



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



Faculté des Sciences et Technologies  
Ecole doctorale SESAMES  
DFD : Chimie et Physique Moléculaires

# Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

en Chimie

par Brian GREGOIRE

---

## **Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire.**

**Soutenue publiquement le 25 Octobre 2012 devant la commission d'examen**

### Membres du jury :

|                              |                      |                                                                |
|------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| Président :                  | M. Jean-Luc BLIN     | Professeur, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy        |
| Rapporteurs :                | M. Didier TICHIT     | Directeur de Recherche, Université Montpellier II, Montpellier |
|                              | M. Philippe COLOMBAN | Directeur de Recherche, Université Paris VI, Paris             |
| Examineurs :                 | M. Alain MOISSETTE   | Professeur, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq              |
| <i>Co-directeur de thèse</i> | M. Christian RUBY    | Professeur, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy          |
| <i>Directeur de thèse</i>    | M. Cédric CARTERET   | Professeur, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy          |





UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



Faculté des Sciences et Technologies  
Ecole doctorale SESAMES  
DFD : Chimie et Physique Moléculaires

# Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

en Chimie

par Brian GREGOIRE

---

## **Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire.**

**Soutenue publiquement le 25 Octobre 2012 devant la commission d'examen**

### Membres du jury :

|                              |                      |                                                                |
|------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| Président :                  | M. Jean-Luc BLIN     | Professeur, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy        |
| Rapporteurs :                | M. Didier TICHIT     | Directeur de Recherche, Université Montpellier II, Montpellier |
|                              | M. Philippe COLOMBAN | Directeur de Recherche, Université Paris VI, Paris             |
| Examineurs :                 | M. Alain MOISSETTE   | Professeur, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq              |
| <i>Co-directeur de thèse</i> | M. Christian RUBY    | Professeur, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy          |
| <i>Directeur de thèse</i>    | M. Cédric CARTERET   | Professeur, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy          |



# Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie, Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine).

J'adresse en premier lieu mes remerciements à Cédric Carteret et Christian Ruby, directeur et co-directeur de thèse, respectivement, qui m'ont accueilli et encouragé pour mener à bien ces travaux de thèse. Leur disponibilité, leur compétence et leur exigence ont largement contribué au bon déroulement de ces trois années de thèse.

Je suis également très reconnaissant envers M. Didier Tichit et M. Philippe Colomban, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Alain Moissette, et M. Jean-Luc Blin pour leur participation au jury.

Il est tout naturel également de remercier les deux directeurs du LCPME que j'ai connu. M. Jean-Claude Block et M. Alain Walcarius qui m'ont laissé franchir les portes du Laboratoire, et qui ont toujours manifesté une réelle sympathie envers mon égard.

J'en viens maintenant aux membres de l'équipe de Chimie et Spectrochimie des Interfaces. Je remercie tout d'abord les SpectroMen Jérôme Grausem et Manuel Dossot et SpectroWoman Fabienne Quiles pour leur pédagogie vis-à-vis des spectroscopies vibrationnelles. J'ai énormément appris à leur côté au sujet des vastes champs d'applications qu'offrent ces techniques. Je souhaite également remercier Mustapha Abdelmoula, l'encyclopédie des matériaux à base de Fer, qui a toujours été d'un grand soutien durant toute la période de la thèse. D'une manière générale, je souhaite remercier tous les acteurs de l'équipe, qui m'ont fait profiter d'une ambiance formidable et d'une écoute toujours attentive. Ce fut un réel plaisir de travailler à leurs côtés. Je pense tout particulièrement aux nouveaux permanents, Erwan, Sébastien, Aurélien, et Romain, avec qui j'ai eu l'occasion de passer d'excellents moments souvent à l'interface « solide » (Kebab, pizza ...) « liquide » (la liste risque d'être longue...). Je n'oublie pas non plus Asfaw, à qui je souhaite de trouver un poste très prochainement.

Passons à présent aux futur-ex-doctorants, aux ex-futur-doctorants et aux nouveaux docteurs. Je remercie d'abord tous ceux qui se sont succédé dans le bureau des doctorants, Benoît, Muhammad, Ménana, Elmyre, et Marjorie, qui m'ont fait passer d'excellents moments que je ne saurai oublier. Je garde une pensée particulière pour Yann et Kevin, jeunes docteurs, à qui je souhaite le meilleur pour l'avenir.

Enfin, je remercie tous les membres du Laboratoire, pour leur bonne humeur. Je ne pense pas avoir besoin ici de les nommer, ils savent à quel point je suis reconnaissant.

Je remercie également Pierrick (IB) et Pascal (IJL) pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X, Gwendal et Axel (IJB) pour la partie RMN. Ce fut un réel plaisir de travailler à leurs côtés.

Une pensée toute particulière à Chris Greenwell, de l'université de Durham (Angleterre), qui m'a accueilli un moi au sein de son équipe, et m'a enrichi de ces connaissances sur les origines de la vie. Je pense également à Roberto Dovesi, de l'université de Turin (Italie), que le laboratoire a accueilli pendant trois mois et qui a fortement contribué à notre compréhension des spectres vibrationnels des HDL.

## Remerciements

---

J'exprime également ma reconnaissance envers ma famille : mes parents, mon frère et ma belle sœur (et leurs filles Lalia et Elsa), mes grands parents, les tantes et oncles, cousins et cousines, qui ont toujours cru en moi et m'ont toujours soutenus. Je n'oublie pas non plus ma belle-famille.

Encore quelques lignes pour remercier les amis de la GOL, qui m'ont fait profiter de bon moments de détente.

Enfin, comment ne pas penser à ma compagne Victorine, que je voudrais associer à ce travail, pour son soutien, sa patience et ses encouragements tout au long de ces années (et celles d'avant aussi ...).

# Relation Composition-Structure des les hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire

### Résumé de thèse.

Ce travail de thèse s'intéresse à la relation entre la composition des phases Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) et leurs propriétés structurales.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la formation et aux propriétés structurales de ces matériaux. L'effet de la nature des cations ( $Mg^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$  ;  $Al^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ) et de leur stœchiométrie dans le feuillet ( $M^{II}/M^{III} \in [2 ; 10]$ ) constitue les axes principaux de ces travaux. L'étude du comportement hydrolytique d'un mélange de cations divalents et trivalents en fonction de leurs proportions en solution a permis de proposer un mécanisme topotactique de formation de ces phases HDL. Il a aussi été montré que la variabilité stœchiométrique du feuillet ne dépend que de la nature des cations. Ainsi, des modèles électrostatiques ont été proposés afin de rationaliser et prédire la gamme de composition de ces phases HDL en fonction de la nature des cations.

La seconde partie est dédiée aux propriétés du milieu interfoliaire. Une étude couplant des analyses par spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman et par diffraction des Rayons X a permis d'apporter une description précise de l'influence de la nature des cations, et de leurs stœchiométries sur l'organisation des anions dans le milieu interfoliaire ( $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ , acides aminés). Le rôle de l'eau dans ces phases a également été étudié. Dans le cas des hybrides organo-minéraux, il a été montré que la charge dicte l'orientation des acides aminés intercalées et par conséquent, leur réactivité envers la formation de la liaison peptidique. Egalement, les propriétés énantioselectives du domaine interfeuillet sont mises en avant pour la formation de peptides.

Mots clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires, mécanisme de formation, gamme de composition, échange anionique, Spectroscopies vibrationnelles, hybrides organo-minéraux.

# Composition-Structure Relationship in Layered Double Hydroxides: Effects of the layer charge and the nature of the interlayer anions

### **Summary**

This manuscript is devoted to the comprehension of the relationship between the composition of Layered Double Hydroxides (LDH) and their structural properties.

The first part of this manuscript is focalized on the formation and the structural properties of these materials. The influence of the cationic nature ( $\text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ;  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) and their stoichiometries within the layer ( $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} \in [2 ; 10]$ ) constitutes the main axis of these investigations. The study of the hydrolytic behavior of a solution containing a mixture of divalent and trivalent cations as a function of their relative proportion allowed to propose a topotactic mechanism of formation of LDH phases. Moreover, it has been showed that the composition range is solely dependent on the nature of the cations. Thus, electrostatic models were designed to rationalize and predict the composition range as a function of the cationic nature.

The second part is concerned with the properties of the interlayer domain. A joint study, coupling vibrational spectroscopies (Infrared and Raman) and X-ray diffraction allowed a detailed description of the influence of the cations and their stoichiometries on the organization of the interlayer anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , aminoacids). The role of the interlayer water has also been investigated. Concerning hybrid organo-minerals, it has been showed that the layer charge dictate the orientation of the interlayered aminoacids, and consequently, their reactivity toward the formation of the peptide bonds. The enantioselective properties of the interlayer domain are highlighted toward the formation of peptides.

Key words: Layered double hydroxides, formation mechanism, composition range, anionic exchange, vibrational spectroscopies, bioinorganic materials.

# Sommaire général

## **Introduction Générale.....15**

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique.....21**

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Généralité sur les matériaux lamellaires .....                     | 23 |
| I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires .....                           | 24 |
| I.2.1. Historique de la découverte des HDL .....                        | 24 |
| I.2.2. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires .....       | 24 |
| I.3. Méthodes de synthèse .....                                         | 30 |
| I.3.1. Coprécipitation.....                                             | 31 |
| I.3.2. Echange anionique .....                                          | 31 |
| I.3.3. Reconstruction .....                                             | 33 |
| I.3.4. Traitement post-synthèse .....                                   | 33 |
| I.4. Applications des HDL.....                                          | 33 |
| I.4.1. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption..... | 33 |
| I.4.2. Applications en catalyse. ....                                   | 35 |
| I.4.3. Applications dans le domaine médical.....                        | 35 |
| I.5. Méthode de caractérisation des phases HDL .....                    | 36 |
| I.5.1. Diffraction des rayons X .....                                   | 36 |
| I.5.2. Spectroscopie vibrationnelle .....                               | 38 |
| I.5.3. Microscopie électronique à transmission.....                     | 45 |
| I.6. Références bibliographiques .....                                  | 46 |

### **Chapitre II : Etude de la formation des phases HDL.....53**

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.1. Introduction.....                                                                              | 55  |
| II.2. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ .....                    | 57  |
| II.2.1. Hydrolyse des sels $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .....                                  | 59  |
| II.2.2. Hydrolyse du mélange de sel $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .....                         | 67  |
| II.2.3. Discussion.....                                                                              | 78  |
| II.3. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ .....                    | 79  |
| II.3.1. Hydrolyse du sel $\text{MgCl}_2$ .....                                                       | 79  |
| II.3.2. Hydrolyse du mélange des sels $\text{MgCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ . .....                     | 81  |
| II.3.3. Discussion.....                                                                              | 87  |
| II.4. Effet de la de la présence de carbonate et du mûrissement sur la formation des phases HDL..... | 87  |
| II.4.1. Hydrolyse des cations en milieu carbonaté.....                                               | 87  |
| II.4.2. Influence du traitement post-titration.....                                                  | 90  |
| II.5. Hypothèse générale de mécanisme de formation des HDL .....                                     | 93  |
| II.5.1. Etape 1 : Formation de l'oxyhydroxyde ferrique $\beta\text{-FeO(OH)}$ . .....                | 94  |
| II.5.2. Etape 2 : Condensation des cations sorbés et nucléation.....                                 | 94  |
| II.5.3. Etape 3 : Substitution cationique et formation de la phase HDL précurseur.. .....            | 96  |
| II.5.4. Etape 4a et b : Croissance et vieillissement de la phase HDL. ....                           | 98  |
| II.6. Références bibliographiques .....                                                              | 100 |

### Chapitre III : Relation Synthèse-Structure dans les phases HDL.....103

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.1. Introduction.....                                                                                       | 105 |
| III.2. Matériel et méthode .....                                                                               | 106 |
| III.2.1. Coprécipitation à forte sursaturation.....                                                            | 106 |
| III.2.2. Coprécipitation à faible sursaturation .....                                                          | 107 |
| III.2.3. Traitement post-synthèse .....                                                                        | 107 |
| III.3. Influence de la méthode de synthèse.....                                                                | 107 |
| III.3.1. Sur la morphologie.....                                                                               | 108 |
| III.3.2. Sur la structure .....                                                                                | 111 |
| III.4. Influence de la nature des cations du feuillet.....                                                     | 119 |
| III.4.1. Sur la morphologie.....                                                                               | 119 |
| III.4.2. Sur la flexibilité de composition.....                                                                | 120 |
| III.5. Influence de la charge du feuillet sur la structure du matériau. ....                                   | 127 |
| III.5.1. Stabilité des phases HDL en fonction de $x_{\text{feuillet}}$ .....                                   | 127 |
| III.5.2. Effet de la charge sur la morphologie .....                                                           | 129 |
| III.5.3. Effet de la charge sur la structuration du feuillet.....                                              | 131 |
| III.6. Discussion sur la relation entre la nature cationique du feuillet et sa flexibilité de composition..... | 132 |
| III.6.1. Modèle électrostatique .....                                                                          | 133 |
| III.6.2. Modèle du pouvoir polarisant .....                                                                    | 139 |
| III.7. Conclusions.....                                                                                        | 143 |
| III.8. Références bibliographiques .....                                                                       | 144 |

### **Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire.....147**

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.1. Introduction.....                                                                                                                                                       | 149 |
| IV.2. Conversion des HDL-CO <sub>3</sub> en HDL-A (A = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> ) ..... | 151 |
| IV.3. Caractérisation des phases HDL précurseurs et échangés. ....                                                                                                            | 152 |
| IV.3.1. Phase Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> .....                                                                                                                       | 152 |
| IV.3.2. Phase Ni <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> .....                                                                                                                       | 157 |
| IV.3.3. Conclusion .....                                                                                                                                                      | 160 |
| IV.4. Influence de la nature anionique sur la structuration du matériau. ....                                                                                                 | 161 |
| IV.4.1. Diffraction des Rayons X .....                                                                                                                                        | 161 |
| IV.4.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 163 |
| IV.5. Structuration du matériau en fonction de la nature des cations du feuillet. ....                                                                                        | 166 |
| IV.5.1. Diffractions des Rayons X.....                                                                                                                                        | 167 |
| IV.5.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 168 |
| IV.6. Structuration du matériau en fonction de la charge du feuillet. ....                                                                                                    | 173 |
| IV.6.1. Diffraction des Rayons X .....                                                                                                                                        | 173 |
| IV.6.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 175 |
| IV.7. Etude de la déshydratation des phases HDL.....                                                                                                                          | 197 |
| IV.7.1. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – Cl <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                                         | 197 |
| IV.7.2. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                           | 206 |
| IV.7.3. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                            | 213 |
| IV.7.4. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                           | 220 |
| IV.8. Conclusion .....                                                                                                                                                        | 225 |
| IV.9. Références bibliographiques .....                                                                                                                                       | 226 |

### **Chapitre V : Hybrides Organo-Minéraux.....231**

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.1. Introduction.....                                                                 | 233 |
| V.2. Matériel et méthode .....                                                         | 234 |
| V.2.1. Synthèse des phases HDL contenant des anions aspartate et glutamate...          | 234 |
| V.2.2. Conditions expérimentales pour les analyses <i>in-situ</i> en température. .... | 234 |
| V.2.3. Méthode computationnelle.....                                                   | 235 |
| V.3. Caractérisation des phases HDL contenant des acides aminés .....                  | 235 |
| V.3.1. Analyse élémentaire.....                                                        | 235 |
| V.3.2. Analyse vibrationnelle .....                                                    | 236 |
| V.3.3. Formules .....                                                                  | 240 |
| V.4. Orientation de l'acide aminé en fonction de la charge du feuillet. ....           | 241 |
| V.4.1. Considération structurale .....                                                 | 241 |
| V.4.2. Analyse par diffraction des rayons X.....                                       | 242 |
| V.5. Modèle structural .....                                                           | 244 |
| V.6. Polymérisation des acides aminés dans l'espace interfoliaire. ....                | 245 |
| V.6.1. Thermolyse des sels L-Asp.....                                                  | 246 |
| V.6.2. Thermolyse de la phase $Mg^{II}/Al^{III}$ _Asp .....                            | 248 |
| V.6.3. Influence de la charge du feuillet.....                                         | 254 |
| V.6.4. Influence de l'énantiomère .....                                                | 255 |
| V.6.5. Discussion sur le mécanisme de formation des peptides .....                     | 255 |
| V.7. Conclusions.....                                                                  | 256 |
| V.8. Références bibliographiques .....                                                 | 257 |

### **Conclusions et perspectives.....261**

|                      |            |
|----------------------|------------|
| <b>Annexes .....</b> | <b>267</b> |
|----------------------|------------|

|                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe A : Produits utilisés et techniques de<br/>caractérisations.....</b> | <b>269</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe B : Complément Chapitre II : Hydrolyse des cations<br/>.....</b> | <b>273</b> |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe C : Complément Chapitre III : Synthèse des phases<br/>HDL .....</b> | <b>277</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe D : Complément Chapitre IV : Echange anionique<br/>.....</b> | <b>283</b> |
|------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe E : Complément Chapitre V : Hybrides Organo-<br/>Minéraux .....</b> | <b>299</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe F : Application de la théorie des groupes à l'étude<br/>vibrationnelle des phases HDL .....</b> | <b>303</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe G : Simulation quantique .....</b> | <b>309</b> |
|----------------------------------------------|------------|

---

# Introduction générale



## Introduction Générale

---

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt de par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIX<sup>e</sup> siècle. Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers de Almann et Taylor [1-3].

Ces argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions interfoliaires, solvatés par des molécules d'eau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction etc. ... ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse environnementale [4, 5], ou encore les batteries [6, 7]. Malgré une littérature abondante sur ces phases HDL, la relation synthèse structure propriété nécessite encore d'être approfondie. En effet, des résultats contradictoires y sont fréquemment référencés, en particulier lorsque sont abordées les questions d'ordre cationique, de nature cationique, ou de stœchiométrie du feuillet. Le manque d'études systématiques, dont le but est de rationaliser les résultats, est un frein au développement de propriétés nouvelles.

Les phases HDL sont habituellement caractérisées au moyen de la diffraction des rayons X, méthode qui permet à la fois de déterminer les paramètres de maille et la séquence d'empilement, et aussi d'évaluer la cristallinité de la phase HDL. Afin d'étudier plus finement les interactions au sein du feuillet, ou entre le feuillet et les espèces interfoliaires, l'utilisation de techniques moléculaires plus locales est indispensable. Dans ce sens, les spectroscopies vibrationnelles (Spectroscopies Infrarouge et Raman) nous procurent de multiples informations complémentaires. Néanmoins, ces dernières ont été davantage utilisées dans le but de caractériser la nature des espèces interfoliaires plutôt que leur structuration, malgré que le vaste domaine d'énergie qu'elles recouvrent soit particulièrement adapté à l'étude de ces composés inorganiques.

C'est dans la compréhension de la relation entre la composition et les propriétés structurales des phases HDL que s'inscrit cette étude. L'effet de la nature cationique, de la charge du feuillet ou encore de l'anion interfeuillet sur la structuration du matériau seront

## Introduction Générale

---

étudiés de manière systématique. Nous nous sommes également concentrés sur les mécanismes de formation de ces phases HDL, afin de comprendre comment optimiser les paramètres de synthèses pour exalter certaines propriétés, telles que la morphologie et la taille des cristallites, ou encore la cristallinité.

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

Le chapitre I propose en première partie une revue bibliographique de la structure, de la synthèse, et des propriétés générales des phases HDL. Compte tenu de la littérature considérable sur ces sujets, seuls les points nécessaires à la compréhension structurale y sont détaillés. Une seconde partie est consacrée aux techniques de caractérisation usuelles, à savoir la diffraction des rayons X, les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman, et la microscopie électronique. La contribution de ces techniques à la compréhension structurale de ces matériaux est mise en avant.

Le chapitre II s'attache aux mécanismes de formation des phases HDL. Ces phases sont aisément synthétisables en laboratoire, et de façons peu onéreuses. Cependant, leurs mécanismes de formation n'ont été que très peu explorés dans la littérature. Un mécanisme de formation pour les HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  est ici proposé, par une méthode d'hydrolyse des cations et une analyse systématique des produits finaux.

Le chapitre III se focalise sur la relation synthèse-structure des phases HDL. Trois méthodes de coprécipitation différentes sont appliquées pour la préparation des phases HDL de composition cationique et de stœchiométrie variables. Une telle étude systématique permet d'orienter les paramètres de synthèses en fonction des propriétés structurales souhaitées. La relation entre la nature cationique et sa gamme de composition est mise en avant.

Le chapitre IV se consacre aux propriétés de l'espace interfoliaire. Une série de phases HDL carbonatées de nature cationique et de stœchiométrie diverses est préparée dans le but de trouver une méthode universelle d'échange anionique permettant l'intercalation d'anions simples. Une étude structurale est alors menée afin de comprendre l'effet de la charge ou de la nature des cations sur la structuration des espèces du milieu interfoliaire. L'importance de l'eau sur la structuration de ces phases HDL en fonction de la nature de l'anion interfoliaire est également étudiée.

## Introduction Générale

---

Le chapitre V s'intéresse à la préparation et à l'étude de phases HDL hybrides organiques-inorganiques, contenant des acides aminés aspartate et glutamate intercalés. L'éventualité que ces matériaux lamellaires aient été impliqués dans l'origine de la vie, en facilitant la formation de peptides, est envisagée. Ainsi, le domaine interfeuillet pourrait s'apparenter à un nanoréacteur, facilitant la condensation des acides aminés. L'influence de la charge du feuillet ou encore de la nature énantiomérique de l'acide aminé sur sa polymérisation est également considérée.

### Références bibliographiques

1. Taylor, R.M., *The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis*. Clay Minerals, 1984. **19**: p. 591-603.
2. Taylor, H.F.W., *Crystal structures of some double hydroxide minerals*. Mineralogical Magazine, 1973. **39**(304).
3. Taylor, H.F.W., *Segregation and cation ordering in Sjogrenite and pyroaurite*. Mineralogical Magazine, 1969. **37**(287): p. 338-342.
4. Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, *Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis*. Chemistry - A European Journal, 2009. **15**(16): p. 3920-3935.
5. Kannan, S., *Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms*. Catalysis Surveys from Asia, 2006. **10**(3-4): p. 117-137.
6. Demourgues-Guerlou, L. and C. Delmas, *Effect of Iron on the Electrochemical Properties of the Nickel Hydroxide Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(3): p. 713-717.
7. Faure, C., C. Delmas, and P. Willmann, *Electrochemical behavior of  $\alpha$ -cobaltated nickel hydroxide electrodes*. Journal of Power Sources, 1991. **36**(4): p. 497-506.

# Chapitre I :

---

# Synthèse Bibliographique

## Sommaire

|        |                                                                  |    |
|--------|------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.   | Généralité sur les matériaux lamellaires .....                   | 23 |
| I.2.   | Les hydroxydes doubles lamellaires .....                         | 24 |
| I.2.1. | Historique de la découverte des HDL .....                        | 24 |
| I.2.2. | Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires .....       | 24 |
| I.3.   | Méthodes de synthèse.....                                        | 30 |
| I.3.1. | Coprécipitation.....                                             | 31 |
| I.3.2. | Echange anionique .....                                          | 31 |
| I.3.3. | Reconstruction .....                                             | 33 |
| I.3.4. | Traitement post-synthèse .....                                   | 33 |
| I.4.   | Applications des HDL .....                                       | 33 |
| I.4.1. | Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption..... | 33 |
| I.4.2. | Applications en catalyse. ....                                   | 35 |
| I.4.3. | Applications dans le domaine médical.....                        | 35 |
| I.5.   | Méthode de caractérisation des phases HDL .....                  | 36 |
| I.5.1. | Diffraction des rayons X .....                                   | 36 |
| I.5.2. | Spectroscopie vibrationnelle .....                               | 38 |
| I.5.3. | Microscopie électronique à transmission.....                     | 45 |
| I.6.   | Références bibliographiques .....                                | 46 |

## I.1. Généralité sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse. L'organisation particulière des atomes au sein de la structure réside dans une grande hétérogénéité des interactions interatomiques, selon les directions de l'espace considérées. Des liaisons fortes de type iono-covalentes assurent la cohésion du feuillet dans le plan (x,y), alors que des liaisons faibles d'origine électrostatique se développent selon la direction d'empilement (z).

On peut distinguer deux grandes classes de structure lamellaire, selon si le feuillet est chargé ou neutre. La cohésion des composés de feuillet chargé est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, comprenant des ions (de même nature ou de nature différente) et des molécules d'eau. Dans le cas de feuillet neutre, le domaine interlamellaire est dénommé « espace de Van der Waals » et peut également présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électronique.

Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

- Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.
- Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

## I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires

### I.2.1. Historique de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [1, 2]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [3].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de  $Mg^{2+}$  en présence de  $Al(OH)_3$  s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [4]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [5, 6]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [7, 8].

### I.2.2. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires

#### I.2.2.1 *Structure de base*

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , appartenant au type structural  $CdI_2$ . Dans un feuillet brucitique, chaque cation  $Mg^{2+}$  est entouré par 6 ions  $OH^-$ , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxyles sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle (**Figure I-1**). Les octaèdres hydroxydes sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement (z) de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à  $D_{3d}$  plutôt que  $O_h$ . Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille et le groupe d'espace de la brucite est alors  $P-3m1$  [9].

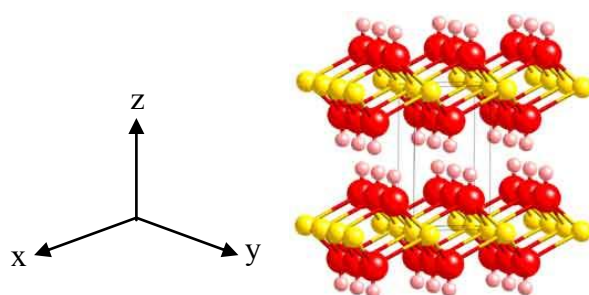


Figure I-1 : Structure de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. L'électro-neutralité du composé est alors restaurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d'eau (**Figure I-2**). La formule générale peut s'écrire :  $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n}, z\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  où  $\text{M}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{III}}$  désignent respectivement les cations divalents et trivalents,  $\text{A}^{n-}$  désigne l'anion interfoliaire. Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet,  $x_{\text{feuille}} = n(\text{M}^{\text{III}}) / [n(\text{M}^{\text{II}}) + n(\text{M}^{\text{III}})]$ , détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

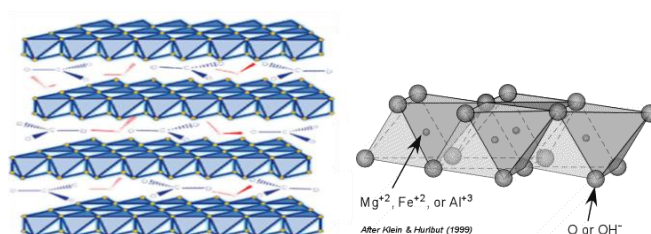


Figure I-2 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire

Il faut également noter que l'empilement des feuillets s'éloigne également de l'idéalité avec la présence de polytypes [10]. Les phases HDL synthétisées en laboratoire sont généralement des polytypes trois couches de symétrie rhomboédrique avec une séquence d'empilement du type AC-CB-BA-AC, où A, B, et C représentent les plans des groupements hydroxyles. Par conséquent, deux lettres suffisent à décrire un feuillet. Ce polytype est alors noté 3R et le groupe d'espace P-3m1 de la brucite devient R-3m. Certains minéraux possèdent une symétrie hexagonale suivant un empilement de type AC-CA-AC, impliquant alors seulement deux feuillets dans la maille élémentaire (**Figure I-3**). On le note 2H et le groupe d'espace devient P-6<sub>3</sub>/mmc [10-12]. On peut ainsi distinguer l'hydrotalcite (3R) de la

manasséite (2H), possédant la même formule structurale ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) mais des polytypes différents [13]. Drits *et al.* ont également reporté un troisième polytype naturel dans des phases Mg/Al contenant des anions sulfate et des cations sodium, cristallisant dans une maille hexagonale de type 1H avec une séquence d'empilement AB-AB, comme celui de la brucite [14].

