui de la proto-imogolite... ..	137
Figure 13. Structure probable des allophanes riches en Si observés dans cette étude. ....	140
Figure 14. Schéma simplifié de la structure probable de la proto-imogolite.....	140

## **Chapitre 5. Rôle des aluminosilicates naturels sur la dynamique du Nickel dans un andosol de la Réunion.**

Figure 1. Location of Réunion and (inset) location of studied soil.....	156
Figure 2. Imogolite structure. .....	156
Figure 3. Ni distribution (%) and XRD patterns of the four Ni-rich fractions.....	159
Figure 4. Adsorption isotherm of Ni on Ge-imogolite (pH 6.5, 0.05M NaClO <sub>4</sub> ). .....	160
Figure 5. $k^3\chi(k)$ functions (left) and radial distribution functions (RDF)(right) of soil samples, synthetic samples and Ni reference spectra.....	162
Figure 6. Ni K-edge EXAFS spectra of soil and synthetic samples: filtered experimental data and theoretical adjustments.....	164
Figure 7. Proposed mechanism of Ni adsorption onto an aluminogermanate nanotube.....	165
Figure 8. Ge release after resuspension of Ge-imogolite (with and without nickel) .....	166

## **Conclusions générales et perspectives**

Figure 1. Bilan général simplifié sur la structure des aluminosilicates et aluminogermanates ainsi que les paramètres favorables de formation de chacune des espèces .....	176
--	-----

## LISTE DES TABLEAUX

### **Introduction Générale**

Tableau 1. Comparaison des teneurs moyennes des principaux ETM dans les sols mondiaux et réunionnais (en mg.kg <sup>-1</sup> ). ....	4
Tableau 2. Valeurs limites (d'ETM dans les sols candidats à l'épandage de boues de STEP) au-delà desquelles l'épandage de boues de STEP est prohibé et pourcentage d'échantillons de sols réunionnais dont les concentrations en ETM sont supérieures aux valeurs seuil. ....	5

### **Chapitre 1. Bibliographie sur la structure, la synthèse, la réactivité et l'enjeu des aluminosilicates et composés analogues. Objectifs de la thèse.**

Tableau 1. Récapitulatif des terminologies, de la structure et de la chimie des aluminosilicates.....	22
Tableau 2. Tableau récapitulatif du chapitre sur la synthèse et la structure des composés. ....	32

### **Chapitre 2. Materiels et méthodes.**

Tableau 1. Conditions de synthèse des composés de référence. ....	54
Tableau 2. Lignes de lumières utilisées et leur spécificité. ....	69

### **Chapitre 3. Synthèse d'aluminogermanates à partir de concentrations décimolaires : caractérisation de la structure et des mécanismes de croissance.**

Tableau 1. Chemical composition of RX.....	90
Tableau 2. EXAFS parameters of the calculated spectra.....	92
Tableau 3. ICP-AES analysis of Al and Ge quantities in the dialysate and retentate for samples at t= 0, 2 and 5 days of aging. Quantities are given in absolute values in order to simplify the mass balance determination. ....	104
Tableau 4. Ge K-edge EXAFS fitting parameters of the calculated spectra. ....	107
Tableau 5. Two possible models of Ge-imogolite precursors nanotubes. For both models, the R = Al/Ge ratio, the average number of Al neighbors per Ge atoms (=N <sub>Al</sub> ) and the length L are given.  : Al octaedra ;  : Ge tetraedra).....	111

**Chapitre 4.** Structures des aluminosilicates synthétisés à partir de concentrations décimolaires et des aluminosilicates naturels.

Tableau 1. Compositions chimiques de AR1, AR1,5 et AR2 ..... 125

**Chapitre 5.** Rôle des aluminosilicates naturels sur la dynamique du Nickel dans un andosol de la Réunion.

Table 1. Mean concentration and percentage of Ni in the different densimetric fractions and in bulk soil (Ni concentration in mg.kg<sup>-1</sup> dry soil)..... 158

Table 2. EXAFS fitting results for the soil and synthetic samples (top), reference compounds (bottom)..... 163



## Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de retention des éléments traces métalliques.

Cette étude vise à déterminer le transfert et la mobilité d'éléments traces métalliques (ETM), dans des sols de la Réunion destinés à l'épandage de déchets urbains. En plus des fortes teneurs naturelles en ETM, ces sols ont la particularité d'avoir une minéralogie très spécifique avec la présence en abondance de nanoparticules naturelles, communément appelées "imogolites" (nanotubes) et "allophanes" (nanosphères, ovoïdes, amorphe ?). Ces aluminosilicates structurés à courte distance sont susceptibles de piéger les ETM pouvant ainsi limiter leur mobilité et leur biodisponibilité.

Dans un premier temps, une étude sur des composés synthétiques analogues aux aluminosilicates a permis d'approfondir nos connaissances sur la structure et les mécanismes de formation des imogolites et allophanes. La synthèse de nanotubes de type imogolite (Si-imogolite et Ge-imogolite) a pu être optimisée ouvrant ainsi les portes à de potentielles applications industrielles. Enfin, notre étude a permis de mettre en avant le rôle important des nanoparticules naturelles sur la dynamique du Ni dans un andosol de la Réunion. Ainsi, près de 80% du Ni est lié aux aluminosilicates structurés à courte distance.

**Mots-clés :** *Imogolite, Ge-imogolite, nanotube, allophane, aluminosilicates structurés à courte distance, nanoparticules, éléments traces métalliques, minéralogie, spéciation, spectroscopie d'absorption des rayons X.*

Natural nanoparticles : imogolites and allophanes. Structure, growth mechanisms and heavy metal retention capacity.

The aim of this study was to determine the fate and the mobility of heavy metals in Reunion soils intended for urban waste spreading. Unusually high heavy metal concentrations are found within these volcanic soils. Moreover, they also contain large amounts of naturally formed nanoparticles called "imogolites" (nanotubes) and "allophanes" (spheres, ovoïde, amorphous?). These short-range ordered aluminosilicates are hypothesized to trap heavy metals limiting their mobility and bioavailability.

First, a study of synthetic compounds analogous to the natural aluminosilicates allowed us to improve our knowledge of the structure and growth mechanisms of imogolites and allophanes. The synthesis of imogolite-type compounds (Si-imogolite and Ge-imogolite) has been improved significantly when compared to previous protocols. Thus, making industrial applications of these inorganic nanotubes feasible. Finally our study demonstrates the important role of natural nanoparticles on the behavior of Ni in an andosol of la Reunion. Short-range ordered aluminosilicates fix up to 80% of total Ni.

**Key words:** *Imogolite, Ge-imogolite, allophane, nanotube, short-range ordered aluminosilicates, heavy metals, mineralogy, speciation, X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)*