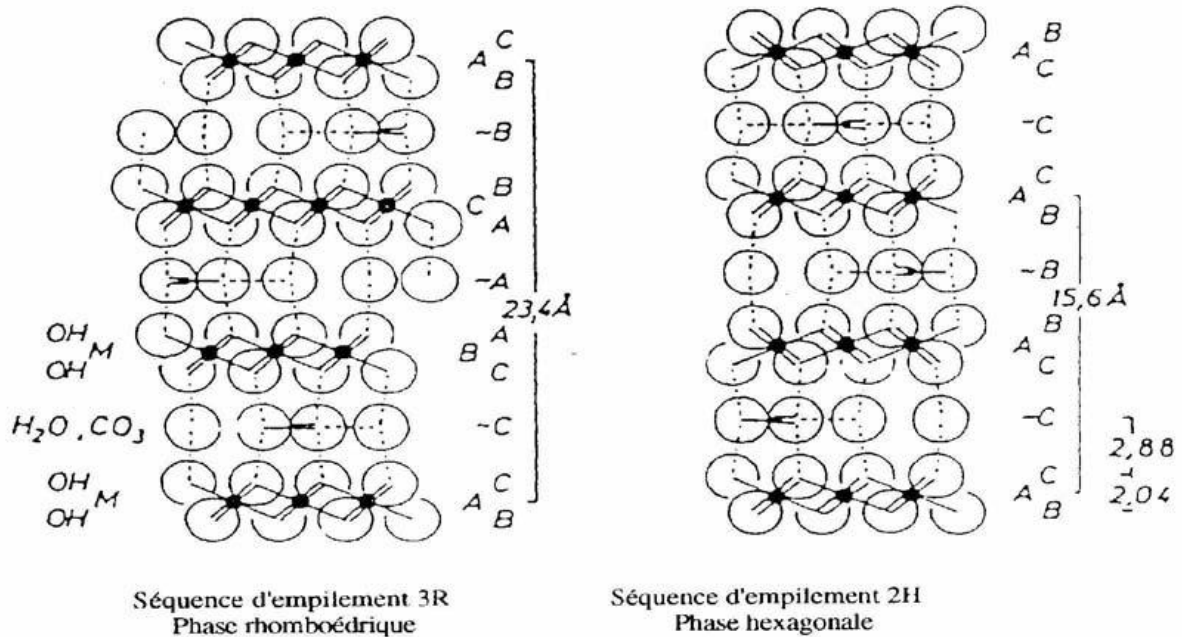


Figure I-3 : Séquence d'empilement des HDL extrait de la référence [15]

a) une symétrie rhomboédrique et b) une symétrie hexagonale

Issus de la nomenclature minéralogique, de nombreux composés analogues à l'hydrotalcite ont été reportés. Ces minéraux diffèrent par leur composition cationique ou anionique, et par leur séquence d'empilement, conduisant à des symétries hexagonales ou rhomboédriques. Nous avons reporté dans le **Tableau I-1**, quelques phases HDL naturelles afin d'illustrer l'importante variabilité de nom dans la littérature. Nous constatons alors que 5 critères sont utilisés pour nommer différemment un minéral :

- La nature des cations dans le feuillet.
- La stœchiométrie du feuillet
- La séquence d'empilement des feuillets.
- La nature de l'anion interfoliaire.
- La quantité d'eau dans le milieu interfoliaire

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Nous pouvons constater qu'un tel système de nomenclature n'est pas satisfaisant et génère de nombreuses confusions. Par conséquent, il serait nécessaire de rationaliser ces noms. Dans ce sens, Bish *et al.* ont proposé que seule la variabilité cationique et la stoechiométrie du feuillet devrait être les critères à conserver [14].

**Tableau I-1 : Nom, formule et polytype de quelques minéraux de la famille des HDL.**

| Nom                 | Formule Chimique                                                                                                                                 | Symétrie<br>d'empilement | Référence |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|
| <b>Hydrotalcite</b> | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                                     | 3R                       | [7]       |
| <b>Manasseite</b>   | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                                     | 2H                       | [16]      |
| <b>Meixnerite</b>   | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{OH})_{0.5}, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                               | 3R                       | [17]      |
| <b>Quintinite</b>   | $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                                     | 2H/3R                    | [18]      |
| <b>16.5A phase</b>  | $[\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)(\text{SO}_4), 6\text{H}_2\text{O}]$                                                      | 1H                       | [14]      |
| <b>18.5A phase</b>  | $[\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)(\text{SO}_4), 13\text{H}_2\text{O}]$                                                     | 1H                       | [14]      |
| <b>Wermlandite</b>  | $[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})_2(\text{OH})_{18}]$<br>$[(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}]$ | 2H                       | [19]      |
| <b>Pyroaurite</b>   | $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4.5\text{H}_2\text{O}]$                                                                   | 3R                       | [20]      |
| <b>Reevesite</b>    | $[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                                     | 3R                       | [21]      |
| <b>Takovite</b>     | $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$                                                                     | 3R                       | [22]      |

La diversité des polytypes définit également deux types de symétrie interfoliaire : une symétrie prismatique dans le cas où les groupements hydroxyles de deux couches successives sont sur le même site (par exemple, AC-CA) et une symétrie octaédrique lorsque deux sites différents sont impliqués (AC-AC)

Figure I-4). Brookin *et al.* ont montré que la nature de l'anion influence la symétrie de l'espace interfoliaire et par conséquent, les polytypes possibles. Ainsi, l'anion carbonate favorise une symétrie interfoliaire prismatique (polytypes  $3R_1$  et  $2H_1$  selon la classification proposée par Brookin *et al.*) alors que le sulfate peut exister dans une symétrie prismatique et octaédrique, impliquant également des polytypes  $3R_2$  ou  $3H_2$  [10]. Il est possible de moduler le polytype d'un cristal ( $3R_1 \rightarrow 3R_2$ ) par des traitements appropriés [23, 24]. C'est ainsi que



La nature des cations incorporés dans la structure brucitique peut s'avérer très hétéroclite (**Figure I-5**). Généralement, des cations de rayons ioniques similaires sont facilement associés dans le feuillet [28] bien que de nombreuses exceptions soient mentionnées. En effet, de volumineux cations tels que  $\text{Mn}^{2+}$  [29],  $\text{Pd}^{2+}$  [30, 31],  $\text{Cd}^{2+}$  [32],  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  [33] ou encore  $\text{La}^{3+}$  [30, 31, 34] peuvent s'insérer dans les sites octaédriques du feuillet en modifiant la géométrie de la structure. Par exemple, dans la famille de l'hydrocalumite,  $\text{Ca}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ , Rousselot *et al.* ont reporté que les octaèdres s'ouvrent sur le domaine interfoliaire de sorte à accepter une coordinence supplémentaire avec une molécule d'eau de l'interfeuillet. La symétrie autour du cation est alors abaissée de  $D_{3d}$  à  $C_{3v}$  [35]. Plus anecdotique, des cations tétravalents tels que  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$  [36-40] ont été introduits dans les couches brucitiques associés à divers cations divalents.

Il est couramment admis que la composition stœchiométrique des HDL se situe dans la gamme  $0,20 \leq x_{\text{feuillet}} \leq 0,33$ . Pour une charge  $x_{\text{feuillet}}$  supérieure à 0,33, la présence de liaisons  $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}-\text{M}^{\text{III}}$  est inévitable et hautement défavorable en termes de répulsions électrostatiques [41, 42]. Quelques cas particuliers peuvent néanmoins être différenciés comme pour les rouilles vertes (phase  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) pour lesquelles il est possible de faire varier la fraction molaire de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de façon continue jusqu'à  $x_{\text{feuillet}} = 1$ . Il a alors été montré que l'augmentation de la concentration des cations trivalents dans le feuillet s'accompagne d'une deshydroxylation, de telle sorte que la charge globale du matériau reste constante (autrement dit, que la quantité d'anion interfoliaire n'évolue pas) [43-47].

### ***1.2.2.3 L'espace interfoliaire***

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est également appelée « espace de Van der Waals ». Une description structurale précise de l'espace interfoliaire est difficile du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interfoliaires [28]. Pour certains anions structurant tels que des diacides, un sous réseau interfoliaire se met en place, et des réflexions supplémentaires apparaissent lors des analyses de diffraction des rayons X.

Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés [48]. Cependant, d'un point de vue plus expérimental, il est primordial que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. Ainsi, de simples anions

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques sans oublier la famille des polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, la distance interfoliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å.

De nombreux paramètres influencent l'espacement interfoliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés. Cela explique en partie que des légères variations des paramètres de maille soient observées bien que les matériaux aient été synthétisés identiquement avec la même nature cationique et anionique.

## I.3. Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la **Figure I-6**.

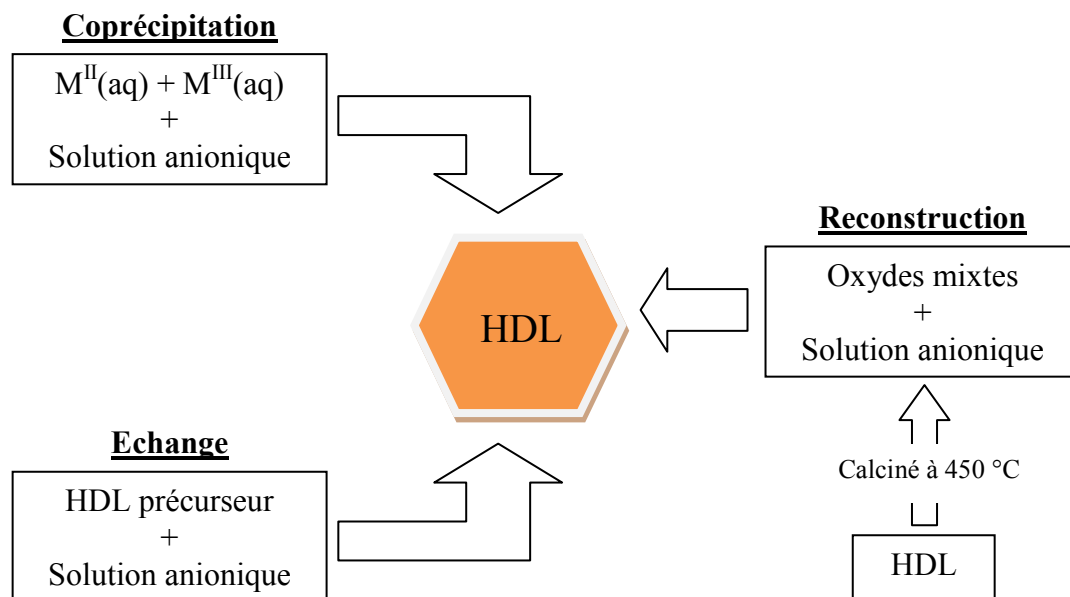


Figure I-6 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL

## **I.3.1. Coprécipitation**

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

### ***I.3.1.1 Coprécipitation à faible sursaturation***

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [49]:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ . Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

### ***I.3.1.2 Coprécipitation à forte sursaturation***

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

## **I.3.2. Echange anionique**

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [50].

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

- L'affinité de l'anion à intercaler : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande.
- Le milieu réactionnel : en choisissant un solvant adéquat, il est possible d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [51, 52].
- Le pH du milieu : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion. Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des HDL est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des pH inférieurs à 4.
- La composition chimique de la couche cationique : La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaires. Par conséquent, le matériau ainsi produit possède une très bonne cristallinité, avec peu de déformations turbostratiques. Iyi *et*

*al.* ont proposé différentes méthodes afin de désintercaler les anions carbonate interfoliaire [53-56].

### **I.3.3. Reconstruction**

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [57-59].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [60-62].

### **I.3.4. Traitement post-synthèse**

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène.

## **I.4. Applications des HDL**

### **I.4.1. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption**

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC) [63]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [49]. Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique,

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [64]. La littérature étant extrêmement riche sur ce sujet, seuls quelques exemples remarquables sont détaillés ici.

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  etc...) ou encore d'anion monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [65-68]. Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswamee *et al.* ont étudié le piégeage de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par des matériaux calciné et non calciné de composition cationique et de stœchiométrie différentes ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ). Cette étude a alors montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions ( $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  présentent de meilleurs capacité de sorption que  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  ou  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ) et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente [66].

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis *et al.* ont étudié la capture de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur des HDL carbonatés  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés [69]. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc ...

En modifiant les propriétés de l'interfoliaire (hydrophobicité, accessibilité etc...), des molécules non chargées ont également pu être piégées. Par exemple, le trichloréthylène et le tetrachloroéthylène ont pu être capturés par des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  initialement intercalés par du dodecylsulfate. Zhao *et al.* ont alors montré que la capacité de sorption augmente lorsque le ratio  $\text{Mg}/\text{Al}$  diminue. Ainsi, lorsque la densité de charge du feuillet est plus faible, la géométrie, et donc les propriétés résultantes du DDS sont optimums pour la capture de ces molécules [70]. La décomposition thermique du DDS dans l'interfoliaire des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  a permis d'obtenir un nouveau matériau intercalé par des molécules  $\text{C}_{60}$ , bien que la cristallinité du produit résultant soit très faible [71].

## **I.4.2. Applications en catalyse.**

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m<sup>2</sup>/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. [72] La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.)

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH<sub>3</sub> [73], la déshydrogénation oxydante du n-butane [74] ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [75]. L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet [76, 77].

## **I.4.3. Applications dans le domaine médical**

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [78].

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stoechiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [79]. La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

## I.5. Méthode de caractérisation des phases HDL

### I.5.1. Diffraction des rayons X

C'est la technique de caractérisation de choix pour identifier la structure HDL, bien que le nombre limité de réflexions ne permettent pas une indexation complète. Par convention, l'indexation des diffractogrammes pour des structures rhomboédriques (le groupe d'espace des phases HDL étant R-3m) s'effectue en considérant une maille hexagonale triple. Bien qu'une telle maille ne soit pas primitive, elle facilite grandement les interprétations. Ainsi, la formule liant les  $d(hkl)$ ,  $hkl$  et les paramètres de maille hexagonale s'écrit :

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4(h^2 + hk + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Trois régions du diffractogramme peuvent être distinguées (**Figure I-7**) :

- A faibles angles, une série de fortes réflexions peut être observée, permettant la détermination de la dimension basale  $c_0$ . Cette distance est la somme de l'épaisseur d'un feuillet, et de l'espacement interfoliaire. Pour un polytype à  $n$  couches, le paramètre de maille vaut  $c = nc_0$  et les réflexions à bas angles sont indexées (00n). Le nombre de ces réflexions basales généralement observables est limité par la présence de défauts d'empilements, ou de tous défauts cassant la périodicité dans la direction [00l]. Dans la plupart des cas, seules les réflexions (003) et (006) sont observables et utilisées pour calculer le paramètre de maille  $c$  selon la formule déduite de **Equation I-1**:

$$c = nc_0 = \frac{3}{2}[d(003) + 2d(006)]$$

**Equation I-1 : Formule de calcul du paramètre de maille  $c$ .**

- La position de la réflexion (110) vers  $2\theta = 60^\circ$  (Radiation Cu  $k\alpha$ ), permet de déterminer le paramètre de maille  $a$  selon la formule (**Equation I-2**) :

$$a = 2d(110)$$

**Equation I-2 : Formule de calcul du paramètre de maille  $a$ .**

Cette distance correspond à la distance entre deux cations au sein d'une même couche.

- Dans la région angulaire moyenne, une série de réflexion (01l) et/ou (10l) permet la détermination du type d'empilement des feuillets (polytype). Pour les empilements de type rhomboédrique, les réflexions sont systématiquement absentes à moins que  $-h + k + l = 3n$ , où  $n$  est un entier et  $h, k, l$  sont les indices de Miller (dans une maille hexagonale). La présence de fortes réflexions pour lesquelles  $-h + k + l \neq 3n$ , indique une symétrie d'empilement hexagonale.

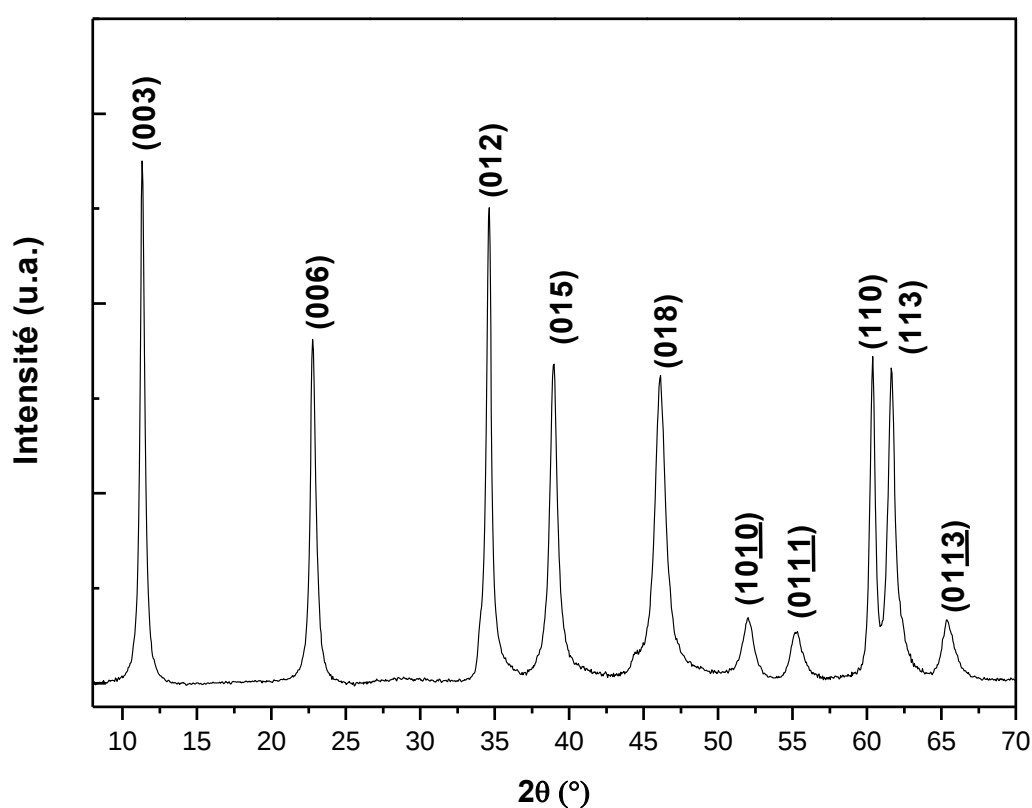


Figure I-7 : Diffractogramme d'une phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  contenant des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  présentant un polytype  $3R_1$ .

Dans le but de déterminer l'arrangement atomique dans la maille, les intensités des réflexions  $hkl$  doivent être analysées. Le choix de la méthode d'analyse dépend alors de la taille des cristaux, ainsi que de la perfection de leur structure. La méthode de diffraction la plus efficace et précise est basée sur l'étude de monocristal. Dans le cas des méthodes de précipitation généralement utilisées pour former les phases HDL, la taille des cristallites est bien trop petite pour effectuer cette étude. Par conséquent, la méthode Rietveld peut être

appliquée. Elle permet également la détermination des coordonnées atomiques à condition qu'un modèle structural soit préalablement établi. Les principaux échecs de cette méthode d'affinement proviennent de la présence de défauts d'empilement (défauts turbostratiques ou interstratification), très souvent rencontrés dans les matériaux lamellaires [41]. Dans ce cas, une autre méthode, fondée sur approche essai-erreur, est de comparer un spectre simulé au spectre expérimental. Si l'intensité et la position des raies de diffraction concordent, le modèle peut alors être accepté, dans le cas inverse, il est rejeté. Cette méthode est souvent appliquée lors des analyses des défauts d'empilement, ou lorsqu'il n'existe pas de modèles. Par exemple, le logiciel DIFFAX permet de définir explicitement les coordonnées atomiques ainsi que l'empilement des différents feuillets, et de calculer les diffractogrammes [80]. Cependant, de telles méthodes sont généralement fastidieuses à réaliser et consomment beaucoup de temps.

Dans certain cas, l'affinement de structure ne permet pas d'obtenir une description satisfaisante du spectre expérimental, quelle que soit la méthode utilisée. La plus importante source de différence provient de la description du milieu interfoliaire (position des anions, position de l'eau interfoliaire etc.). Celle-ci est corrélée à la distribution de charges dans le feuillet, i.e. l'ordre cationique. Dans certain cas, une série de réflexions supplémentaires apparaît, et correspond à la formation d'une supermaille indiquant une distribution homogène des cations dans le feuillet (et par conséquent des anions) [81]. L'intensité de ces réflexions supplémentaires dépend du pouvoir diffusant des cations impliqués [41]. Dans le cas des phases  $Mg^{II}/Al^{III}$ , des réflexions similaires sont parfois observables mais ne proviennent pas de la distribution des cations, mais plutôt de l'ordre anionique dans le milieu interfoliaire [82].

### I.5.2. Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles Infrarouge et Raman sont souvent utilisées pour une analyse structurale et/ou fonctionnelle des phases HDL. Par exemple, la nature de l'anion interfoliaire, ou alors, de molécules sorbées sur la surface peut aisément être mise en évidence. Les investigations structurales sont plus compliquées. Généralement, les modes de vibration des phases HDL sont analysés dans le cas d'une distribution ordonnée des charges au sein du feuillet, correspondant à un groupe facteur  $D_{3d}$  [83, 84]. En se basant sur une structure de type  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$  avec  $Z = 3/8$ . Moroz *et al.* ont proposé les 3NZ-3 représentations irréductibles suivantes :  $\Gamma_v = 10A_{1g} + 5A_{2g} + 15E_g + 5A_{1u} + 10A_{2u} +$

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

15E<sub>u</sub>. Kagunya *et al.* ont montré que les mouvements de réseau ne sont pas affectés par la nature de l'anion interfoliaire, ce qui permet de décrire les modes de réseau indépendamment des modes de vibrations des anions [84]. Par conséquent, le dénombrement effectué par Moroz *et al.* ne peut être considéré comme satisfaisant, car l'anion interfoliaire et les molécules d'eau ne devraient pas être décrits dans la symétrie du groupe facteur D<sub>3d</sub> [85]. Une approche plus satisfaisante est de prendre en compte seulement les vibrations impliquant le feuillet d'une part et les anions d'autre part [83, 84, 86]. Hernandez-Moreno *et al.* ont alors proposé des clusters de type [Mg<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> et [Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>]<sup>+</sup>. Les 3N-3 représentations irréductibles deviennent alors  $\Gamma_v = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$  et  $\Gamma_v = 3A_{1g} + 1A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$ , respectivement. On distingue alors les mouvements impliquant des mouvements de translation des cations seuls, et ceux impliquant les mouvements des groupements hydroxyles du feuillet (modes externes). De par la nature des cations impliqués dans le réseau et des contraintes imposées par le réseau, les mouvements translationnels des cations sont situés à basses fréquences et d'intensités très faibles, et ne sont généralement pas observés [83]. Les mouvements impliquant les groupements hydroxyles constituent la majorité des signaux vibrationnels observés. Ces mouvements peuvent être décrits sur la base de la brucite (**Figure I-8**) [87, 88]. Le groupe d'espace R-3m des phases HDL étant un groupe centrosymétrique, les modes de symétrie « u » sont actifs en infrarouge et ceux de symétrie « g » sont actifs en Raman. Les lettres (T) et (R) réfèrent aux mouvements de translation et de libration respectivement.

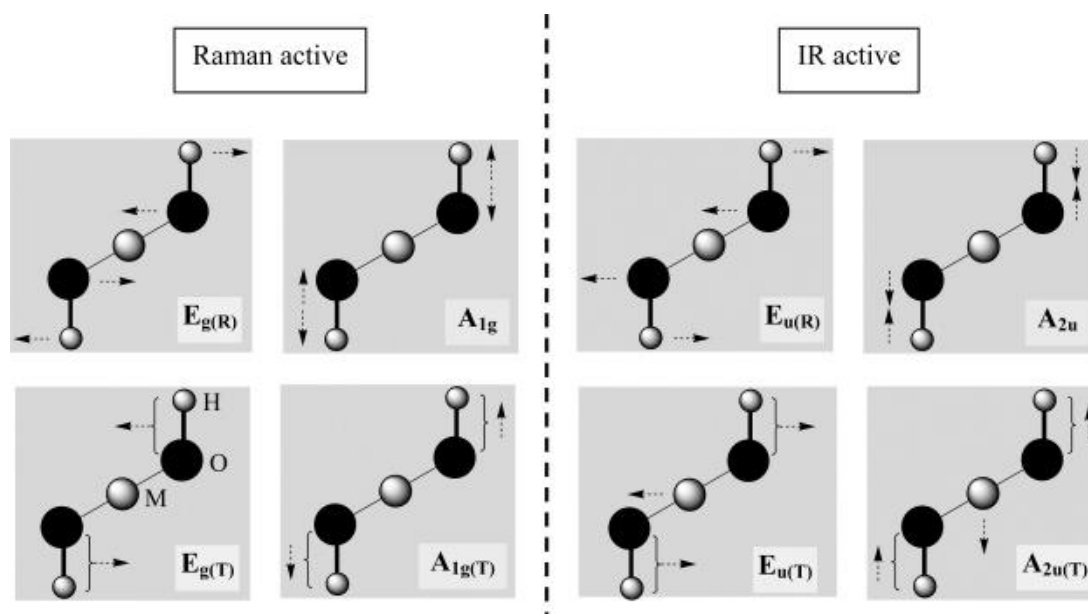


Figure I-8 : Illustration des modes de vibrations externes.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

La **Figure I-9** présente un spectre infrarouge et Raman d'une phase HDL chlorurée dans la région  $30 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre peut grossièrement être divisé en trois régions dans cette partie. En dessous de  $350 \text{ cm}^{-1}$ , des mouvements de translation du réseau anionique et de l'anion interfoliaire [88]. Dans la région  $350-650 \text{ cm}^{-1}$ , les modes de translation des groupements hydroxyles du feuillet sont observables (T) [84, 89-93]. En comparant ces modes de vibration dans la phase HDL et dans la phase brucite (en ne considérant que les mouvements similaires dans ces deux phases), nous constatons que les fréquences sont systématiquement plus importantes dans le cas des phases HDL (**Tableau I-22**). Ceci s'expliquerait par une liaison MO-H plus courte, induite par l'augmentation des interactions électrostatiques provenant du remplacement de certains cations divalents par des cations trivalents. La région entre  $650-1100 \text{ cm}^{-1}$  est dédiée aux mouvements de libration des groupements hydroxyles du feuillet (R), couplés aux modes de libration des molécules d'eau interfoliaires.

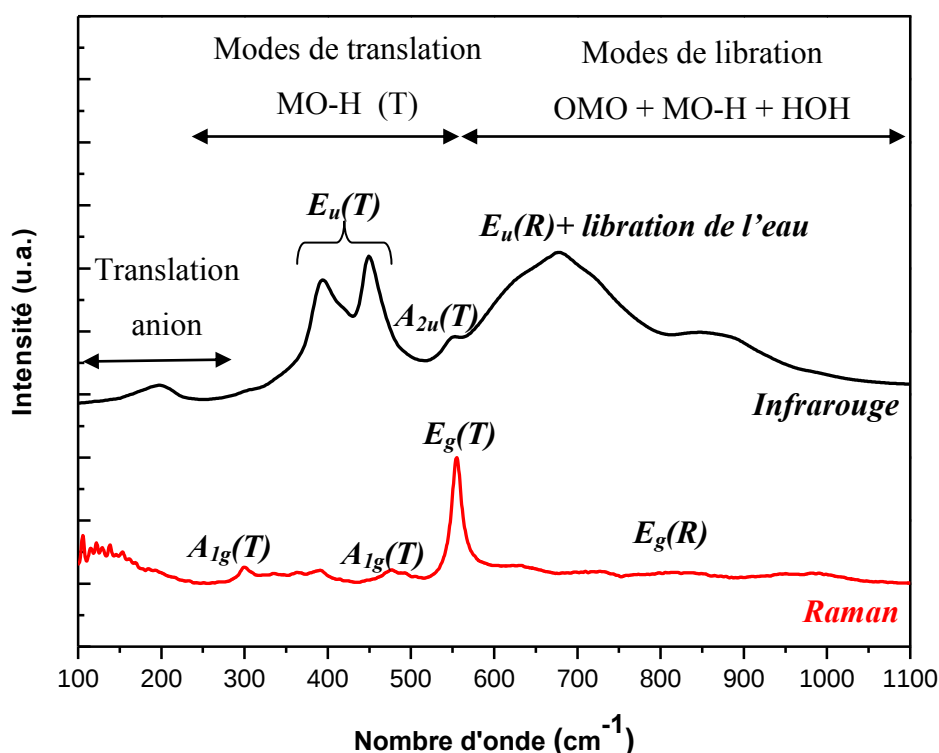


Figure I-9 : Spectres Raman et Infrarouge d'une phase  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  contenant des anions  $\text{Cl}^-$  et attribution des bandes vibrationnelles.

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

**Tableau I-2 : Comparaison des fréquences des modes de vibration externes de la brucite et d'une phase  $Mg^{II}/Al^{III}$ .**

| Modes translationnels | Brucite - $Mg(OH)_2$<br>( $cm^{-1}$ ) [94] | HDL $Mg^{II}/Al^{III}$<br>( $cm^{-1}$ ) |
|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $E_g(T)$              | 280                                        | 555                                     |
| $E_u(T)$              | 365                                        | 393/448                                 |
| $A_{1g}(T)$           | 444                                        | 485                                     |
| $A_{2u}(T)$           | 455                                        | 550                                     |

Cette gamme spectrale est particulièrement indiquée pour contrôler la présence de la phase HDL, mais également d'impuretés. En effet, contrairement à la diffraction des rayons X, les phases faiblement cristallisées telles que des oxyhydroxydes de fer peuvent être identifiées [95].

Majoritairement, les analyses vibrationnelles sont effectuées pour contrôler la nature de l'anion interfoliaire, et sa symétrie. La symétrie des anions intercalés diffère de leur symétrie libre de par la présence de nombreuses liaisons hydrogènes dans l'espace interfoliaire. Par conséquent, connaissant la distance interfoliaire, et la symétrie de l'anion intercalé, une description fine de la structure du milieu interfoliaire peut être effectuée. Par exemple, grâce à la spectroscopie infrarouge, il a été mis en évidence que l'anion carbonate se greffe de façon covalente au feuillet lors du traitement thermique des phases HDL [96, 97]. Plusieurs équipes ont également mis en évidence la réduction des ions hexacyanoferrate lors de l'intercalation dans les phases HDL. En effet, la constante de force de la liaison CN est fortement affectée par le degré d'oxydation du fer. Ainsi, la réduction du  $Fe^{III}$  en  $Fe^{II}$  induit un déplacement des bandes d'élongation CN de  $2120\text{ cm}^{-1}$  à  $2040\text{ cm}^{-1}$  [98-100].

La région  $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ , dédiée aux mouvements d'élongations des groupements OH (de l'eau ou du feuillet), est probablement la plus délicate à considérer (**Figure I-10**). Les groupements hydroxyles du feuillet sont fortement perturbés par la proximité de l'anion interfoliaire. Ces perturbations sont davantage exaltées sur les mouvements d'élongations que sur les mouvements de librations. Une difficulté supplémentaire provient de la présence d'eau interfoliaire, interagissant à la fois avec les anions interfoliaires et avec le feuillet. En effet, de nombreuses études ont reporté la présence d'un épaulement fortement marqué vers  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  dans des phases HDL carbonatées. Cette bande de forte intensité a été attribuée à l'eau en forte interaction avec l'anion. La présence d'un fort réseau hydrogène exalte les bandes

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

d'absorption dans cette gamme spectrale puisque cela conduit à une importante augmentation du coefficient d'absorption [101, 102]. Cela explique alors des bandes larges, avec de multiples épaulements dans la région  $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , dont les intensités ne reflètent pas les quantités d'espèces.

La spectroscopie Raman possède un certain avantage sur ce domaine, puisqu'elle est relativement insensible à l'eau interfoliaire. Bien que la présence de liaisons hydrogènes exalte les bandes infrarouge, elles ont tendance à diminuer l'intensité des bandes Raman [103-105]. Ainsi, les spectres Raman sont généralement mieux résolus et permettent plus aisément de distinguer les contributions des groupements OH du feuillet de ceux de l'eau. La région  $3500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations des groupements hydroxyles du feuillet (mouvement en phase de symétrie  $A_{1g}$  et en antiphase de symétrie  $A_{2u}$ ). En considérant la structure des phases HDL, les bandes vibrationnelles dans cette gamme spectrale devraient considérer les différents types de liaisons M-O, car chaque groupement hydroxyle est lié à trois cations. Par conséquent, nous pouvons prévoir des combinaisons telles que  $M^{II}_2M^{III}OH$ ,  $M^{II}M^{III}_2OH$ ,  $M^{III}_3\text{-OH}$  etc. [93, 106] (**Figure I-10**).

La plus grande difficulté réside dans l'étude de l'eau interfoliaire, qui peut être effectuée par la spectroscopie proche infrarouge (PIR). Ce domaine spectral présente de nombreux avantages par rapport au moyen infrarouge. Les vibrations OH dans le moyen infrarouge sont souvent très intenses, et des phénomènes de saturation peuvent déformer les allures des bandes vibrationnelles. La solution alternative est de diluer les échantillons dans une matrice optiquement inactive (généralement des sels de type KBr, KCl etc ...) dans le domaine de fréquence étudié. Toutefois, ces sels sont souvent hygroscopiques, induisant de fortes interférences physicochimiques avec les groupements OH des matériaux analysés. Des études antérieures ont montré que l'intensité des bandes harmoniques de groupements OH libres est environ 100 fois moins élevée que celle de bandes fondamentales [101, 107, 108]. Par conséquent, les matériaux purs peuvent être analysés sans utilisation de matrice de dilution. Dans la région du moyen infrarouge, le coefficient d'absorption varie énormément en fonction de l'environnement chimique de groupements polaires. La présence de liaison hydrogène peut augmenter ce coefficient d'un facteur 100 [107]. Ainsi, une bande fortement intense ne peut représenter qu'une fraction des espèces. Dans la gamme proche infrarouge, le coefficient d'absorption ne varie que très peu en fonction des forces interagissant sur la liaison. Les bandes sont donc nettement moins intenses, et permettent une analyse quantitative

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

des différents groupements [108]. Enfin, le dernier avantage est la possibilité de séparer spectralement différents types d'hydroxyles notamment ceux de l'eau et ceux de groupements structuraux [109, 110].

Dans la gamme proche infrarouge, trois régions spectrales peuvent être distinguées (**Figure I-11**). La région 4000-4500  $\text{cm}^{-1}$  correspond à des modes de combinaison propres au feuillet ( $\nu_{\text{MO-H}} + \delta_{\text{O-M-O}}$ ), la région 4500 – 6000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux modes de combinaisons de l'eau ( $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{OHO}}$ ), et la région 6000 – 8000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux modes harmoniques de l'eau (6000 -7000  $\text{cm}^{-1}$ ) et des groupements hydroxyles (7000-8000  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $2\nu_{\text{OH}}$ ). L'attribution précise des modes de vibration dans le proche IR est généralement plus délicate à effectuer. En effet, les hydroxydes doubles lamellaires appartiennent au groupe d'espace R-3m, un groupe centro-symétrique. Par conséquent, les modes gardant leur symétrie sous l'effet de la symétrie d'inversion, noté « g », sont actifs en Raman, alors que les modes antisymétrique, noté « u », sont actifs en Infrarouge (Règle d'exclusion). Rappelons que des modes faisant intervenir un mode de symétrie « u » et un mode de symétrie « g » sont de symétrie « u ». Alors qu'une combinaison de mode de même symétrie conduit nécessairement à une symétrie « g ». Par conséquent, les modes visibles dans la gamme proche infrarouge doivent nécessairement faire intervenir des modes actifs en IR et des modes actifs en Raman. La largeur de bande peut alors provenir des différentes combinaisons possibles, dont les fréquences restent proches tels que  $\nu_{\text{«u»}} + \delta_{\text{«g»}}$  et  $\nu_{\text{«g»}} + \delta_{\text{«u»}}$ , ou  $\nu_{\text{«u»}} + \nu_{\text{«g»}}$  et  $\nu_{\text{«g»}} + \nu_{\text{«u»}}$ . En réalité, les fréquences des modes harmoniques ou combinaisons observées expérimentalement sont systématiquement plus faibles que la somme des fréquences correspondant à ces modes. Cet écart représente la différence entre la fonction potentielle dans l'approximation harmonique (fonction de Morse par exemple) et la fonction potentielle réelle. Ainsi, on détermine un coefficient d'anharmonicité, qui est d'autant plus grand que les molécules sont polaires et capable d'établir de fortes liaisons hydrogènes. Par exemple, dans le cas de groupement OH, ce coefficient peut atteindre 200  $\text{cm}^{-1}$ .

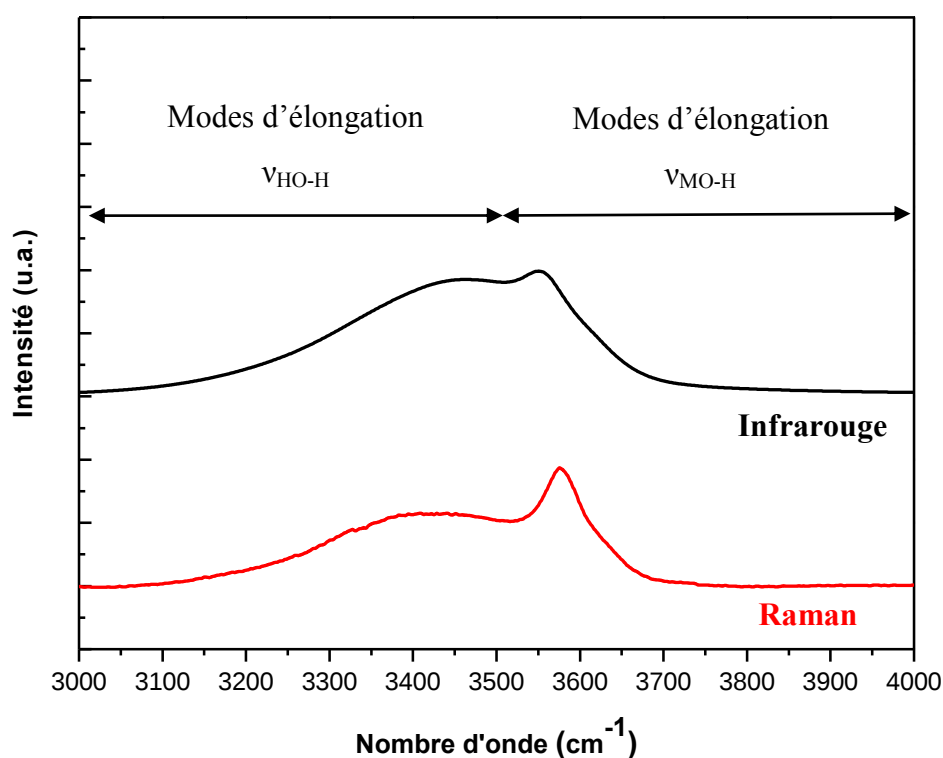


Figure I-10 : Spectres Raman et Infrarouge d'une phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  dans la gamme 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

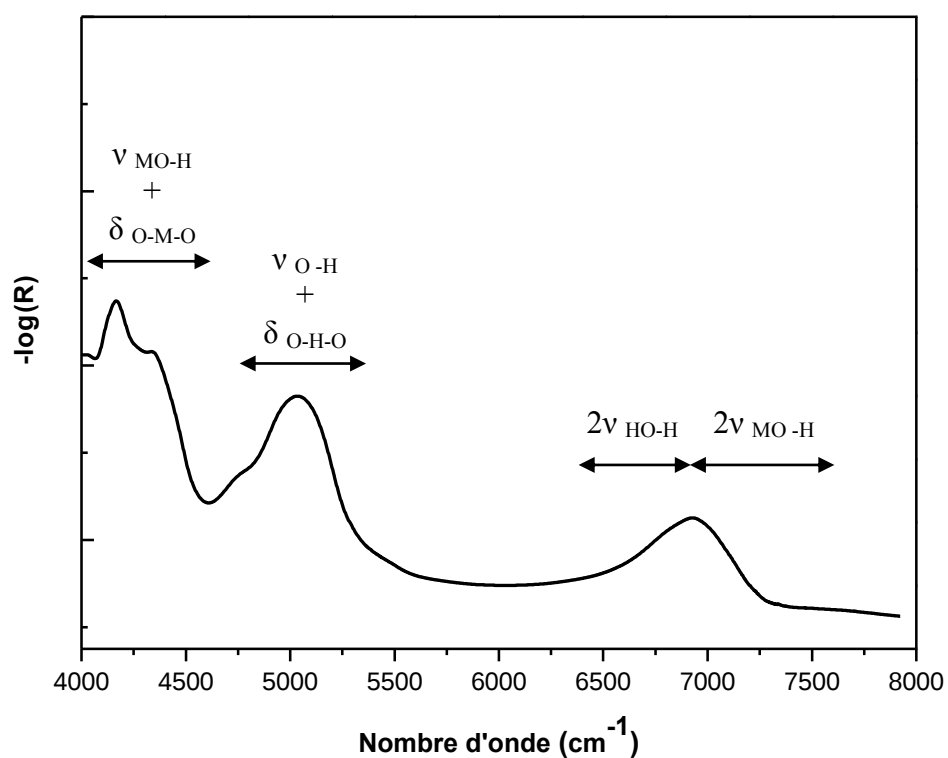


Figure I-11 : Spectres Proche Infrarouge (PIR) d'une phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  dans la gamme 4000-8000  $\text{cm}^{-1}$ .

### I.5.3. Microscopie électronique à transmission.

La microscopie électronique est principalement utilisée pour lier des propriétés physicochimiques (en fonction de la méthode de synthèse, par exemple) aux propriétés morphologiques. Les cristallites HDL sont généralement de morphologie hexagonale (**Figure I-12a**), bien que dans le cas des Takovite, des particules fibreuses ont été observées [111]. La morphologie et la taille des particules dépendent très fortement des conditions de synthèse et du traitement post-synthèse [106, 112-114]. La microscopie à haute résolution permet d'accéder à des informations structurales. Par exemple, Lopez-Salinas *et al.* ont reporté la présence de défaut d'empilement ou de dislocation sur les micrographies haute résolution sur une phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Ga}^{\text{III}}$  : la dimension de l'espace interfoliaire est alors plus grande sur les bord des cristallites qu'au centre de celles-ci, signifiant que les feuillet sont plus faiblement maintenus au bord des cristallites. De telles caractéristiques peuvent provenir soit d'une distribution non homogène des charges au sein du feuillet, soit d'une variation de la quantité d'eau, ou encore d'une réorganisation de l'anion interfoliaire [115]. Lorsque le microscope est couplé à un détecteur de photons X (système EDX pour « Energy Dispersive X-Ray »), une analyse élémentaire de l'échantillon peut être réalisée. La **Figure I-12b** présente un spectre type de photon X. Le couplage avec la microscopie permet de recueillir des informations locales sur les différentes phases observables mais également une analyse moyennée sur un grand nombre de particules. C'est de ce fait une méthode intéressante pour obtenir une analyse élémentaire quantitative des cations dans le feuillet [116].

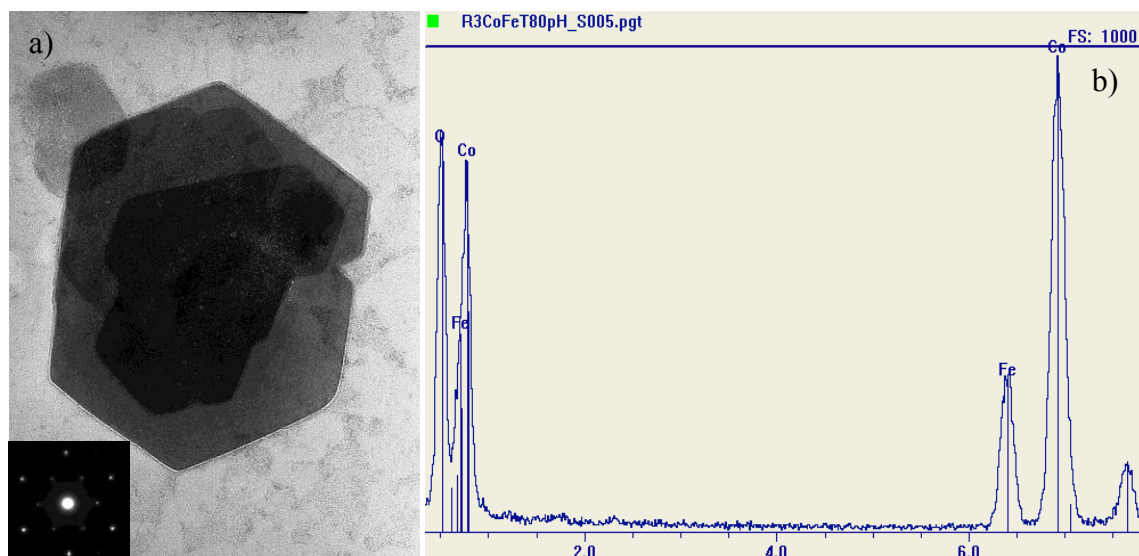


Figure I-12 : a) Micrographie MET et cliché de diffraction électronique d'une phase HDL  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et b) analyse EDX.

## I.6. Références bibliographiques

1. Flink, G., Arkiv Kemi Min Geol, 1910. **3**: p. 1-166.
2. Flink, G., Z Kryst Min, 1914. **53**: p. 409-420.
3. Foshag, W.F., Proc US Nat Museum, 1920. **58**: p. 147-153.
4. Treadwell, W.D. and E. Bernasconi, *Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander*. Helvetica Chimica Acta, 1930. **13**(4): p. 500-509.
5. Feitknecht, W., *Über die  $\alpha$ -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle*. Helvetica Chimica Acta, 1938. **21**(1): p. 766-784.
6. Feitknecht, W. and M. Gerber, *Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd*. Helvetica Chimica Acta, 1942. **25**(1): p. 131-137.
7. Allmann, R., *Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion* American Mineralogist, 1968. **53**: p. 1057-1059.
8. Ross, G.J. and H. Kodama, *Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite* American Mineralogist, 1967. **52**: p. 1036-1047.
9. Greaves, C. and M.A. Thomas, *Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide,  $\text{Ni}(\text{OD})_2$ , by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area*. Acta Crystallographica Section B, 1986. **42**(1): p. 51-55.
10. Bookin, A.S., V.I. Cherkashin, and V.A. Drits, *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties*. Clays and Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 558-564.
11. Drits, V.A. and A.S. Bookin, in *Layered Double hydroxides : Present and Future*, V. Rives, Editor. 2001, Nova Science Publishers: New York.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

12. Bookin, A.S. and V.A. Drits, *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features*. Clays & Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 551-557.
13. Stanimirova, T.S., G. Kirov, and E. Dinolova, *Mechanism of hydrotalcite regeneration*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(5): p. 453-455.
14. Drits, V.A., et al., *New members of the hydrotalcite-manasseite group*. Clays and Clay Minerals, 1987. **35**: p. 401-417.
15. Allmann, R., *Doppelschicht strukturen mit brucit ähnlichen schicht ionen*. Chimia, 1970. **24**: p. 99.
16. Taylor, H.F.W., *Crystal structures of some double hydroxide minerals*. Mineralogical Magazine, 1973. **39**(304).
17. Korting, S., *Freunde Miner. Geol.*, 1976. **27**: p. 53.
18. Chao, Y.C. and R.A. Gault, *Quintinite - 2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite-manasseite group*. Canadian Mineralogy, 1997. **35**: p. 1541-1549.
19. Rius, J. and R. Allmann, *The superstructure of the double layer mineral wermlandite, [Mg<sub>7</sub>(Al<sub>0.57</sub>Fe<sub>0.43</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>]/[(Ca<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O]*. Zeitschrift für Kristallographie, 1984. **168**: p. 133-144.
20. Allmann, R., *The crystal structure of pyroaurite*. Acta Crystallographica Section B, 1968. **B24**: p. 972-977.
21. Bish, D.L. and A. Livingstone, *The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulphate analogues of reevesites*. Mineralogical Magazine, 1981. **44**(339-343).
22. Bish, D.L. and G.W. Brindley, *A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group*. American Mineralogist, 1977. **62**(5-6): p. 458-464.
23. Newman, S.P., et al., *Synthesis of the 3R2 polytype of a hydrotalcite-like mineral*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(2): p. 153-155.
24. Budhysutanto, W.N., et al., *Stability and transformation kinetics of 3R1 and 3R2 polytypes of Mg-Al layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2010. **48**(1-2): p. 208-213.
25. de la Calle, C., et al., *A crystal chemical study of natural and synthetic anionic clays*. Clays and Clay Minerals, 2003. **51**(2): p. 121-132.
26. Marchi, A.J. and C.R. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 1998. **13**(1): p. 35-48.
27. Bravo-Suárez, J.J., E.A. Páez-Mozo, and S.T. Oyama, *Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach*. Química Nova, 2004. **27**: p. 601-614.
28. Khan, A.I. and D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3191-3198.
29. Walter T, R., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
30. Pérez-Ramírez, J., F. Kapteijn, and J. Moulijn, *High activity and stability of the Rh-free Co-based ex-hydrotalcite containing Pd in the catalytic decomposition of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*. Catalysis Letters, 1999. **60**(3): p. 133-138.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

31. Pérez-Ramirez, J., et al., *Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **23**(1): p. 59-72.
32. Vichi, F.M. and O.L. Alves, *Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(8).
33. Fernández, J.M., et al., *New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(1): p. 312-318.
34. Armor, J.N., et al., *Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in simulated process streams*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **7**(3-4): p. 397-406.
35. Rousselot, I., et al., *Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup>: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Sc<sup>3+</sup>) by X-Ray Powder Diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **167**(1): p. 137-144.
36. Velu, S., V. Ramaswamy, and S. Sivasanker, *New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr<sup>4+</sup> in the layers*. Chemical Communications, 1997(21).
37. Velu, S., et al., *Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(4): p. 957-964.
38. Velu, S., et al., *New Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Zr<sup>4+</sup> in the Layers: Synthesis and Physicochemical Properties*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(11): p. 3451-3458.
39. Velu, S., et al., *Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II)Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(3): p. 719-730.
40. Velu, S., et al., *Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(8): p. 2163-2172.
41. Bellotto, M., et al., *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry* Journal of Physical Chemistry 1996. **100**(20): p. 8527-8534.
42. Vucelic, M., W. Jones, and G.D. Moggridge, *Cation ordering in synthetic layered double hydroxides* Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(6): p. 803-813.
43. Aissa, R., et al., *Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5-6): p. 1016-1019.
44. Génin, J.-M.R., C. Ruby, and C. Upadhyay, *Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougérite mineral*. Solid State Sciences, 2006. **8**(11): p. 1330-1343.
45. Ruby, C., et al., *Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass balance diagram*. Comptes Rendus - Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 420-432.
46. Ruby, C., et al., *In Situ Redox Flexibility of FeII-III Oxyhydroxycarbonate Green Rust and Fougérite*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**: p. 4696-4702.
47. Mullet, M., Y. Guillemin, and C. Ruby, *Oxidation and deprotonation of synthetic FeII-FeIII (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(1): p. 81-89.
48. De Roy, A., *Lamellar Double Hydroxides*. Molecular crystals and liquid crystals 1998. **311**: p. 173-193.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

49. Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
50. Prasanna, S.V. and P.V. Kamath, *Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(13): p. 6315-6320.
51. Hayashi, A. and H. Nakayama, *Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered double hydroxide using alcohol as solvent*. Chemistry Letters, 2011. **40**: p. 276-278.
52. Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, *The use of glycerol intercalates in the exchange of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup> in pyroaurite-type compounds*. Clay Minerals, 1991. **26**: p. 311-327.
53. Iyi, N., H. Yamada, and T. Sasaki, *Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions*. Applied Clay Science, 2011. **54**(2): p. 132-137.
54. Iyi, N. and T. Sasaki, *Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide)*. Applied Clay Science, 2008. **42**(1-2): p. 246-251.
55. Iyi, N. and T. Sasaki, *Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **322**(1): p. 237-245.
56. Iyi, N., et al., *Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid-Salt Mixed Solution*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2926-2932.
57. Rocha, J., et al., *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(10): p. 2499-2503.
58. Stanimirova, T. and V. Balek, *Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO<sub>3</sub> prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **94**(2): p. 477-481.
59. Pérez-Ramírez, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers, *Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction*. Chemistry - A European Journal, 2007. **13**(3): p. 870-878.
60. Klemkaite, K., et al., *Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures*. Central European Journal of Chemistry, 2011. **9**(2): p. 275-282.
61. Géraud, E., et al., *Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxides: Preparation by templated impregnation/coprecipitation and pattern stability upon calcination* Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 1116-1125.
62. Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, *Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(9): p. 3642-3650.
63. Clearfield, A., *Role of ion exchange in solid-state chemistry*. Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 125-148.
64. Dimotakis, E.D. and T.J. Pinnavaia, *New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives*. Inorganic Chemistry, 1990. **29**(13): p. 2393-2394.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

65. Châtelet, L., et al., *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **111**(3): p. 167-175.
66. Goswamee, R.L., et al., *Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 1998. **13**(1): p. 21-34.
67. Das, D.P., J. Das, and K. Parida, *Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(2): p. 213-220.
68. Constantino, V.R.L. and T.J. Pinnavaia, *Basic Properties of  $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(4): p. 883-892.
69. Lazaridis, N.K., *Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al- $CO_3$  Hydrotalcite*. Water, Air, & Soil Pollution, 2003. **146**(1): p. 127-139.
70. Zhao, H. and K.L. Nagy, *Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 613-624.
71. Tseng, W.-Y., et al., *Incorporation of C60 in Layered Double Hydroxide*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(18): p. 4411-4418.
72. Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, *Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis*. Chemistry - A European Journal, 2009. **15**(16): p. 3920-3935.
73. Pasel, J., et al., *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18**(3-4): p. 199-213.
74. López Nieto, J.M., A. Dejoz, and M.I. Vazquez, *Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite*. Applied Catalysis A: General, 1995. **132**(1): p. 41-59.
75. Dinka, P., K. Prandová, and M. Hronec, *Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide*. Applied Clay Science, 1998. **13**(5-6): p. 467-477.
76. Ren, L., et al., *Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **16**(2): p. 65-71.
77. Ren, L., et al., *Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002. **18**(1-3): p. 3-11.
78. Ookubo, A., K. Ooi, and H. Hayashi, *Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1992. **81**(11): p. 1139-1140.
79. Choy, J.-H., et al., *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(22): p. 4041-4045.
80. Thomas, G.S., M. Rajamathi, and P.V. Kamath, *DIFFaX SIMULATIONS OF POLYTYPISM AND DISORDER IN HYDROTALCITE*. Clays and Clay Minerals, 2004. **52**(6): p. 693-699.
81. Hofmeister, W. and H.V. Platen, *Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures*. Crystallography Reviews, 1992. **3**(1): p. 3-26.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

82. Solin, S.A., et al., *Novel structural properties of  $Ni_{1-x}Al_x$  layer double hydroxides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6–8): p. 1043-1048.
83. Hernandez-Moreno, M.J., et al., *IR characteristics of hydrotalcite-like compounds*. Physics and Chemistry of Minerals, 1985. **12**(1): p. 34-38.
84. Kagunya, W., et al., *Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives*. Chemical Physics, 1998. **236**(1–3): p. 225-234.
85. Moroz, T.N. and D.K. Arkhipenko, *Sovjet Geologu and Geophysics*, 1991. **32**: p. 52.
86. Serna, C.J., J.L. Rendon, and J.E. Iglesias, *Crystal-chemical study of layered  $[Al_2Li(OH)_6] + X \cdot nH_2O$* . Clays and Clay Minerals, 1982. **30**: p. 180-184.
87. Bantignies, J.L., et al., *New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies*. Journal of Physical Chemistry C 2008. **112**(6): p. 2193-2201.
88. Wang, J., et al., *Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: Far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling*. American Mineralogist, 2003. **88**(2-3): p. 398-409.
89. Frost, R.L., K.H. Bakon, and S.J. Palmer, *Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite  $(Ni,Co)_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$* . Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(1): p. 78-83.
90. Palmer, S.J., R.L. Frost, and H.J. Spratt, *Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationic ratios*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(9): p. 1138-1143.
91. Palmer, S.J., et al., *Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with  $CO_3^{2-}$  and  $(MoO_4)^{2-}$  anions in the interlayer*. Journal of Raman Spectroscopy, 2008. **39**(3): p. 395-401.
92. Tao, Q., et al., *Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(3): p. 869-875.
93. Klopprogge, J.T. and R.L. Frost, *Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(2): p. 506-515.
94. Lutz, H.D., H. Möller, and M. Schmidt, *Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides  $M(OH)_2$  ( $M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd$ ) -- IR and Raman spectra, neutron diffraction of  $Fe(OH)_2$* . Journal of molecular Structure, 1994. **328**: p. 121-132.
95. Das, S. and M.J. Hendry, *Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes*. Chemical Geology, 2011. **290**(3–4): p. 101-108.
96. Vaysse, C., L. Guerlou-Demourgues, and C. Delmas, *Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) ( $L = Fe, Co$ ) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions?* Inorganic Chemistry, 2002. **41**(25): p. 6905-6913.
97. Hibino, T., et al., *Decarbonation behaviour of  $Mg-Al-CO_3$  hydrotalcite-like compounds during heat treatment*. Clays & Clay Minerals, 1995. **43**(4): p. 427-432.
98. Prasad, B.E., et al., *Hexacyanoferrate (III) as an electroactive probe for the investigation of the interlayer basicity of the layered double hydroxide (LDH) of Mg with Al*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **348**(1): p. 216-218.
99. Carpani, I., et al., *Intercalation of Iron(III) Hexacyano Complex in a Ni,Al Hydrotalcite-like Compound*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7265-7269.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

100. Bocclair, J., *Physical and Chemical Interactions between Mg:Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **161**(2): p. 249-258.
101. Carteret, C.d., *Mid- and Near-Infrared Study of Hydroxyl Groups at a Silica Surface: H-Bond Effect*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13300-13308.
102. Burneau, A. and C. Carteret, *Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(14): p. 3217-3226.
103. Lutz, H.D., *Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solids*. Journal of molecular Structure, 2003. **646**(1-3): p. 227-236.
104. Steiner, T., *The Hydrogen Bond in the Solid State*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(1): p. 48-76.
105. Kolesov, B., *Raman spectra of single H<sub>2</sub>O molecules isolated in cavities of crystals*. Journal of Structural Chemistry, 2006. **47**(1): p. 21-34.
106. Hickey, L., J.T. Klopogge, and R.L. Frost, *Effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminum hydrotalcites* Journal of Materials Chemistry, 2000. **35**(17): p. 4347-4355.
107. Paolo, T.D., C. Bourdéron, and C. Sandorfy, *Model Calculations on the Influence of Mechanical and Electrical Anharmonicity on Infrared Intensities: Relation to Hydrogen Bonding*. Canadian Journal of Chemistry, 1972. **50**(19): p. 3161-3166.
108. Carteret, C., *Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes* 1999, Université Henri-Poincaré Nancy I: Nancy.
109. Frost, R.L., H.J. Spratt, and S.J. Palmer, *Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**(5): p. 984-988.
110. Burneau, A., et al., *Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water*. Langmuir, 1990. **6**: p. 1364-1372.
111. Prinetto, F., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples* Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **39**(1-2): p. 229-247.
112. Faour, A., V. Prévot, and C. Taviot-Gueho, *Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(4): p. 487-490.
113. Sharma, S.K., et al., *Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio* Industrial and Engineering Chemistry Research 2007. **46**(14): p. 4856-4865.
114. Klopogge, J.T., L. Hickey, and R.L. Frost, *The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(11): p. 4047-4057.
115. López-Salinas, E., et al., *Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>mH<sub>2</sub>O*. Langmuir, 1997. **13**(17): p. 4748-4753.
116. Thevenot, F., R. Szymanski, and P. Chaumette, *Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 1989. **37**(5): p. 396-402.

## Chapitre II :

---

# Etude de la formation des Hydroxydes Doubles Lamellaires

### Sommaire

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.1. Introduction .....                                                                              | 55  |
| II.2. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ .....                     | 57  |
| II.2.1. Hydrolyse des sels $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .....                                   | 59  |
| II.2.2. Hydrolyse du mélange de sel $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .....                          | 67  |
| II.2.3. Discussion .....                                                                              | 78  |
| II.3. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ .....                     | 79  |
| II.3.1. Hydrolyse du sel $\text{MgCl}_2$ .....                                                        | 79  |
| II.3.2. Hydrolyse du mélange des sels $\text{MgCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .....                        | 81  |
| II.3.3. Discussion .....                                                                              | 87  |
| II.4. Effet de la de la présence de carbonate et du mûrissement sur la formation des phases HDL ..... | 87  |
| II.4.1. Hydrolyse des cations en milieu carbonaté .....                                               | 87  |
| II.4.2. Influence du traitement post-titration .....                                                  | 90  |
| II.5. Hypothèse générale de mécanisme de formation des HDL .....                                      | 93  |
| II.5.1. Etape 1 : Formation de l'oxyhydroxyde ferrique $\beta\text{-FeO(OH)}$ .....                   | 94  |
| II.5.2. Etape 2 : Condensation des cations sorbés et nucléation .....                                 | 94  |
| II.5.3. Etape 3 : Substitution cationique et formation de la phase HDL précurseur .....               | 96  |
| II.5.4. Etape 4a et b : Croissance et vieillissement de la phase HDL .....                            | 98  |
| II.6. Références bibliographiques .....                                                               | 100 |

### II.1. Introduction

Un grand intérêt s'est porté sur le contrôle systématique à la fois de la structure, et de la morphologie des phases HDL, devenant alors des nano-cristaux prometteurs pour une grande variété d'application [1]. Dans ce contexte, d'importants efforts ont été fournis pour mettre au point des stratégies de synthèse permettant d'assurer un contrôle de la morphologie et de la taille des particules [2-6].

En dépit de l'importance accordée à l'élaboration de matériau pour des propriétés définies, peu d'études se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes aboutissant à la formation des phases HDL [7-11]. Ces études portent exclusivement sur des HDL de type  $M^{II}/Al^{III}$ . De manière générale, il est admis que la première étape du mécanisme de formation est la précipitation d'une phase d'hydroxyde d'aluminium en présence d'un excès d'ion  $Al^{3+}$  en solution. Pour la deuxième étape, deux mécanismes de formation des HDL sont alors proposés :

- Diffusion des atomes  $Al^{III}$  de l'hydroxyde d'aluminium vers une phase d'hydroxyde de magnésium [10].
- Incorporation de  $Mg^{2+}$  dans la phase d'aluminium initialement précipitée [7-9].

Les études sur la formation des HDL à base de fer sont encore plus rares, et jusqu'à présent, aucun mécanisme n'a été proposé, excepté pour le système  $Fe^{II}/Fe^{III}$  [12-14]. Cependant, le caractère monoatomique des espèces présentes dans le feuillet et la charge de feuillet unique à  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , impliquent que ces résultats ne peuvent être généralisés aux autres couples  $M^{II}/Fe^{III}$ .

La coprécipitation des cations divalents et trivalents, c'est-à-dire, la précipitation simultanée des deux cations, est fructueuse dans la mesure où les constantes de solubilité des cations divalents et trivalents restent très proches. Cependant, les constantes de solubilité des cations divalents (situées entre  $10^{-10}$  et  $10^{-16}$ ) sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles des cations trivalents (situées entre  $10^{-31}$  et  $10^{-38}$ ). Ainsi, seul l'ajout d'une solution fortement basique peut conduire à une coprécipitation simultanée des cations divalents et trivalents. Bocclair *et al.* ont déterminé au moyen des courbes de titration d'une série de couples  $M^{2+}/M^{3+}$ , la stabilité relative des phases HDL correspondantes, bien qu'aucune analyse garantissant la pureté de la phase formée en fin de titration ne soit donnée [8]. Radha *et al.* ont repris ces mêmes travaux en précipitant des cations divalents sur une phase ferrique

## Chapitre II : Formation des HDL

---

initialement précipitée, ce qui a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle la première étape de formation de la phase HDL débute par la précipitation d'un hydroxyde de trivalent seul [15, 16]. Après mûrissement des précipités, une étude par diffraction des rayons X est menée, pour contrôler la présence de la phase HDL. Ils ont ainsi montré l'existence de la phase HDL, mais l'utilisation de technique de diffraction ne permet pas de garantir la pureté des phases formées.

Il est évident que la formation naturelle de ces matériaux lamellaires est assez éloignée des méthodes de synthèse utilisées actuellement. Taylor *et al.* ont proposé que le mécanisme naturel de formation des phases HDL soit une hydrolyse induite impliquant un mécanisme de surface [17]. Cela consiste en la précipitation d'un cation trivalent seul en solution, à un pH inférieur à celui de la précipitation du cation divalent. Une seconde solution contenant le cation divalent est ajusté au même pH que la solution de cation trivalent. Ces deux solutions sont ensuite mélangées. .

La difficulté dans la compréhension des mécanismes de formation des phases HDL est leur importante flexibilité en termes de charge du feuillet. Roussel *et al.* se sont intéressés aux mécanismes de formation de phases HDL  $Zn^{II}/Cr^{III}$  puisque ces phases ont la particularité d'exister avec une charge unique dans le feuillet de  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  [18, 19]. Par des techniques spectroscopiques EXAFS et UV, ils ont montré que la formation du matériau provenait de la condensation directe en solution d'un complexe de zinc avec des monomères de chrome, permettant d'assurer une distribution homogène des charges (ordre cationique). Les phases  $Ni^{II}/M^{III}$ ,  $Mg^{II}/M^{III}$ ,  $Co^{II}/M^{III}$  peuvent exister sur une certaine gamme de composition [20] (**Chapitre III**). Ainsi, la compréhension détaillée des mécanismes de formation requiert de pouvoir estimer la charge de ces matériaux formés. Etant donné la complexité du système, du fait de la présence potentielle d'une phase ferrique et d'une phase HDL, les techniques MET-EDX ou ICP ne permettent pas une telle investigation. L'utilisation de la spectrométrie Raman possède un avantage notable dans ce sens, car la position de la bande  $E_g$  ( $525-535\text{ cm}^{-1}$ ) évolue linéairement en fonction de la charge, et par conséquent, permet d'estimer la fraction de fer incorporée dans ces phases HDL (**Chapitre III**). De plus, la présence de phases faiblement cristallisées peut également être mise en évidence par spectroscopie Raman. Ainsi, une analyse complète du matériau peut être réalisée.

Cette partie est dédiée à la compréhension des mécanismes de formation des phases HDL. La littérature sur la formation des HDL sur des matrices ferriques est très rare, et généralement, aucun mécanisme n'est proposé. Nous nous donnons alors pour objectif de combler en partie ce manque. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'hydrolyse des cations,

qui s'apparente davantage aux mécanismes de formation naturelle (La description des méthodes expérimentales est reportée en **Annexe B**). La formation de la phase HDL est sondée sur deux couples  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , et  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dont nous faisons varier la proportion molaire de fer en solution, noté  $x_{\text{solution}}$ . Bien que nous ayons également considéré le couple  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , les analyses du solide de fin de précipitation présentaient systématiquement une oxydation du  $\text{Co}^{2+}$  (**Annexe B**). Nous nous sommes attachés à la relation entre la proportion relative de  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  en solution ( $x_{\text{solution}}$ ) et la fraction molaire de fer incorporée dans le feuillet, que nous noterons  $x_{\text{feuille}}$ . Un effort particulier est accordé au couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , qui présente la plus grande variabilité de composition [21] (**Chapitre III**). Enfin, nous discuterons de l'effet du traitement post-synthèse et de la présence de carbonate sur la structuration du matériau.

### II.2. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

Quelles que soient les phases solides présentes lors de la titration d'un mélange de cations divalents et trivalents, il est certain que la formation d'une phase HDL de composition donnée se caractérise par deux grandeurs :

- la fraction molaire en cations trivalents en solution :

$$x_{\text{solution}} = n(\text{Fe}^{3+}) / [n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{M}^{2+})]$$

- le taux d'alcanisation :

$$R = n(\text{OH}^-) / [n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{M}^{2+})]$$

Ces deux grandeurs constituent alors respectivement l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées du diagramme bilan-matière. Chaque espèce solide ou en solution est alors représentée par un point.

Un exemple de diagramme bilan-matière est présenté sur la **Figure II-1**. Les segments rouges et bleus correspondent à la précipitation des cations divalents et trivalents seuls en solution pour former les espèces solides  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ , respectivement. En figurant les points équivalents sur ce diagramme bilan-matière, nous pouvons estimer la quantité relative des différentes phases pouvant coexister dans le produit final. Nous pouvons alors distinguer trois cas généraux :

## Chapitre II : Formation des HDL

- si un point est confondu avec le point d'un solide pur : seul le composé pur est formé.
- si un point se situe sur un segment : le diagramme bilan-matière prédit un mélange des deux composés de part et d'autre du segment, dont les proportions peuvent être calculées à partir de la règle des leviers.
- si un point se situe dans un triangle : le produit formé est un mélange des trois composés situés aux sommets du triangle. La loi des barycentres et la conservation de la matière permettent de déterminer les proportions de chaque espèce pure.

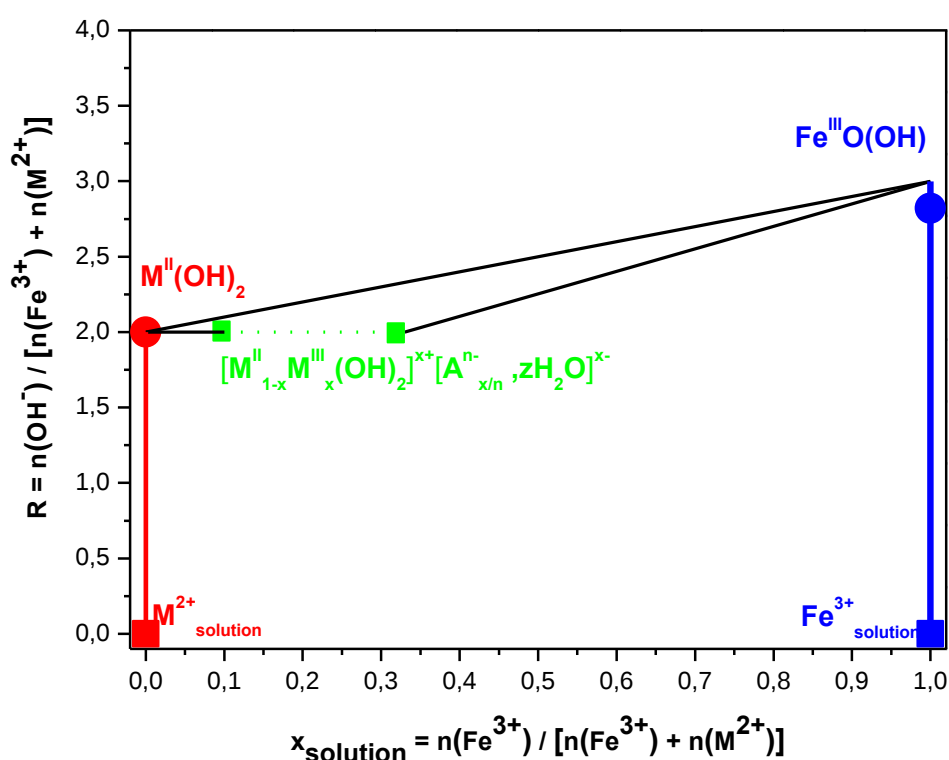


Figure II-1 : Illustration du diagramme bilan-matière.

En reconsidérant la formule de la phase HDL,  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}, zH_2O]$ , deux moles d'ions hydroxyle sont nécessaires pour une mole de cation totale. Ainsi, la formation d'une phase HDL dont la fraction molaire de  $Fe^{III}$  dans le feuillet,  $x_{\text{feuillet}}$ , correspond à la fraction molaire de  $Fe^{3+}$  en solution,  $x_{\text{solution}}$ , doit se situer sur le segment vert.

La construction du diagramme bilan-matière nécessite de comprendre comment se comportent les cations divalents et trivalents seuls lors de leur hydrolyse et d'analyser les produits de fin de précipitation. Dans un second temps, nous aborderons l'hydrolyse d'un mélange de cation divalent et trivalent selon deux stratégies. Une première étude concerne le

suivi de titration en se fixant à  $x_{\text{solution}} = 0,25$ , et en étudiant les produits formés le long de la courbe de titration en fonction du taux d'alcalinisation. Enfin, nous étudierons comment la proportion de fer en solution influence les produits formés en fin de titration

### II.2.1. Hydrolyse des sels $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$

Dans la littérature, les courbes de titration sont parfois tracées en fonction du volume de la solution de soude ajoutée à la solution à titrer. Afin de mieux évaluer la stœchiométrie des phases formées, il est plus pertinent de tracer les courbes en fonction du rapport  $R$ , défini comme le nombre de moles d' $\text{OH}^-$  ajouté, par rapport au nombre total de moles de cations dans la solution :

$$R = n(\text{OH}^-) / [n(\text{M}^{2+}) + n(\text{M}^{3+})]$$

#### II.2.1.1. Hydrolyse du sel $\text{NiCl}_2$

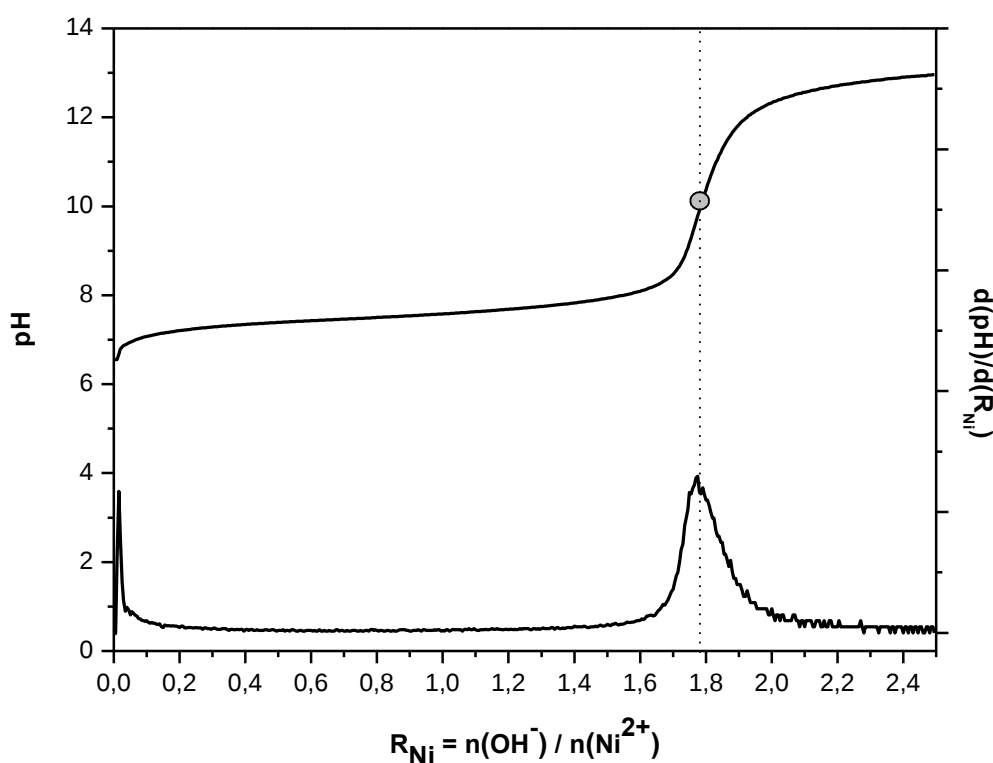


Figure II-2 : Courbe de titration d'une solution de  $\text{NiCl}_2$ .

Les courbes de titration du sel chloruré  $\text{NiCl}_2$  ainsi que la courbe dérivée correspondante sont présentées **Figure II-2**. Le plateau de cette courbe correspond à la précipitation de l'hydroxyde de cations divalent, en équilibre avec des cations divalents en solution. La dérivée de cette courbe de titration permet de déterminer la quantité d'ions  $\text{OH}^-$

## Chapitre II : Formation des HDL

nécessaire à la précipitation de toutes les espèces cationiques solubles à l'équivalence. Pour le sel  $\text{NiCl}_2$ , la valeur  $R_{\text{Ni}}$  du saut de pH ( $R_{\text{Ni}} = 1,79$ ) est inférieure à la valeur attendue si nous considérons une phase  $\text{M}(\text{OH})_2$ , i.e.  $R_{\text{M}} = 2$ . Ainsi, le composé stable de fin de précipitation présenterait un défaut d'ions  $\text{OH}^-$ , impliquant la présence de charge positive, i.e.  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_{2-\delta}]^{\delta+}$ . Ces phases sont connues sous le nom de  $\alpha$ -hydroxyde, dont la structure cristallographique est semblable à celle des HDL (groupe d'espace R-3m), puisque la présence de cette charge positive implique l'intercalation d'espèces anioniques dans l'interfeuillet. Selon Kamath *et al.* l'existence de ce type de composé dépend du comportement des cations durant leur hydrolyse [22]. Par conséquent, seuls les cations avec une forte énergie d'hydratation peuvent exister sous la forme  $\alpha$ -hydroxyde ( $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Ni}^{2+}) = -2106 \text{ KJ/mol}$  et  $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Co}^{2+}) = -2054 \text{ KJ/mol}$ ). Cette valeur du point équivalent pour l'hydrolyse de sel de nickel a également été reportée par Defontaine *et al.* bien qu'ils n'aient pas tenu compte de ce défaut de stoechiométrie dans leurs analyses [23].

Afin de s'assurer de la présence d'une telle structure, les ions chlorures en solution ont été dosés par chromatographie ionique. La **Figure II-3** présente la concentration massique des ions  $\text{Cl}^-$  en solution. La courbe de dilution est reportée sur ce même graphique. Avant l'ajout de soude, la courbe représentant la concentration massique en ions chlorures coïncide avec celle de dilution. Cela indique une dissociation totale du sel en solution. Lors de la titration, nous notons que les points s'écartent de cette courbe de dilution ce qui indique qu'une partie de ces ions chlorure est retenue lors de la précipitation du nickel. Afin de mieux estimer cette quantité d'ions chlorure intercalée, un calcul de différence entre ces deux courbes est réalisé. Le résultat est alors présenté en fonction de  $Z_{\text{mat}}$  défini comme  $Z_{\text{mat}} = n(\text{Cl}^-) / n(\text{Ni}^{\text{II}})$  et correspond à la fraction molaire d'ions chlorure piégés dans le matériau. Dès les premières gouttes de soude ajoutées, la quantité de chlorure dans le matériau augmente fortement et reste quasiment constant à  $Z_{\text{mat}} = 0,3$  jusqu'à  $R = 1,6$ . Des ions chlorures sont ensuite évacués de la structure et  $Z_{\text{mat}}$  se stabilise à une valeur finale  $Z_{\text{mat}} = 0,21$ . Ce résultat est en bon accord avec la courbe de titration, la quantité de chlorure intercalée correspondant au défaut de stoechiométrie. Nous en déduisons alors la formule finale du composé :  $[\text{Ni}(\text{OH})_{1,79}\text{Cl}_{0,21}]$

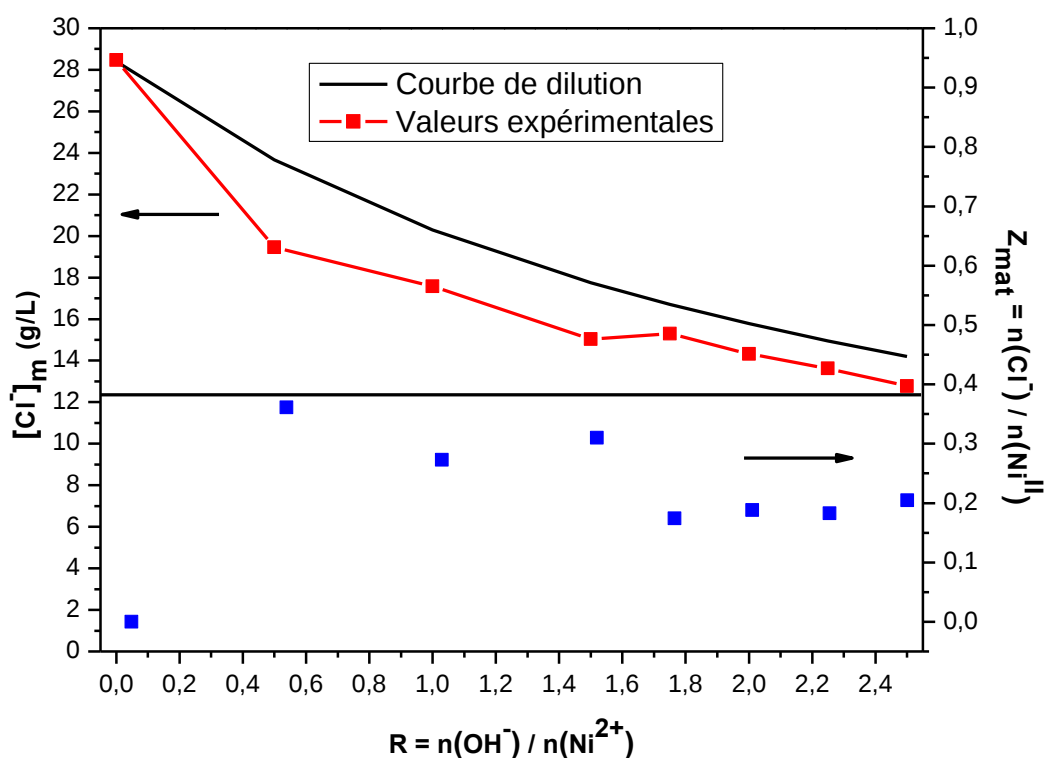


Figure II-3 : Analyse de la quantité de  $\text{Cl}^-$  en solution au cours de l'hydrolyse du sel  $\text{NiCl}_2$ .

Comme le montre le **Tableau II-1**, quelle que soit la nature du contre-ion du sel de nickel utilisé, un défaut d'ions hydroxyles est systématiquement présent, dont la quantité dépend de la nature anionique.

Tableau II-1 : Quantité d' $\text{OH}^-$  nécessaire à la précipitation de  $\text{Ni}^{2+}$  avec différents contre-ions

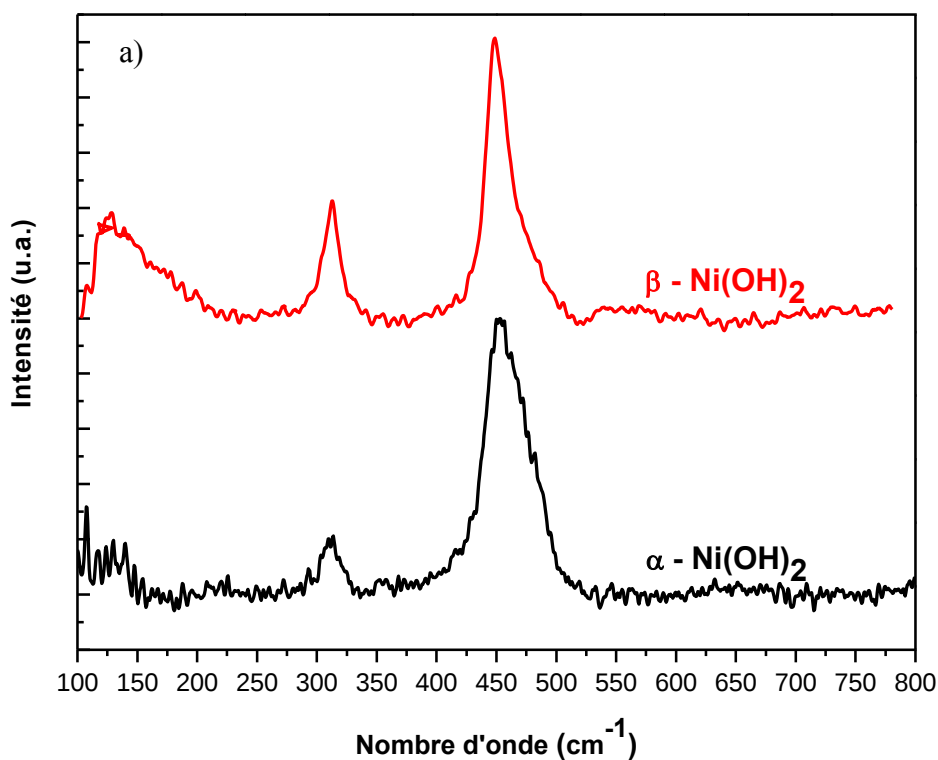
| Sel métalliques            | $R = n(\text{OH}) / n(\text{Ni}^{\text{II}})$ | Formule                                             |
|----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{Ni}(\text{Cl})_2$   | 1,79                                          | $[\text{Ni}(\text{OH})_{1,79}\text{Cl}_{0,21}]$     |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | 1,71                                          | $[\text{Ni}(\text{OH})_{1,71}(\text{NO}_3)_{0,29}]$ |
| $\text{Ni}(\text{SO}_4)$   | 1,62                                          | $[\text{Ni}(\text{OH})_{1,62}(\text{SO}_4)_{0,19}]$ |

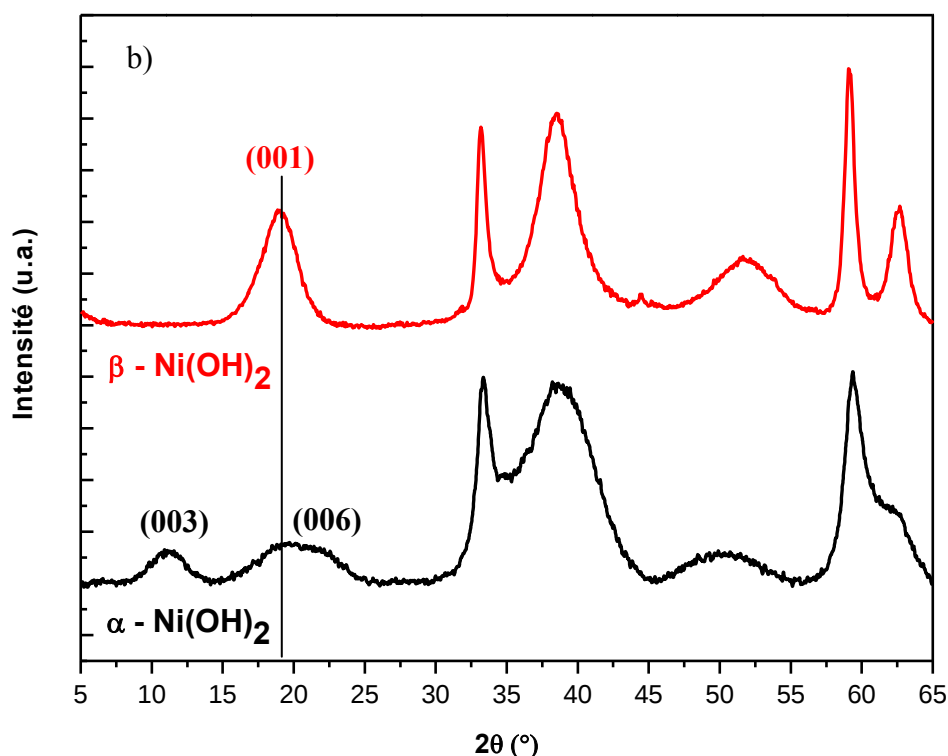
Kamath *et al.* ont proposé que l'origine de cette charge positive dans le feuillet, malgré l'absence de cation trivalent, est induite par une protonation des hydroxyles du feuillet [22], que nous pouvons noter :  $[\text{M}(\text{OH})_{2-\delta}(\text{H}_2\text{O})_{\delta}]^{\delta+}$ .

Le produit de fin de précipitation du sel de nickel est analysé par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Une partie de l'échantillon récupéré en fin de titration est

également chauffée à 100°C pour obtenir une transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , afin de comparer l'influence de la forme allotropique sur les spectres Raman [24].

Les spectres Raman des deux formes de l'hydroxyde de nickel présentent de nombreuses similitudes. Pour les structures de type  $\beta$ -M(OH)<sub>2</sub> dérivant de la structure brucitique (groupe d'espace D<sub>3d</sub>), la théorie des groupes prévoit les représentations irréductibles suivantes :  $2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$  [25-27]. Ainsi, 4 modes devraient être permis en Raman ( $2A_{1g}$  et  $2E_g$ ), dont 3 actifs dans la région explorée 100-800 cm<sup>-1</sup> :  $A_{1g}$  et  $2E_g$ . De manière générale, les modes de symétrie A correspondent aux oscillations atomiques dans la direction d'empilement, *c*, perpendiculaire au feuillet, alors que les modes doublements dégénérés, E, correspondent aux oscillations atomiques dans le plan du feuillet (*ab*). La forme  $\alpha$ -hydroxyde se distingue par une bande  $E_g$  large et asymétrique centrée à 460 cm<sup>-1</sup>. Ce profil de bande peut s'expliquer par des défauts structuraux, induisant alors une levée de dégénérescence de ce mode. A noter également que le mode à plus basse fréquence de symétrie  $A_{1g}$  est nettement moins intense que son homologue  $\beta$ -hydroxyde. Pour ces deux formes allotropiques, la position des bandes de vibrations reste inchangée quels que soient les défauts structuraux, ou encore la présence d'anion interfoliaire **Figure II-4a**.





**Figure II-4 : Analyse des phases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> et  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> : a) Spectre Raman ; b) Diffractogramme DRX**

Ces deux formes allotropiques sont plus facilement différenciables par diffraction des rayons X (**Figure II-4b**). En effet, bien que dans les deux cas, le système cristallin est trigonal, le groupe d'espace est différent. Une structure  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> possède un groupe d'espace de type P-3m1 alors que celui de la forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> est R-3m. Par conséquent, d'un point de vue cristallographique, la différence entre ces deux structures se situe principalement sur les réflexions basales, sensibles à l'espacement entre les deux feuillets. Le paramètre de maille  $c$  calculé pour la forme  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (à partir de la raie (001)) est de 4,66 Å alors que pour la forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (à partir des raies (003) et (006)), il vaut 7,86 Å. Les produits étant analysés en fin de précipitation, la présence de la forme  $\beta$  dans le diffractogramme de la forme  $\alpha$  provient vraisemblablement d'une transformation induite par l'augmentation du pH.

### II.2.1.2. Hydrolyse du sel $\text{FeCl}_3$

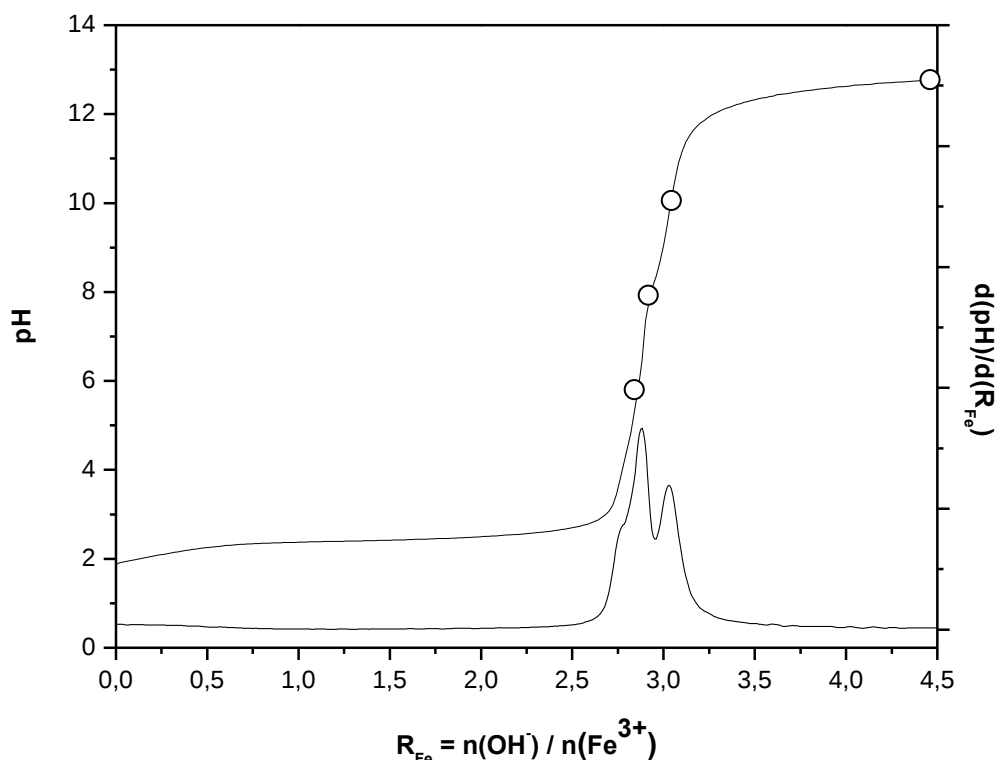


Figure II-5 : Courbe de titration du sel  $\text{FeCl}_3$  et la courbe dérivée correspondante.

L'évolution du pH au cours de l'ajout de NaOH à une solution ferrique est présentée sur la **Figure II-5**. A  $R = 0$ , la solution possède un pH acide ( $\text{pH} = 2$ ). Dès les premières gouttes de base ajoutées, le pH augmente linéairement jusque  $R = 1$  et se stabilise à un pH proche de 2,5. Lorsqu'ils sont en solution, les complexes solubles du fer sont davantage sous forme polynucléaire, de formule  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ , ce qui correspond effectivement à la valeur de  $R$  obtenue en ce point. Les composés précipités sont ainsi formés à partir du complexe soluble  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ . Au voisinage de  $R = 3$ , plusieurs sauts de pH sont observés. Ils sont présents à  $R = 2,75$  puis  $R = 2,86$  et enfin  $R = 3,04$  correspondant à un pH de 4, 6 et 10 respectivement. La précipitation d'une phase ferrique étant le point initial de la formation de la phase HDL, il est intéressant d'étudier la nature des phases ferriques présentes à différents pH de la courbe de titration. Nous avons alors suivi et arrêté l'hydrolyse du fer à 4 pH différents : 6, 8, 10 et 12,5. Les pH 6 et 10 correspondent aux deux sauts de pH identifiés à  $R = 2,86$  et  $R = 3,03$  sur la courbe dérivée. Le pH 8 représente la moyenne arithmétique de ces deux sauts de pH et enfin le  $\text{pH} = 12,5$ , correspond au pH de fin de précipitation que nous avons fixé. Chaque solution est ensuite partagée en deux parties, l'une non chauffée et directement lavée, l'autre est chauffée à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 h avant les étapes de lavage et séchage.

## Chapitre II : Formation des HDL

La nature de la phase ferrique aux différents pH est ensuite révélée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Cette dernière technique de caractérisation est particulièrement adaptée pour l'étude des phases ferriques (**Tableau II-2**). Afin de garantir que les phases observées ne soient pas issues de l'échauffement local de l'échantillon induit par l'irradiation lumineuse, la puissance du laser est fortement diminuée (< 0,5 mW).

**Tableau II-2 : Nombre d'onde Raman de différents oxydes et oxyhydroxydes ferriques.**

| Phases ferrique      | Formule Chimique                                   | Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> ) selon [28]               |
|----------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>Hématite</b>      | $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$                   | <b>222</b> , 230, <b>290</b> , 408, 490, 607                   |
| <b>Magnétite</b>     | $\text{Fe}_3\text{O}_4$                            | 295, 521, <b>662</b>                                           |
| <b>Ferrihydrite</b>  | $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 361, 508, <b>707</b> , 1045                                    |
| <b>Goethite</b>      | $\alpha\text{-FeO(OH)}$                            | 162, 243, <b>297</b> , <b>384</b> , 477, 545, 655              |
| <b>Lépidocrocite</b> | $\gamma\text{-FeO(OH)}$                            | 140, 214, 249, <b>284</b> , <b>345</b> , 374, <b>524</b> , 647 |
| <b>Akaganéite</b>    | $\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$                          | 137, <b>307</b> , <b>387</b> , 535, 597, 719, 906              |

Les échantillons obtenus à pH 6, 8 et 10 présentent une phase Akaganéite (A) directement en sortie de précipitation, comme le témoignent les bandes vibrationnelles caractéristiques à 307 et 387 cm<sup>-1</sup> (**Figure II-6a**). En revanche pour les échantillons ayant subi un traitement à 100°C, deux phases Hématite (H) + Akaganéite sont présentes pour les pH 6 et 8, alors que la phase Akaganéite a complètement disparu à pH 10 au profit d'une phase Hématite et d'une phase Goethite (minoritaire). Ces observations sont également confirmées par les analyses DRX (**Figure II-6b**). Les échantillons à pH 12,5 sont différents. En sortie de précipitation, nous pouvons identifier une phase Goethite (G), mal cristallisée. A ce stade, il ne semble pas avoir de trace de la phase Akaganéite. L'échantillon recuit à 100 °C présente une phase Goethite relativement pure et bien cristallisée.

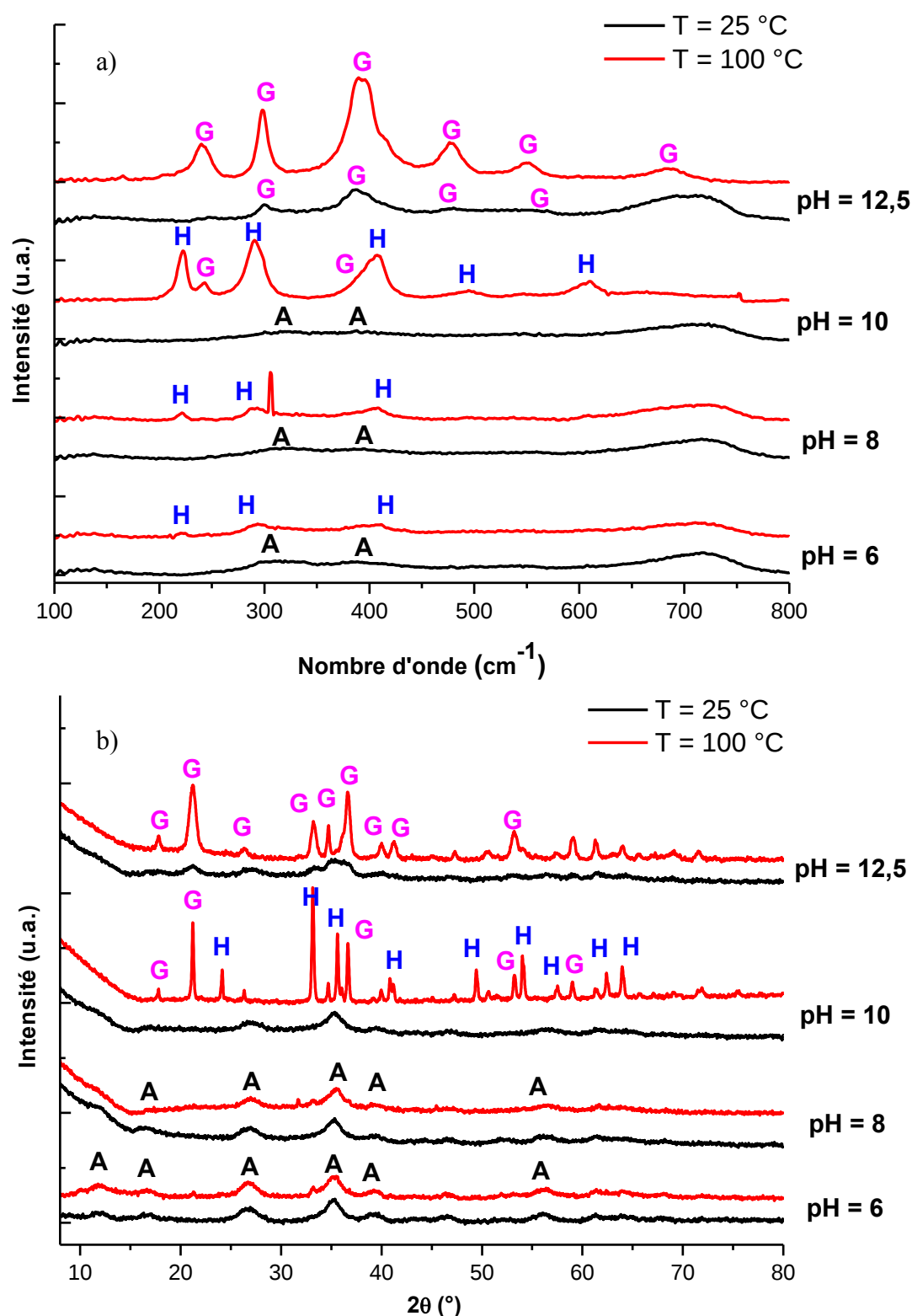


Figure II-6 : Analyse des produits lors de la titration d'une solution de  $\text{FeCl}_3$  :

a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.

Ainsi, nous constatons que le pH est un paramètre très important qui détermine la nature de la phase ferrique [29]. La phase Akaganéite possède alors un domaine d'existence

relativement large (entre pH 6 et 10), et pour des pH plus basiques, la forme stable est une phase Goethite en accord avec les résultats reportés récemment par Montez-Hernandez *et al.* [30]. Un autre paramètre important est le traitement hydrothermal post-synthèse.

### II.2.2. Hydrolyse du mélange de sel $\text{NiCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$

#### II.2.2.1. Suivi de l'hydrolyse des cations $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ avec $x_{\text{solution}} = 0,25$ .

Afin de suivre la formation de la phase HDL, le couple  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  est considéré avec une fraction molaire de trivalent en solution,  $x_{\text{solution}} = 0,25$ .

#### Méthode expérimentale

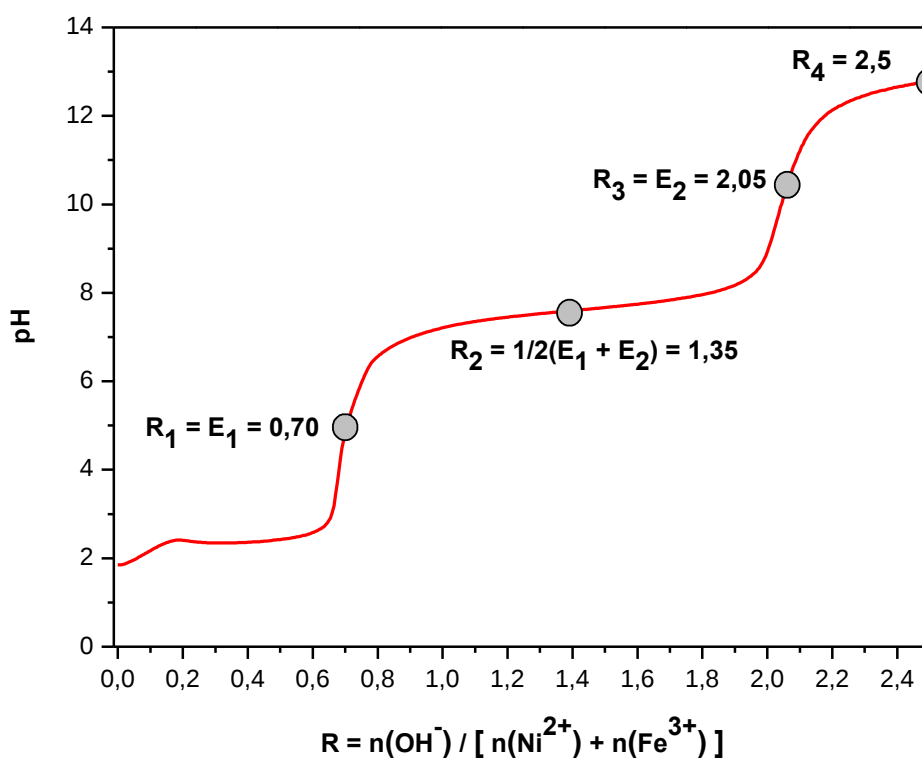


Figure II-7 : Point de prélèvement de la courbe de titration de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$ .

Une courbe typique de titration du mélange des sels  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$  est présentée **Figure II-7**. Cette courbe comprend deux sauts de pH et trois régions tampons formant des plateaux. Le premier plateau correspond à la précipitation des cations trivalents, en présence d'un excès de cations trivalents et divalents en solution. La totalité des cations trivalents est précipitée au point  $E_1$ . Le second plateau, situé à  $\text{pH} = 7-8$ , correspond à la précipitation des cations divalents, en présence d'un excès de cation divalent en solution. Le second saut de pH caractérise la précipitation de tous les cations solubles en solution (point

## Chapitre II : Formation des HDL

E<sub>2</sub>). La dernière région tampon, à pH très basique, est imposée par l'excès de soude ajouté dans le milieu réactionnel.

Afin d'éviter le mûrissement et les éventuelles transformations de phases, les solutions de cations sont titrées quatre fois indépendamment, et stoppées à quatre étapes clés.

- le point R1 correspond au point équivalent du premier saut de pH,
- le point R2, situé sur le milieu du plateau, est défini comme la moyenne arithmétique des deux points équivalents,
- le point R3 correspond au point équivalent du second saut de pH,
- le point R4 correspond à la fin de la titration, lorsqu'un excès de soude impose le pH de la solution.

Les solides obtenus en ces 4 points sont ensuite lavés trois fois à l'eau distillée puis séchés à l'air.

### Analyse des solides par spectroscopie Raman

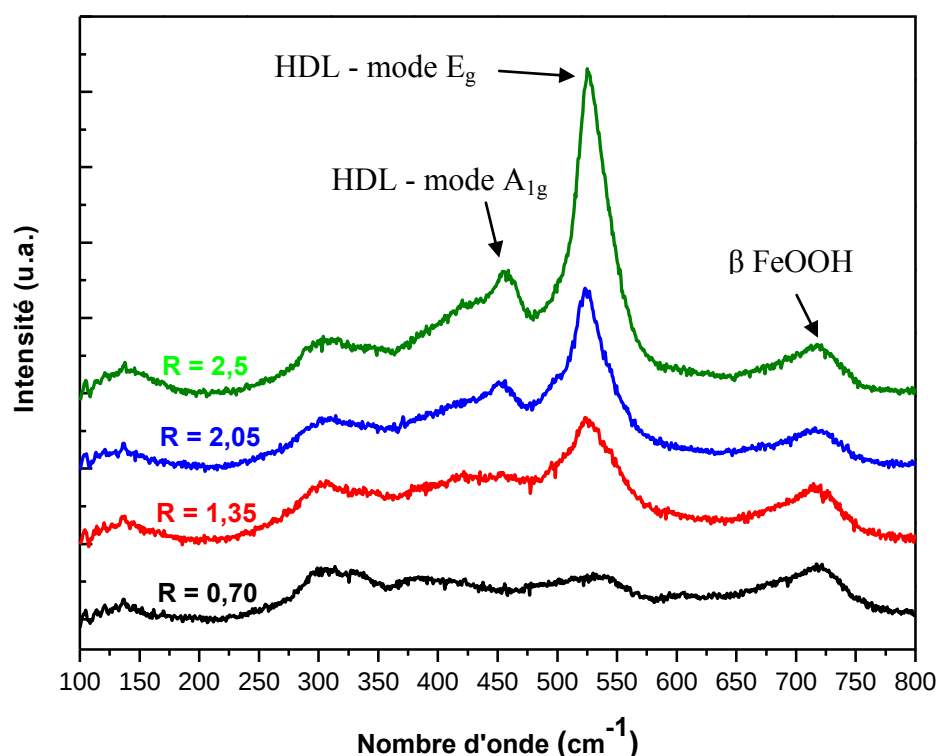


Figure II-8 : Spectres Raman des produits obtenus aux différents points de prélèvement.

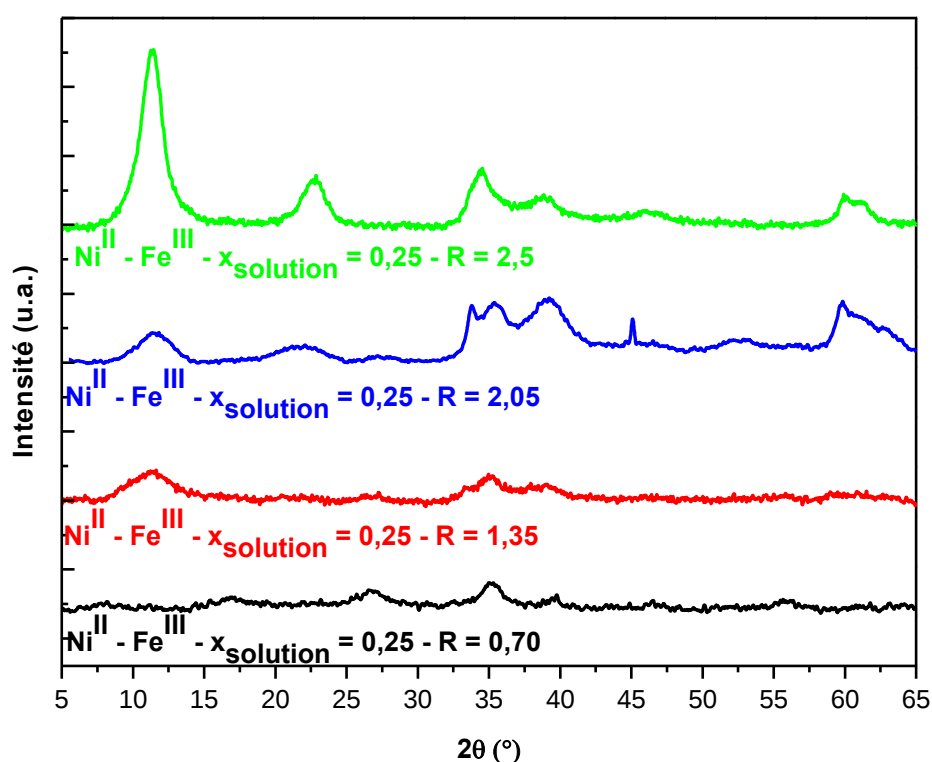
Les spectres Raman des échantillons aux différents points de la courbe de titration sont présentés **Figure II-8**. Au premier point équivalent, le spectre Raman présente des bandes

## Chapitre II : Formation des HDL

larges, généralement observées dans les structures mal cristallisées. Ces bandes sont observées à  $307\text{ cm}^{-1}$ ,  $382\text{ cm}^{-1}$ ,  $548\text{ cm}^{-1}$ , et  $720\text{ cm}^{-1}$ . Par comparaison avec les spectres des oxyhydroxydes ferriques connus (**Figure II-6a** et **Tableau II-2**), une analogie est observée avec des phases Akaganéite, notées  $\beta\text{-FeOOH}$ . Ces phases présentent plusieurs particularités: la présence de cations étrangers est souvent observée (comme  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ), et de nombreux ions chlorure sont intercalés dans le matériau formant alors des tunnels. La formule exacte de ces composés s'écrit  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-x}\text{Cl}_x$ , que l'on note également  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ . Afin de confirmer la nature ferrique de cette phase, une analyse locale par EDX a été réalisée. Le résultat montre qu'une fraction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (environ 8,6 %) est présente dans la structure initialement précipitée. L'absence de bandes caractéristiques de  $\alpha/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  ( $460\text{ cm}^{-1}$  et  $320\text{ cm}^{-1}$ ) laisse envisager que la présence de nickel est due à un phénomène de sorption plutôt que de précipitation. Au milieu du plateau ( $R = 1,4$ ), les bandes caractéristiques de la phase  $\beta\text{-FeOOH}$  initiale sont présentes avec une bande supplémentaire vers  $525\text{ cm}^{-1}$ , pouvant être attribuée à une phase HDL faiblement cristallisée. Lorsque la totalité des cations a précipité, une phase HDL clairement identifiable par les bandes à  $456\text{ cm}^{-1}$  (mode  $A_{1g}$ ) et  $525\text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_g$ ) apparaît. L'excès de soude permet encore d'améliorer la structuration du matériau tout en conservant l'hydroxyde ferrique initial. L'intensité des bandes relatives à l'hydroxyde ferrique initialement précipité, ainsi que la position de la bande  $E_g$  de la phase HDL, n'évoluent pas au cours de la titration, signifiant que peu d'atomes de fer diffusent dans la structure lamellaire. De même, nous constatons l'absence totale de bandes Raman relative à une structure de type  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (forme  $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Il est intéressant de constater que, dès l'apparition des bandes caractéristiques de la phase HDL, la position de la bande  $E_g$  est invariante. Comme nous le démontrerons au **Chapitre III**, la position de cette bande évolue linéairement avec la fraction molaire de cations trivalents incorporés dans le feuillet et reste insensible à la nature des espèces présents dans l'espace interfoliaire [31, 32]. Un maximum à  $525\text{ cm}^{-1}$  indique que, dès la formation de la phase HDL, la quantité de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  incorporé reste constante, et peut s'estimer à  $x_{\text{feuillet}} = 0,10$ .

### Analyse des solides par diffraction des rayons X

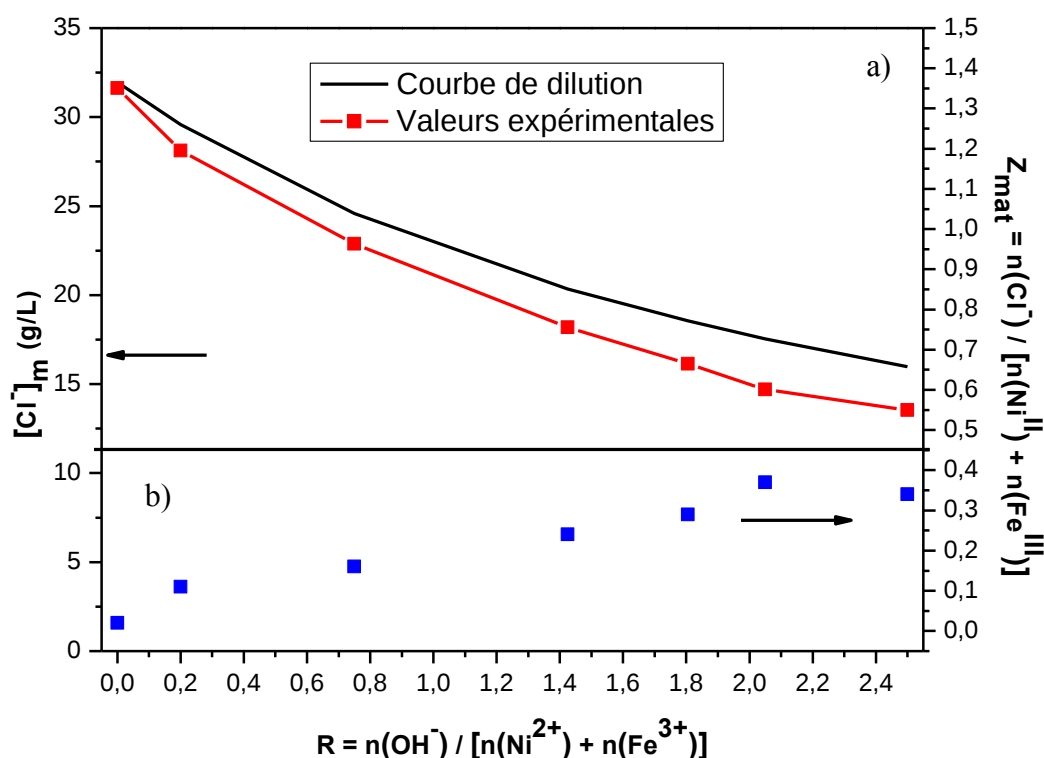


**Figure II-9 : Diffractogrammes des produits obtenus aux différents points de prélèvement.**

Les diffractogrammes des échantillons aux différents points de la courbe de titration sont présentés **Figure II-9**. Au premier point équivalent,  $E_1$ , l'apparition de raies à hauts angles  $20^\circ < 2\theta < 45^\circ$  et d'intensités faibles témoignent d'une structure cristalline de faible ordre. Les deux raies principales ( $2\theta = 37^\circ$  et  $26^\circ$ ) sont caractéristiques de la phase  $\beta$ -FeOOH. Au milieu du plateau ( $R = 1,35$ ), les pics caractéristiques de la phase ferrique sont toujours présents. Nous pouvons également noter la présence d'une réflexion à bas angle vers  $2\theta = 11^\circ$ , assignée à la réflexion basale (003) de la structure HDL. L'absence des autres raies caractéristiques de la phase HDL renforce l'idée d'une structure faiblement cristallisée. Lorsque la totalité des cations est précipitée, la présence de la phase HDL est clairement identifiable. Des différences notables sont néanmoins observées entre le point équivalent ( $R = 2,05$ ) et l'excès d' $\text{OH}^-$  ( $R = 2,5$ ). Ces différences se situent essentiellement dans la région  $2\theta = 30-45^\circ$ , et concernent uniquement les intensités, puisque la position des raies ne varie pas. Ramesh *et al.* ont montré que d'importantes variations d'intensité dans cette région peuvent être induites par des déformations turbostratiques ou encore des polytypes différents [33-35]. L'excès de soude joue un rôle fondamental sur la structuration finale du matériau. Contrairement à la titration du  $\text{Fe}^{3+}$ , la titration d'un mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ne conduit à aucune

phase Goethite. Cette observation laisse envisager que la formation de la phase HDL inhibe la transformation de la phase ferrique. Par conséquent, la formation de la phase HDL pourrait impliquer un mécanisme de surface.

### Analyse de la concentration massique en ions $\text{Cl}^-$ en solution par chromatographie ionique



**Figure II-10 : Analyse de la concentration massique en ions  $\text{Cl}^-$  lors de l'hydrolyse du mélange  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$ .**

L'analyse des ions chlorure en solution lors de la titration est présentée **Figure II-10a**. Notons dans un premier temps que les points expérimentaux sont systématiquement inférieurs à la courbe de dilution, indiquant qu'une certaine quantité de chlore est continuellement piégée lors de la titration des cations. La **Figure II-10b** présente la quantité de chlore non libre en solution, calculée comme la différence entre les points expérimentaux et ceux de la courbe de dilution. Afin de faciliter l'interprétation de ces données, nous les avons exprimées en fonction de la fraction molaire de chlore non libre par rapport à la quantité molaire totale de cation en solution, noté  $Z_{\text{mat}}$ . Comme démontré auparavant, le premier point équivalent se caractérise par la précipitation des cations trivalents. Du fait qu'une seule phase solide ne soit présente, la diminution de la quantité de chlore en solution est induite par la capture de ces ions par cette phase ferrique. En ce point,  $Z_{\text{mat}} = 0,16$  qui équivaut à  $Z_{\text{mat}}(\text{Fe}^{\text{III}}) = 0,64$ , si on

ramène la quantité molaire d'ions chlorure par ions ferriques, Dans l'hypothèse de formation d'une structure de type  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ , la formule peut être affinée en  $\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_8\text{OH}_{7.36}\text{Cl}_{0.64}$ , donnant un rapport  $R_{\text{th}} = 0,73$  conformément avec la position du premier point équivalent ( $R_{\text{exp}} = 0,70$ ). Lors de la précipitation de la phase HDL, la quantité de chlore piégée diminue jusqu'à  $R = 2,05$  et se stabilise. L'interprétation de ces points est difficile à entreprendre pour plusieurs raisons :

- Concernant la phase  $\text{FeOOH}$ , nous ne pouvons estimer si la quantité de  $\text{Cl}^-$  initiale dans le matériau est constante tout au long de la titration, ou si une fraction de  $\text{Cl}^-$  est relarguée en solution.
- Une difficulté supplémentaire est l'identification précise de la phase HDL. La quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  intercalée dépend directement de la charge du feuillet. Cette charge dépend à la fois de la présence de cations trivalents incorporés (noté  $x_{\text{feuille}})$  et des défauts structuraux observés dans la phase  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{2-\delta}\text{Cl}_\delta]$  (noté  $\delta$ ).

### II.2.2.2. Influence de la fraction molaire de fer en solution, $x_{\text{solution}}$

#### Présentation des courbes de titration

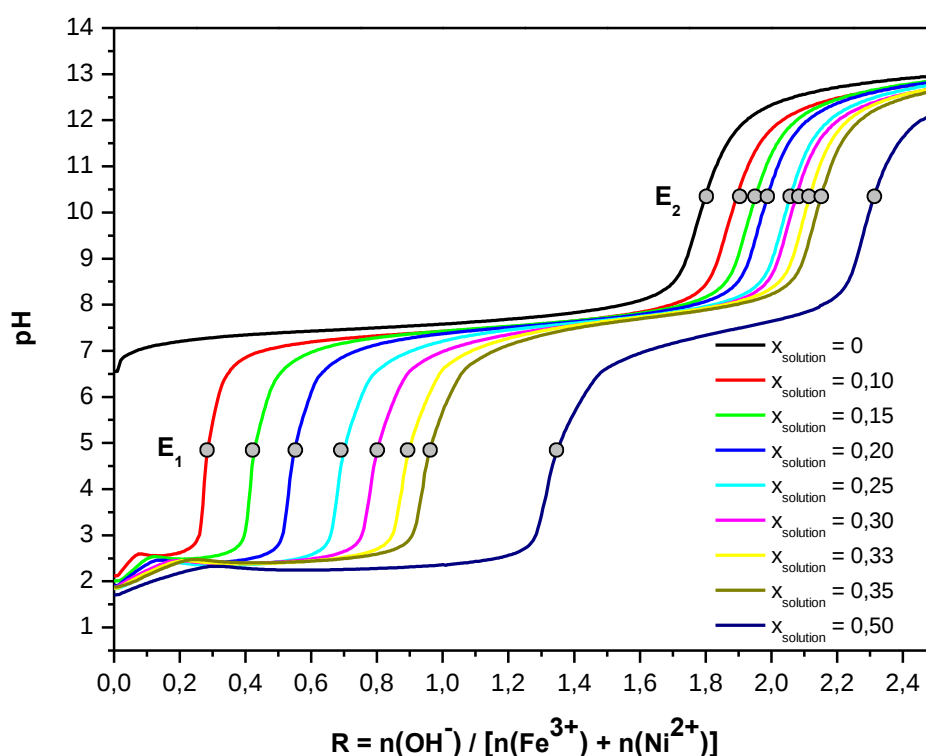


Figure II-11 : Courbes de titration de mélanges  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  pour différents  $x_{\text{solution}}$ .

## Chapitre II : Formation des HDL

---

Les courbes de titration des mélanges  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ , de fraction molaire en trivalent variable, sont présentées **Figure II-11**. La courbe de titration du cation divalent seul est également reportée sur cette figure. L'abscisse est représentée par le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  ajoutés en fonction de la quantité molaire totale de cations présents en solution.

Initialement, la solution de cations métalliques possède un pH proche de 2, imposé par la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution. Jusqu'au premier point équivalent, nous retrouvons toutes les caractéristiques déjà observées lors de la titration du cation trivalent seul. Un premier saut à pH acide, correspondant à la formation d'un complexe moléculaire soluble, puis la formation de l'oxyhydroxyde ferrique. Ce point sera alors nommé  $E_1$ .

Lorsque toutes les espèces ferriques ont précipité, un plateau est atteint. Le pH de ce plateau est également dépendant de la fraction molaire de fer en solution. Cependant, nous constatons que pour tout  $x_{\text{solution}}$ , ce pH est systématiquement inférieur au pH du plateau de précipitation du sel divalent seul. Selon Braterman *et al.*, un tel résultat révélerait la formation de la phase HDL, bien qu'une autre étude ait montré que le pH de ces deux plateaux coïncident [15].

Le deuxième saut de pH est caractéristique de la précipitation de toutes les espèces en solution (point  $E_2$ ). En considérant la formule générale des HDL, et dans l'hypothèse d'une phase HDL unique (c'est-à-dire  $x_{\text{solution}} = x_{\text{feuille}}$ ), la position du second point équivalent ne devrait pas dépendre de  $x_{\text{solution}}$  et se situer à  $R = 2$ . Cependant, nous constatons que la position de ce point équivalent évolue linéairement avec  $x_{\text{solution}}$ . Afin de rendre l'analyse de ces courbes de titrations plus aisée, les différents points équivalents sont reportés sur le diagramme bilan-matière (**Figure II-12**).

### Construction et analyse du diagramme bilan-matière

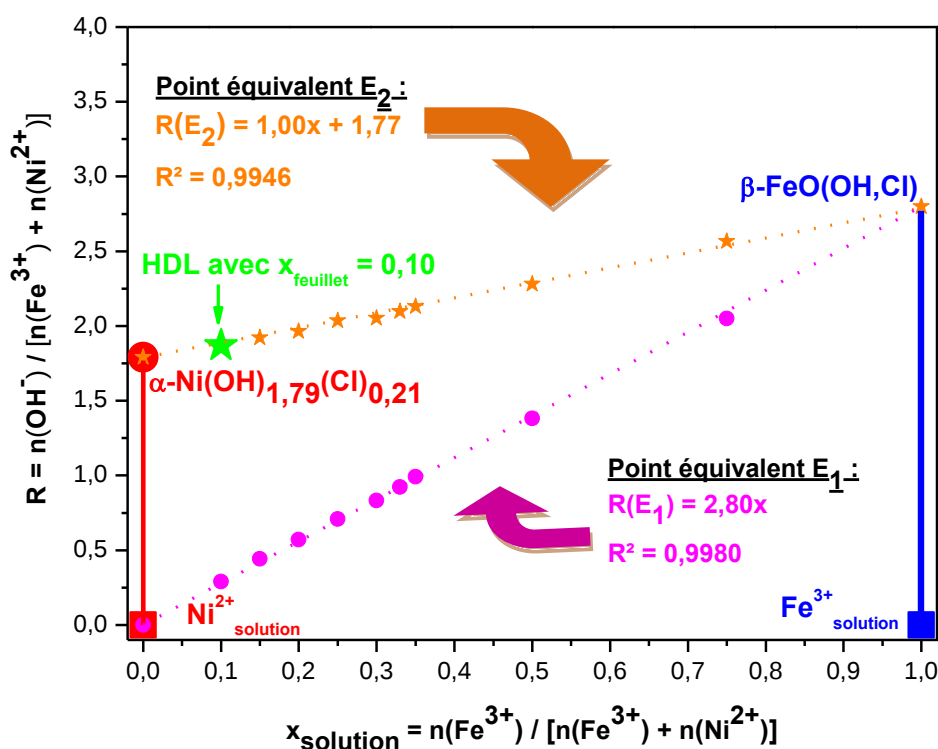


Figure II-12 : Diagramme bilan-matière pour les mélanges  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

En reportant la position des points équivalents  $E_1$ , sur le diagramme bilan-matière, nous constatons que ces points sont alignés sur une droite d'équation  $R(E_1) = 2,80x$ . Ce résultat est en bon accord avec la formation d'une phase de type  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ .

Entre le point équivalent  $E_1$  et le point équivalent  $E_2$ , la précipitation de l'hydroxyde de nickel et la formation de la phase HDL interviennent. De manière surprenante, la position du second point équivalent est également située sur une droite affine d'équation,  $R(E_2) = 1,00x + 1,77$ . Cette droite coupe l'ordonnée à l'origine au point de précipitation de l'hydroxyde de nickel seul ( $R = 1,79$ ). Notons que les deux droites relatives aux deux points équivalents  $E_1$  et  $E_2$  se joignent en  $x_{\text{solution}} = 1$ , impliquant que la phase  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$  formée au point  $E_1$  perdure jusqu'au point  $E_2$ . Les points  $E_2$  étant situés sur une droite dont les extrémités représentent les phases  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_{1,79}\text{Cl}_{0,21}$  et  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ , le diagramme bilan matière prévoit un mélange biphasé de ces deux composés. Notons que ces deux phases sont corrélées par le fait que la même fraction molaire de chlore est incorporée. Afin de vérifier ce résultat, des expériences de titrations supplémentaires ont été réalisées, en utilisant des sels nitrates et sulfatés, puisque nous avons noté que le choix du contre-ion associé aux cations conditionnent le défaut de stœchiométrie ( $\delta$ ) de la phase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_{2-\delta}(\text{A})_\delta$  (**Tableau II-1**).

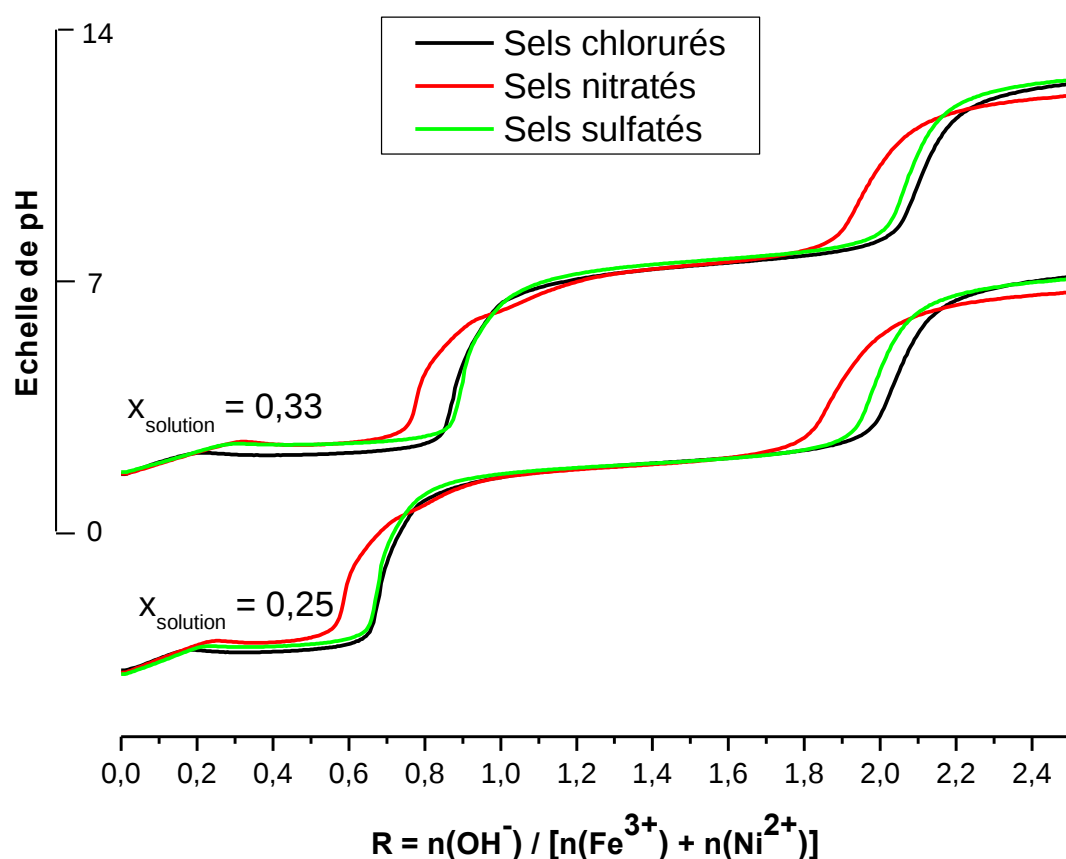


Figure II-13 : Courbes de titration de mélange  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec différents contre-ions.

Les courbes de titration des différents sels, pour deux valeurs de  $x_{\text{solution}}$  utilisées, sont présentées **Figure II-13**. De manière inattendue, la précipitation de l'oxyhydroxyde ferrique initial semble être dépendante de la nature des contre-ions utilisés, bien que le pH de précipitation soit le même. Nous pouvons alors nous attendre à la formation de phases oxyhydroxydes ferriques différentes en fonction des sels utilisés. La précipitation du nickel et la formation de la phase HDL interviennent au même pH, quels que soient les sels utilisés. Il est alors raisonnable de penser que le mécanisme de formation de la phase HDL est identique. Le dernier point équivalent intervient aussi à un pH constant, mais la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  nécessaire à la précipitation des cations en solution dépend des sels utilisés. Une analyse plus fine peut être effectuée en reportant ces différents points équivalents sur un diagramme bilan-matière (**Figure II-14**).

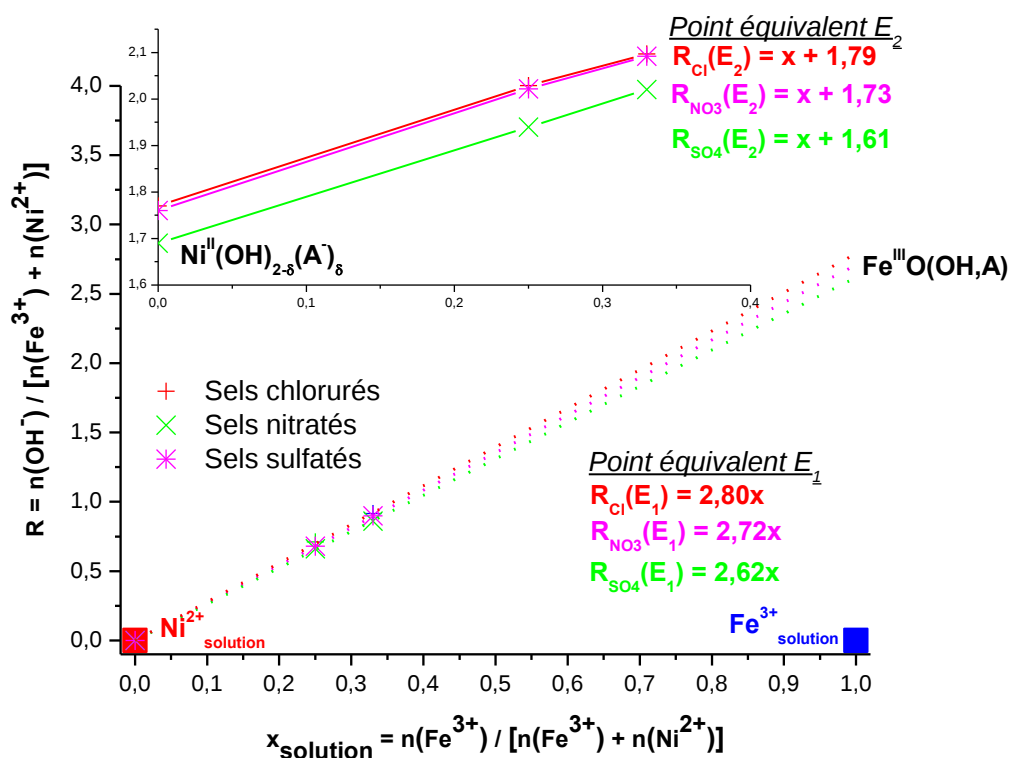


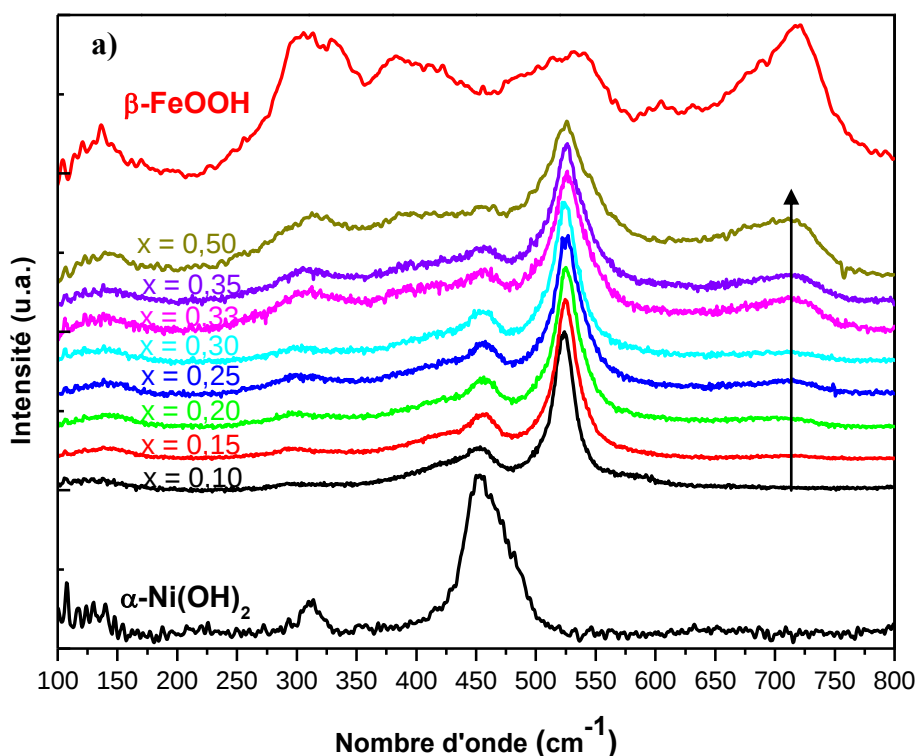
Figure II-14 : Diagramme bilan-matière pour le mélange  $Ni^{2+}$ - $Fe^{3+}$  avec différents contre-ions.

Les titrations effectuées avec les différents sels de cations métalliques montrent clairement que la nature des contre-ions influence à la fois la position du premier point équivalent, mais également la position du second point équivalent. Les pentes des droites passant par les points  $E_1$  étant dépendantes des sels utilisés, la nature du précipité ferrique en ces points pourrait être différente. Pour  $x_{solution} = 1$ , les deux droites relatives au point équivalent  $E_1$  et  $E_2$  se coupent, impliquant que la phase ferrique initialement précipitée au point  $E_1$  est conservée lors de la précipitation totale des cations (point  $E_2$ ). La pente de cette droite étant égale à 1, l'extrapolation à  $x_{solution} = 0$  correspond à la valeur attendue lors de la précipitation du sel de cation divalent seul (**Tableau II-1**).

### Analyse du solide de fin de précipitation

Les spectres Raman dans la région  $100-800\text{ cm}^{-1}$  ont été enregistrés pour les matériaux en sortie de précipitation ( $R = 2,5$ ), sans mûrissement (**Figure II-15a**). Pour s'affranchir des fluctuations d'intensité provenant de la focalisation et afin de sonder les quantités relatives des différentes phases présentes, les spectres Raman ont été normalisés par rapport à la bande  $E_g$  caractéristique du feuillet HDL vers  $525\text{ cm}^{-1}$ . Afin d'identifier les phases présentes dans le mélange, les spectres Raman des composés  $\alpha$ - $Ni(OH)_2$  et  $\beta$ - $FeOOH$  sont également présentés.

Quel que soit  $x_{\text{solution}}$ , la présence de la phase HDL est clairement identifiable par les bandes de vibration centrées à  $525\text{ cm}^{-1}$  et  $450\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque  $x_{\text{solution}}$  augmente, des bandes supplémentaires apparaissent, provenant de la présence d'oxyhydroxyde ferrique  $\beta\text{-FeOOH}$ . Nous pouvons noter une augmentation en intensité des bandes relatives à la structure  $\beta\text{-FeOOH}$  lorsque  $x_{\text{solution}}$  augmente, indiquant alors un enrichissement de cette phase dans le mélange. Une analyse plus délicate doit être menée pour la phase  $\text{Ni(OH)}_2$ , puisque les deux bandes caractéristiques de cette phase peuvent être confondues avec les bandes de la phase HDL. Cette phase devrait être plus importante lorsque la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  en solution est maximale, c'est-à-dire, à  $x_{\text{solution}}$  faible. Or, pour toutes les valeurs de  $x_{\text{solution}}$ , nous notons que l'intensité de la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$  de la phase HDL est entièrement indépendante de  $x_{\text{solution}}$ . Ce résultat laisse envisager une absence totale de phase de type  $\text{Ni(OH)}_2$  (forme  $\alpha$  ou  $\beta$ ). Ainsi, pour toutes les titrations, le mélange final est un mélange biphasé  $\langle\text{HDL} - \beta\text{-FeOOH}\rangle$ . Enfin, notons également que la position de la bande  $E_g$  à  $525\text{ cm}^{-1}$  de la phase HDL est également indépendante de  $x_{\text{solution}}$ . Comme nous l'avons déjà montré lors du suivi de titration, le nombre d'onde de cette bande serait caractéristique d'une phase HDL riche en cations divalents. Pour comparaison, nous avons reporté sur la **Figure II-15b**, le spectre Raman d'une phase HDL avec  $x_{\text{feuille}} = 0,10$ . Nous constatons une très bonne correspondance entre les phases HDL obtenues en fin de titration, et celles synthétisées avec  $x_{\text{feuille}} = 0,10$ .



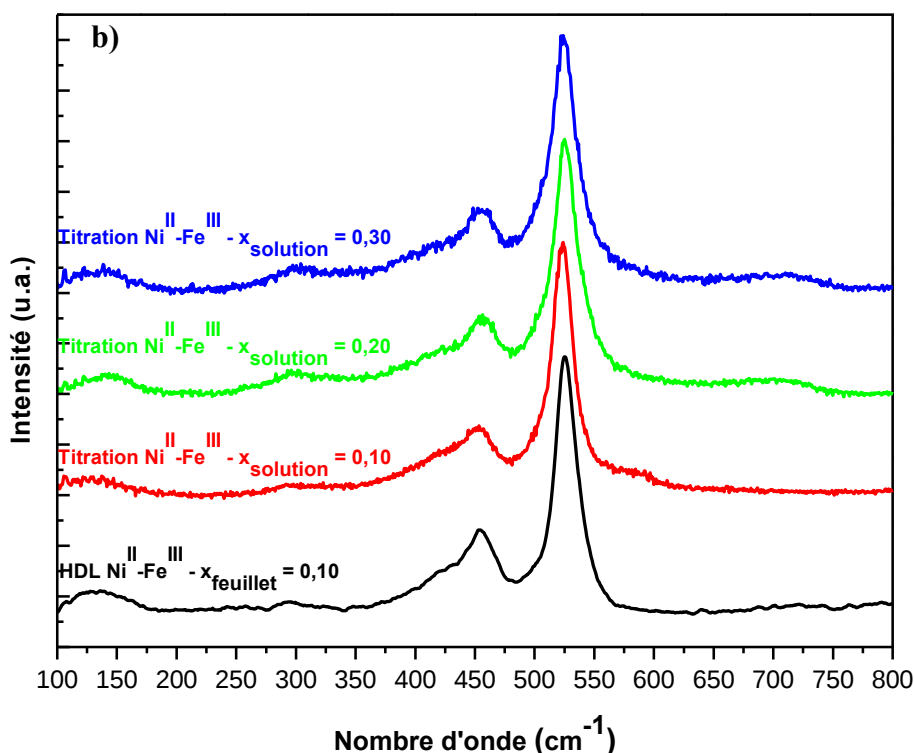


Figure II-15 : Analyse Raman des produits de fin de précipitation : a) Pour différentes valeurs de  $x_{solution}$  ; b) Comparaison aux spectres Raman d'un HDL avec  $x_{feuillet} = 0,10$ .

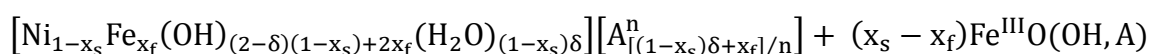
### II.2.3. Discussion.

Comme nous l'avons déjà observé lors du suivi de titration, le premier point équivalent  $E_1$  correspond à la formation d'une phase Akaganéite,  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ . La position de ces points sur le diagramme bilan-matière indique que cette phase est systématiquement formée, quel que soit  $x_{solution}$ . Par conséquent, il est fort probable que le mécanisme de formation de la phase HDL soit identique pour toutes les valeurs de  $x_{solution}$ . Notons que la stoechiométrie de la phase ferrique précipitée en ce point est directement dépendante des contre-ions des sels cationiques utilisés.

La formation de la phase HDL intervient sur le plateau séparant les deux points équivalents. Les analyses du solide effectuées au second point équivalent montre la présence d'un système biphasé, comprenant une phase HDL avec  $x_{feuillet} = 0,10$  et une phase  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ . La quantité de fer incorporé dans le feuillet de la phase HDL reste invariante quel que soit  $x_{solution}$ . La position des seconds points équivalents étant située sur un segment dont les extrémités représentent la phase  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1.79}(\text{Cl})_{0.21}]$  et  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ , deux hypothèses peuvent être proposées :

- Le défaut de stœchiométrie de la phase  $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$  initialement formée est présent jusqu'au point  $E_2$ . Cela signifie alors que la quantité de chlore intégrée dans la structure ferrique n'est pas relarguée en solution, et par conséquent, que le chlore nécessaire pour former la phase HDL provient vraisemblablement du chlore libre en solution.
- Le défaut de stœchiométrie de la phase  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1,79}(\text{Cl})_{0,21}]$  est également conservé lors de la précipitation de la phase HDL. Par conséquent, la charge du feuillet HDL provient à la fois de l'intercalation de cations trivalents dans le feuillet ainsi que du défaut de stœchiométrie induit par la présence de nickel.

Soit  $x_s$ , la fraction de fer en solution,  $x_f$  la fraction de fer dans le feuillet (dont l'équation générale dépendant de  $x_s$  s'écrit :  $x_f = (1-x_s)/9$ ) et  $\delta$  le défaut de stœchiométrie de la phase  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{2-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta][\text{A}_\delta]$  ( $\delta = 0,21$  pour  $\text{A}^- = \text{Cl}^-$ ), nous pouvons écrire la formule générale de la phase HDL formée au second point équivalent :



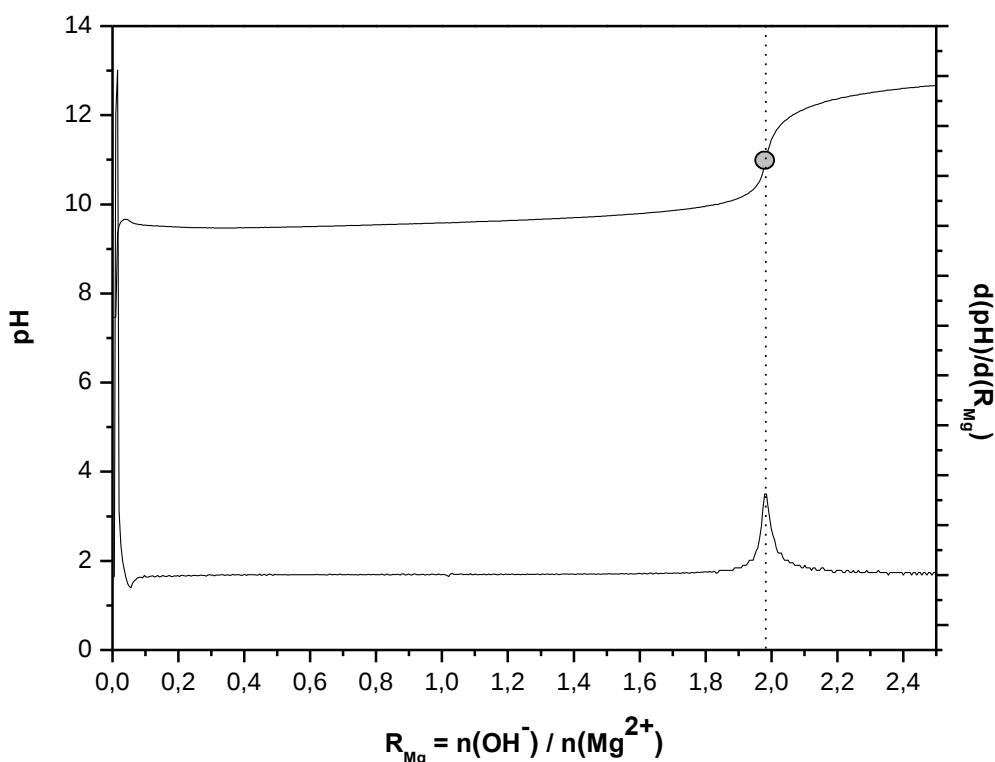
Par exemple, pour  $x_s = 0,25$ , et dans le cas des sels chlorurés, la formule s'écrit :  $[\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,08}(\text{OH})_{1,50}(\text{H}_2\text{O})_{0,16}][\text{Cl}_{0,24}]$ . En admettant que la quantité de chlore incorporée dans la phase HDL provienne exclusivement de la solution, nous devons alors soustraire celle incorporée dans la phase ferrique en  $E_1$  à celle en  $E_2$  soit  $Z_{\text{mat}}(\text{HDL}) = 0,37 - 0,16 = 0,21$ . Ce résultat est en bon accord avec la formule proposée.

A la vue du diagramme bilan-matière, la formation de la phase HDL apparaît comme une solution solide entre les phases  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1,79}][\text{Cl}_{0,21}]$  et  $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ . Etant donné que la précipitation des cations s'effectue de manière séquentielle, il est fort probable que les mécanismes de formation impliquent des phénomènes de surface.

### II.3. Etude de l'hydrolyse des cations $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

#### II.3.1. Hydrolyse du sel $\text{MgCl}_2$

#### Présentation des courbes de titration



**Figure II-16 : Courbe de titration de  $\text{MgCl}_2$  et la courbe dérivée correspondante.**

La courbe de titration du sel  $\text{MgCl}_2$  par  $\text{NaOH}$  est présentée **Figure II-16** ainsi que la courbe dérivée correspondante. De façon similaire aux courbes de titration précédentes, l'abscisse est convertie en  $R_{\text{Mg}} = n(\text{OH}^-) / n(\text{Mg}^{2+})$ . Le point équivalent se caractérise par  $R_{\text{Mg}} = 1,98$ , légèrement inférieur à la valeur attendue selon la formule  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Bien que l'énergie d'hydratation de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Mg}^{2+}) = -1922 \text{ KJ/mol}$ ) soit comparable à celle des métaux de transition, Nethravathi *et al.* ont montré que la forme  $\alpha\text{-Mg}(\text{OH})_2$  est instable en milieu aqueux et se transforme rapidement en  $\beta\text{-Mg}(\text{OH})_2$  [36]. Par conséquent, il est raisonnable de considérer  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### Analyse du solide de fin de précipitation

L'analyse du composé de fin de précipitation (**Figure II-17**) peut clairement être identifiée comme une phase brucitique [26, 27] dont les bandes distinctives sont à  $280 \text{ cm}^{-1}$  et  $445 \text{ cm}^{-1}$ . Nous retrouvons les trois modes actifs prévus par la théorie des groupes, dont les nombres d'onde sont comparables avec ceux reportés dans la littérature [25]. De plus, la finesse et la symétrie des bandes de vibrations témoignent d'une structure bien cristallisée et ordonnée.

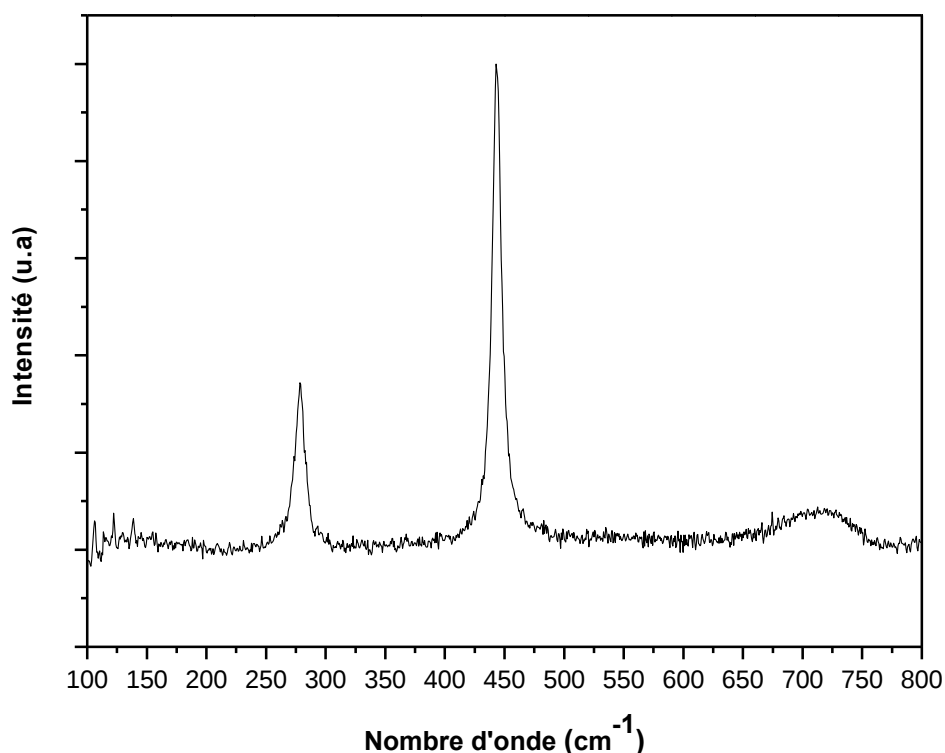


Figure II-17 : Spectre Raman du solide obtenu en fin de titration de  $\text{MgCl}_2$ .

### II.3.2. Hydrolyse du mélange des sels $\text{MgCl}_2$ et $\text{FeCl}_3$ .

#### II.3.2.1. *Suivi de l'hydrolyse des cations $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ avec $x_{\text{solution}} = 0,25$ .*

La **Figure II-18** présente la courbe de titration lors de l'hydrolyse du mélange  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ , avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$ . L'allure générale de la courbe est identique au mélange  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ . Le premier point équivalent,  $E_1$ , intervient au même taux d'alcanisation que pour le couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , soit  $R = 0,70$ . Ce point caractérisant la précipitation des cations trivalents, la nature de la phase ferrique devrait être identique. Le pH du plateau, situé entre  $R = 1$  et  $R = 2$ , est plus important que pour le couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , puisque la constante de solubilité des ions  $\text{Mg}^{2+}$  est bien supérieure à celle des cations  $\text{Ni}^{2+}$ . Enfin, le second point équivalent, intervient à un taux d'alcanisation également supérieur.

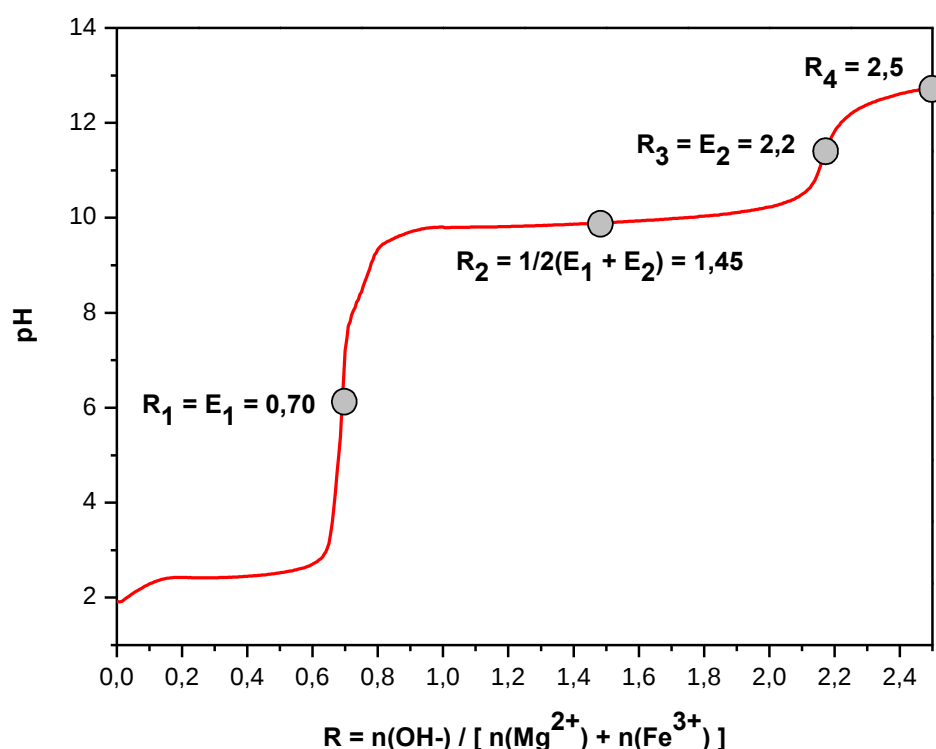


Figure II-18 : Courbe de titration pour le mélange  $\text{MgCl}_2$  -  $\text{FeCl}_3$  avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$ .

Afin de vérifier si la nature de la phase ferrique est identique, et d'identifier à partir de quel taux d'alcanisation, la formation de la phase HDL intervient, les expériences de titration ont été arrêtées aux mêmes points que pour le système  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Ces solides sont analysés par spectroscopie Raman (**Figure II-19**).

Comme attendu, le premier point équivalent se caractérise par la précipitation de la phase ferrique, défini comme une phase de type Akaganéite. Au milieu du plateau, un mélange biphasé est obtenu. Nous identifions aisément la phase  $\beta\text{-FeOOH}$ , et une bande supplémentaire vers  $526\text{ cm}^{-1}$ , assignée à une phase HDL. Le second point équivalent est caractérisé par la présence de trois phases. Nous reconnaissons les bandes relatives à la phase  $\beta\text{-FeOOH}$  et à la phase HDL, et une bande vers  $445\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode  $E_g$  de la phase Brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Enfin, à pH basique, ces trois mêmes phases sont identifiables. La fréquence de la bande  $E_g$  relative à la phase HDL n'évolue pas lors du taux d'alcanisation. Comme nous le verrons par la suite, une telle fréquence caractérise une phase HDL avec  $x_{\text{feuille}} = 0,20$ .

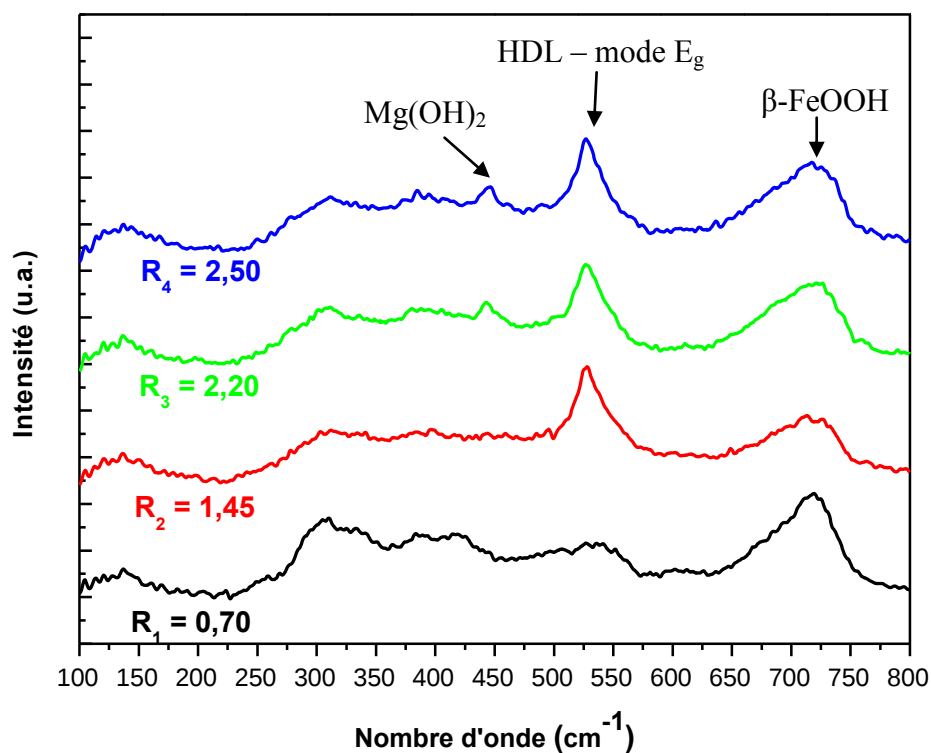


Figure II-19 : Spectres Raman des produits obtenus aux différents points de la courbe de titration.

### II.3.2.2. Influence de la fraction molaire de fer en solution, $x_{\text{solution}}$ .

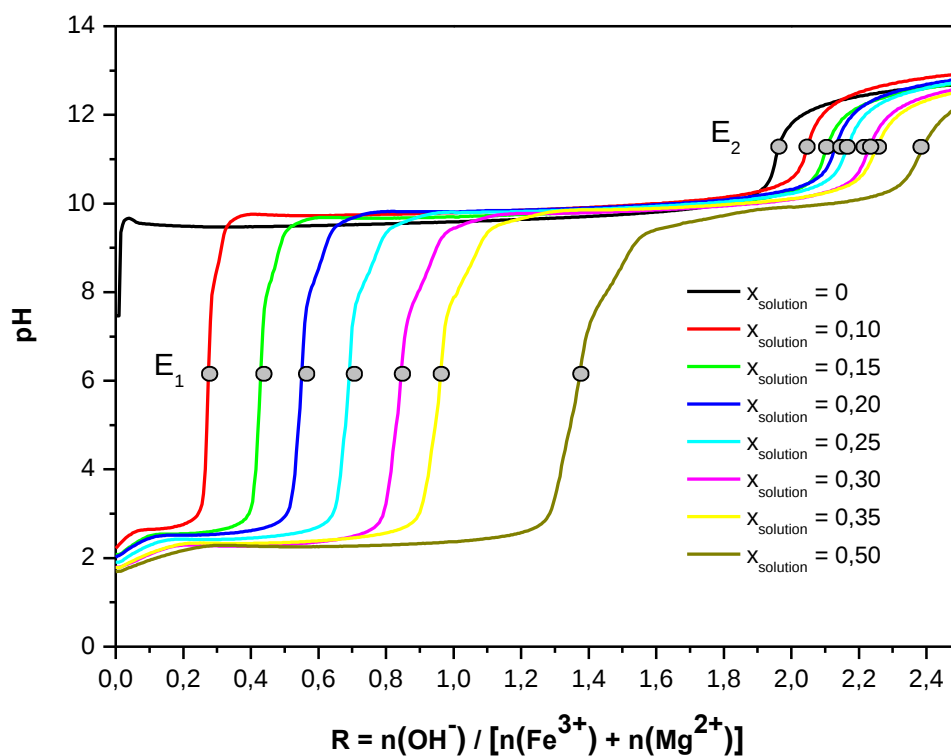


Figure II-20 : Courbes de titration des mélanges  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  pour différents  $x_{\text{solution}}$ .

## Chapitre II : Formation des HDL

Les courbes de titration lors de l'hydrolyse des mélanges  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de  $x_{\text{solution}}$  variable sont présentées sur la **Figure II-20**. Comme attendu, les courbes de titrations sont assez similaires à celles obtenues lors de la précipitation du mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Cependant, dans la région tampon séparant les points équivalents  $E_1$  et  $E_2$ , le plateau du mélange est situé à un pH supérieur à celui du cation seul en solution.

### Analyse du diagramme bilan-matière

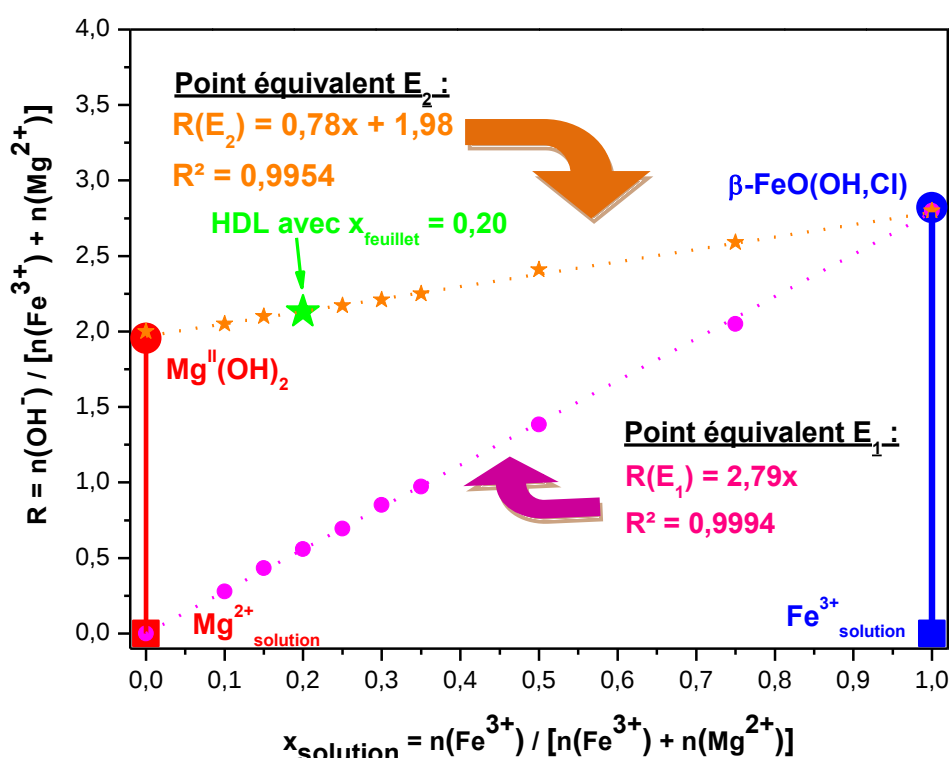


Figure II-21 : Diagramme bilan-matière pour le mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Les points équivalents  $E_1$  et  $E_2$  des courbes de titration des mélanges  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de fraction molaire en trivalent variable,  $x_{\text{solution}}$ , sont reportés sur le diagramme bilan-matière de la **Figure II-21**. Les points équivalents  $E_1$  sont situés sur une droite d'équation  $R(E_1) = 2,79x$ , dont la pente est comparable à ce que nous avons déterminé pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $R(E_1) = 2,80$ ). Cette correspondance implique que le solide précipité en ce point  $E_1$  est similaire, et par conséquent, appuie l'hypothèse que la présence de cation divalent en solution n'influence pas la formation du précipité ferrique. Les seconds points équivalents sont situés sur une droite affine, d'équation  $R(E_2) = 0,78x + 1,97$ . L'extrapolation de cette droite vers  $x_{\text{solution}} = 0$ , correspond à la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  déterminée précédemment, et l'extrapolation à  $x_{\text{solution}} = 1$  correspond à la phase  $\beta\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$  initialement précipitée. Par conséquent, la pente de

## Chapitre II : Formation des HDL

cette droite est inférieure à celle obtenue pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Au point  $E_2$ , le diagramme bilan-matière prévoit alors un mélange biphasé  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \beta\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH},\text{Cl}) >$ .

### Analyse du solide de fin de précipitation

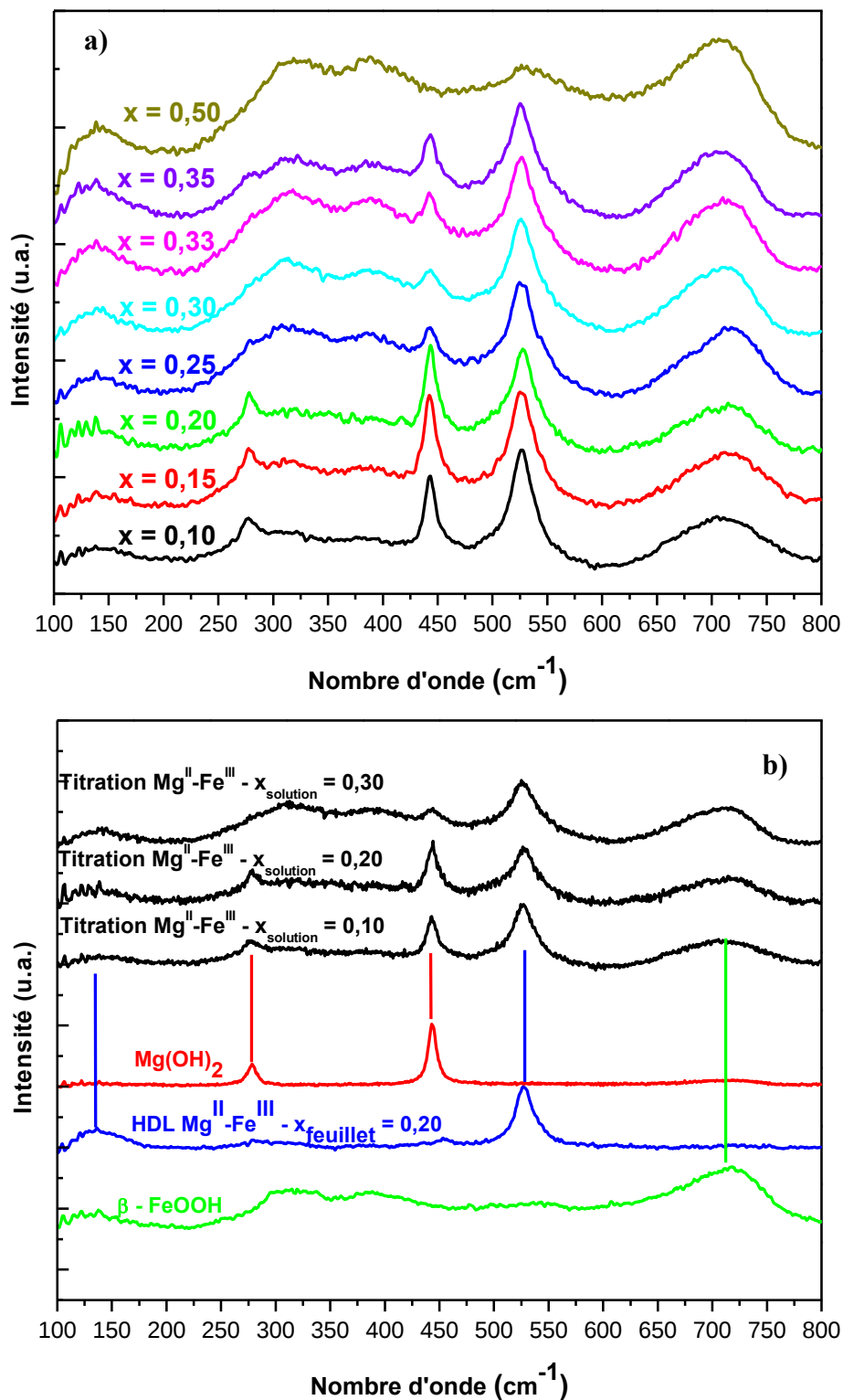


Figure II-22 : Spectres Raman des produits de fin de titration du mélange  $\text{Mg}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  : a) pour différentes valeurs de  $x_{\text{solution}}$  ; b) Spectres comparés avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\beta\text{-FeOOH}$

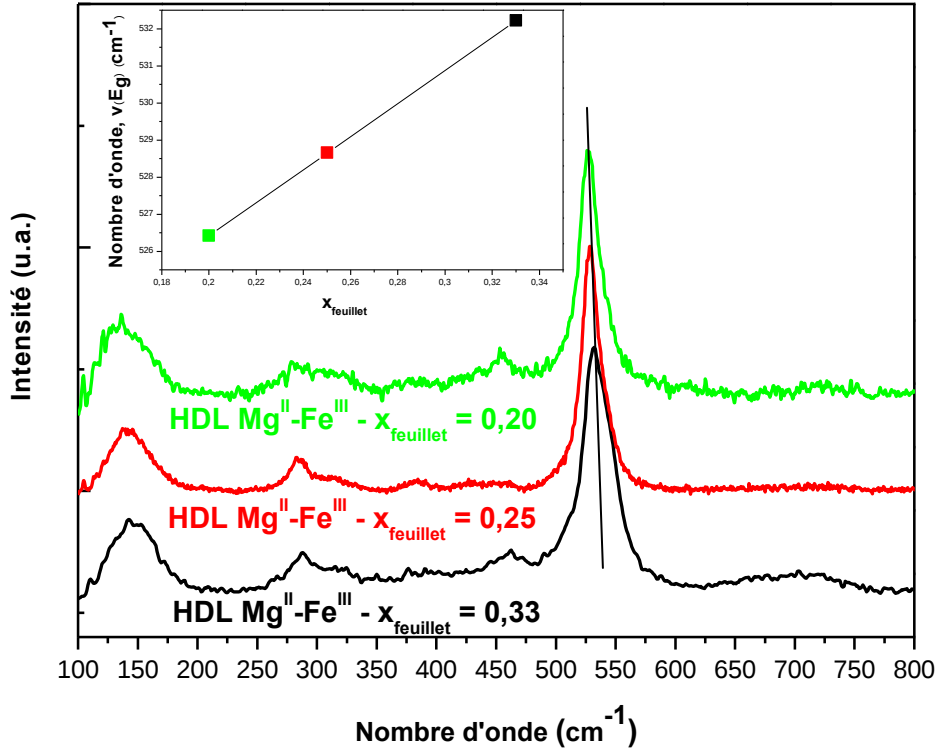


Figure II-23 : Evolution des bandes Raman du couple  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  pour différents  $x_{\text{feuillet}}$ .

Les spectres Raman des solides de fin de précipitation sont présentés **Figure II-22a**. La bande principale de la phase HDL est clairement identifiable à  $526 \text{ cm}^{-1}$  et est présente pour tous les échantillons analysés. La **Figure II-22b** permet d'identifier les différentes phases présentes dans le solide. Ainsi, les bandes à  $279$  et  $445 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et la bande à  $720 \text{ cm}^{-1}$  caractérise la phase  $\beta\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$ . Bien que le diagramme bilan-matière prévoie un mélange biphasé, trois phases sont identifiées en spectroscopie Raman. Ainsi, pour  $x_{\text{solution}} < 0,20$ , la phase prédominante est  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , tendance qui s'inverse pour  $x_{\text{solution}} > 0,20$ , où la phase majoritaire est la phase  $\beta\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$ . Une estimation de la quantité de fer incorporée ( $x_{\text{feuillet}}$ ) dans la structure HDL peut être fournie par la position de la bande  $E_g$  à  $526 \text{ cm}^{-1}$  de la phase HDL observée sur les spectres Raman. Nous avons reporté sur la **Figure II-23**, trois spectres Raman des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , incorporant différentes teneurs en fer. La position de la bande principale  $E_g$  est tracée en fonction de  $x_{\text{feuillet}}$  (encart sur la **Figure II-23**). Comme pour les phases  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , nous constatons une corrélation linéaire entre la position de la bande Raman  $E_g$ , et la fraction de fer dans le feuillet. Ainsi, nous pouvons estimer la quantité de fer incorporée dans les structures HDL lors des titrations. Nous constatons alors que la position de cette bande restant inchangée pour tout  $x_{\text{solution}}$ , une phase HDL unique est obtenue avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ .

### II.3.3. Discussion

Le diagramme bilan-matière du mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  présente de nombreuses similitudes avec celui du mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Le produit précipité au premier point équivalent est une phase de type  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ , signifiant que la précipitation de cette phase est indépendante de la nature du cation divalent présent en solution. Les seconds points équivalents sont situés sur un segment dont les extrémités sont l'hydroxyde de cation divalent (en  $x_{\text{solution}} = 0$ ) et l'oxyhydroxyde de cation trivalent (en  $x_{\text{solution}} = 1$ ). La différence majeure entre ces deux couples réside dans la nature des phases présentes en fin de titration. Dans le système  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , trois phases différentes ont été identifiées :  $< \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{HDL } x_{\text{feuille}} = 0,20 - \beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl}) >$  alors que le diagramme bilan-matière n'en prévoit que deux ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ ). L'évolution relative des phases  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$  en fonction de  $x_{\text{solution}}$  indique qu'une partie seulement de ces phases réagit pour former la phase HDL. Par conséquent, dans l'hypothèse d'un mécanisme de surface, la formation de la phase HDL serait dépendante de l'affinité du cation divalent pour la surface ferrique.

### II.4. Effet de la de la présence de carbonate et du mûrissement sur la formation des phases HDL.

L'anion carbonate est l'anion préférentiel des phases HDL. Ceci s'explique par la densité de charge et la symétrie de l'anion. Par conséquent, cet anion devrait jouer un rôle non négligeable sur la formation de la phase HDL. Dans un premier temps, l'effet du carbonate sur la formation de la phase HDL est étudié, et dans un second temps, son effet sur le mûrissement de la phase HDL est sondé

#### II.4.1. Hydrolyse des cations en milieu carbonaté

##### II.4.1.1. Protocole expérimental

Afin d'étudier l'influence du carbonate, les mélange de sels  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  sont titrés soit par la soude seule ( $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$ ), soit par une solution carbonatée ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1\text{M}$ ), ou soit par un mélange soude+carbonate ( $[\text{NaOH}] = 1\text{ M}$  et  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,25\text{ M}$ ). Les échantillons sont ensuite lavés et séchés avant les analyses.

Les courbes de titration selon ces trois méthodes d'hydrolyse pour les mélanges  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  avec  $x_{\text{solution}} = 0,25$  sont présentées **Figure II-24**. L'abscisse correspond

au volume de la solution titrante ajoutée puisque la présence d'une base faible ne permet plus d'utiliser le ratio molaire  $R$ . En effet, lorsque le pH de la solution est inférieur au premier pKa du carbonate ( $pK_a = 6.3$ ), chaque mole d'ion  $CO_3^{2-}$  ajoutée libère deux moles d'ions  $OH^-$ . La présence de carbonate augmente la concentration en  $OH^-$  en solution, et par conséquent, les points équivalents interviennent à des volumes ajoutés plus faibles. De même le pH de fin de titration est imposé par la présence de carbonate, tamponnant la solution autour de 9-10. Ainsi, dans le cas des mélanges  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$ , le magnésium ne précipite pas. Par opposition, le pH de fin de titration lorsqu'un mélange soude-carbonate est utilisé est imposé par l'excès de soude dans la solution. Le pH final atteint alors 13, ce qui est suffisant pour précipiter les cations  $Mg^{2+}$ . La constante de solubilité des ions  $Ni^{2+}$  étant plus petite que celle de  $Mg^{2+}$ , la précipitation du nickel s'effectue à un pH plus faible. Ainsi, la présence d'un second saut de pH, observée même dans le cas de l'utilisation d'une solution carbonate, caractérise la précipitation du cation divalent.

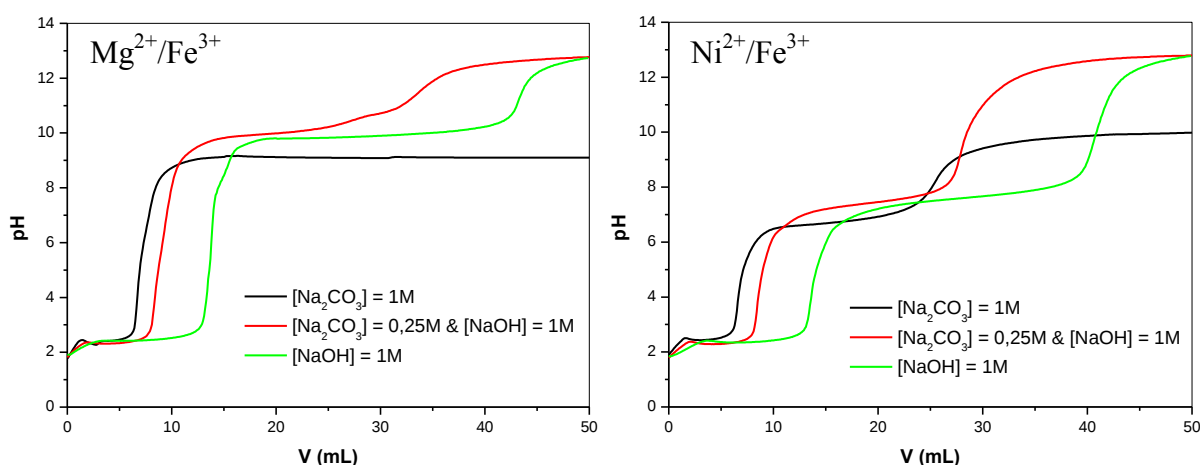


Figure II-24 : Courbe de titration des mélanges  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$  avec  $x_{solution} = 0,25$  pour trois solutions titrantes différentes.

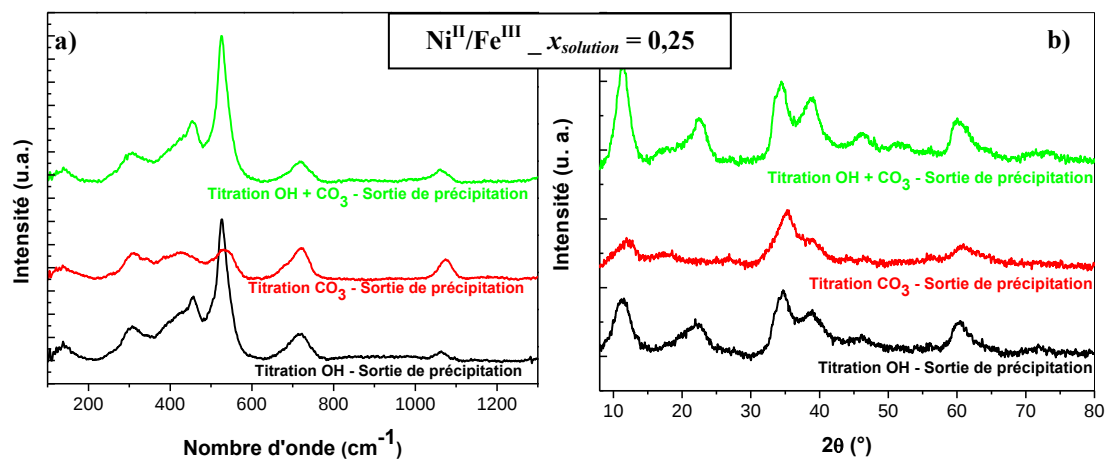
### II.4.1.2. Analyse en sortie de précipitation

Les analyses Raman et DRX pour les mélanges  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$ , selon les trois conditions de titration sont reportées **Figure II-25** et **Figure II-26**.

Considérons dans un premier temps, le mélange  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$ . Les titrations avec OH et OH- $CO_3$  se caractérisent par les mêmes profils spectraux (**Figure II-25a**). Nous observons la bande caractéristique de la phase HDL à  $526\text{ cm}^{-1}$ . Comme nous l'avons vu précédemment, ces phases HDL s'accompagnent d'une phase  $\beta\text{-FeOOH}$ . Ainsi, ces deux méthodes de

titration semblent donner le même type de composés finaux, comme le montre les diffractogrammes très ressemblants (**Figure II-25b**). Plus surprenant, la titration avec  $\text{CO}_3^{2-}$  comme base unique conduit à un précipité de nature différente. Une phase HDL très mal cristallisée semble être présente en large minorité par rapport à la phase  $\beta\text{-FeOOH}$ . Ce résultat révèle que la présence de carbonate seul semble inhiber la croissance de la phase HDL. Notons également que la nature de la base conditionne le pH de fin de titration. Lorsqu'une solution de carbonate est utilisée, le pH atteint 10,5 alors qu'en présence de soude, il atteint 12,8. La fréquence de la bande  $E_g$  ne dépend pas de la nature de la base utilisée, et par conséquent, toutes ces phases HDL devraient être caractérisées par le même  $x_{\text{feuille}}$ .

Des conclusions similaires sont obtenues dans le cas du couple  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Lors des titrations avec OH et OH- $\text{CO}_3$ , nous observons un mélange ternaire, composé d'une phase HDL, d'une phase de type  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et d'une phase  $\beta\text{-FeOOH}$  (**Figure II-26a**). Les proportions relatives de ces trois phases sont tout de même dépendantes de la présence de  $\text{CO}_3$ . Lors de la titration par OH, le diffractogramme présente majoritairement les raies de diffraction relatives à une phase brucitique, alors que la titration OH- $\text{CO}_3$ , aboutit à une phase HDL majoritaire (**Figure II-26b**). La titration avec  $\text{CO}_3^{2-}$  mène exclusivement à une phase  $\beta\text{-FeOOH}$  ce qui est cohérent avec l'absence du second point équivalent sur la courbe de titration (**Figure II-24**).



**Figure II-25 : Analyses des produits de fin de titration en fonction des différentes méthodes de titration pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.**

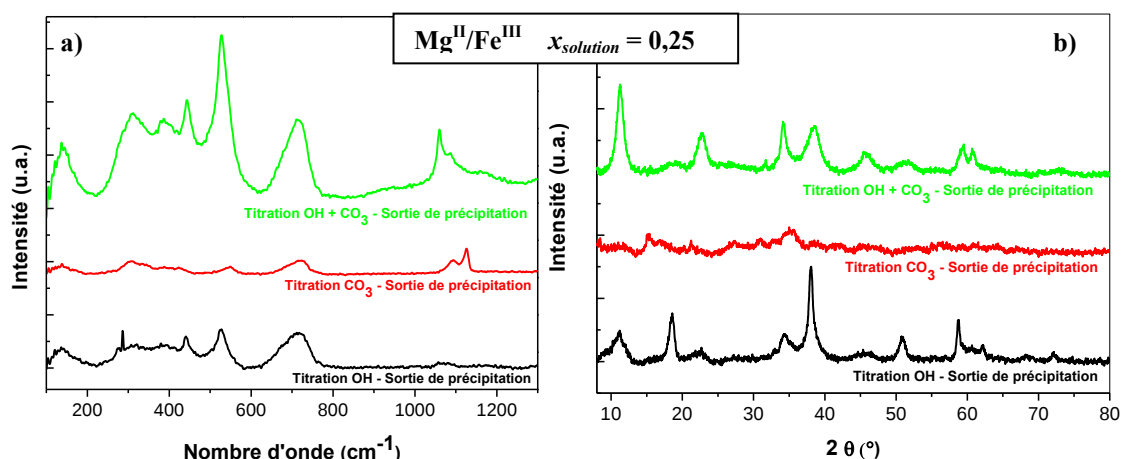


Figure II-26 : Analyses des produits de fin de titration en fonction des différentes méthodes de titration pour le mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.

## II.4.2. Influence du traitement post-titration

### II.4.2.1. Mûrissement à $T = 25^\circ\text{C}$ .

Le mûrissement à température ambiante induit une augmentation de la proportion de phase HDL, corrélée à la diminution des bandes propres à la phase ferrique (**Figure II-27**). Alors que la titration par  $\text{CO}_3^{2-}$  seul ne semblait aboutir à aucune signature vibrationnelle de la phase HDL en sortie de précipitation, le mûrissement conduit à l'apparition d'une bande à  $526\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du matériau lamellaire.

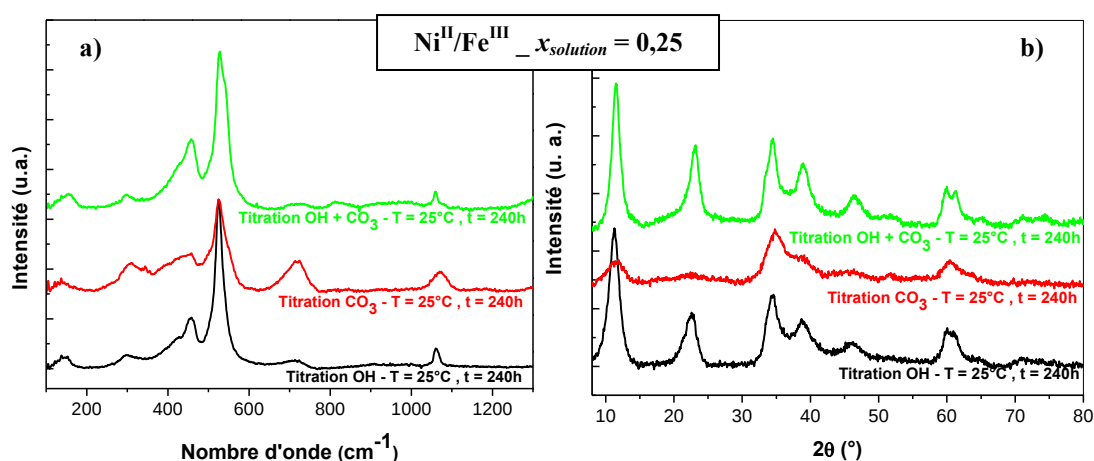
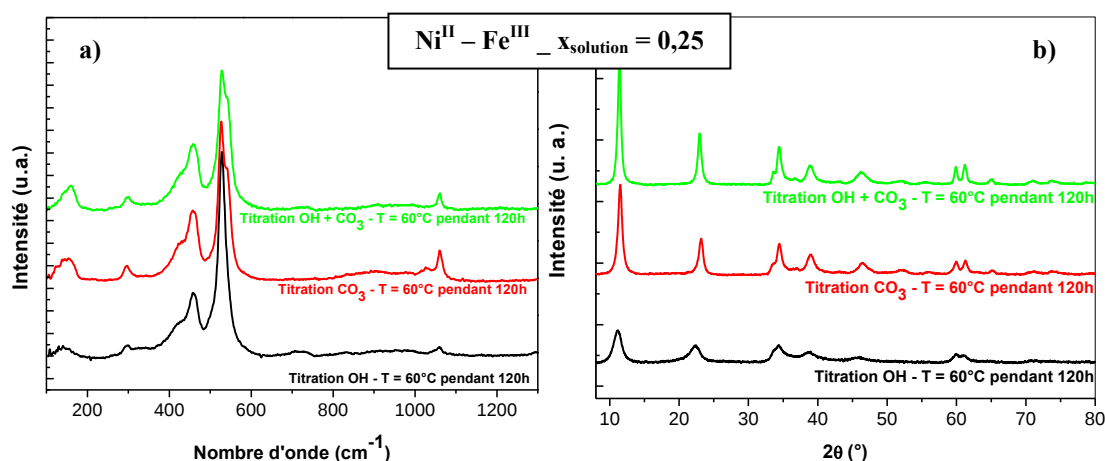


Figure II-27 : Analyses des produits après mûrissement à  $25^\circ\text{C}$  pendant 240 h en fonction des différentes méthodes de titration pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.

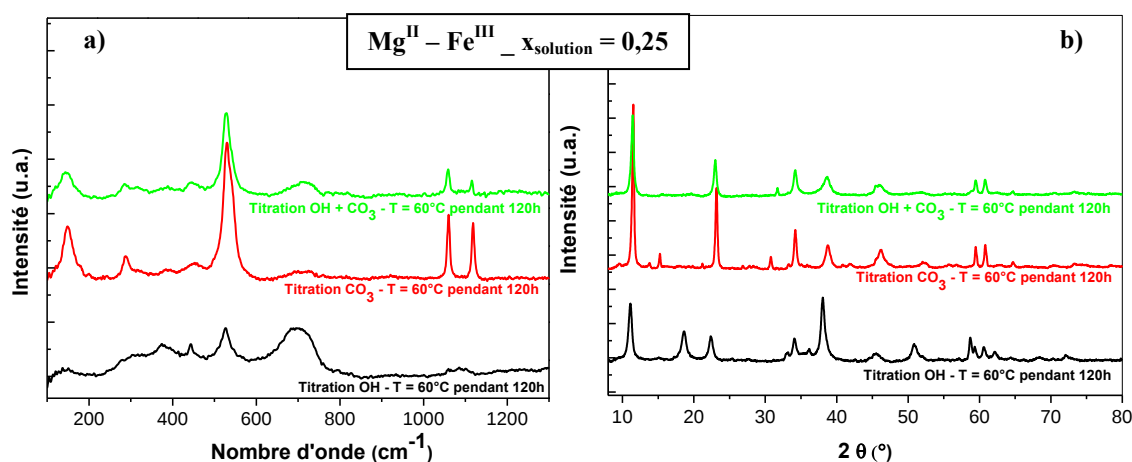
### II.4.2.2. Analyse après mûrissement à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le traitement post-titration des mélanges  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  induit la disparition des bandes relatives à  $\beta\text{-FeOOH}$ , pour les trois méthodes de titration (**Figure II-28a**). Ainsi, une phase HDL pure est obtenue. En se focalisant sur la bande  $E_g$  (bande la plus intense, hors épaulement) de la phase HDL, nous constatons un léger déplacement en fréquence, passant de  $525\text{ cm}^{-1}$  pour les matériaux obtenus en sortie de précipitation, à  $529\text{ cm}^{-1}$  pour ceux ayant subi un mûrissement à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Un tel déplacement implique un enrichissement en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le feuillet. Nous constatons également que la cristallinité du matériau final est fortement dépendante de la présence de carbonate (**Figure II-28b**). La meilleure cristallinité (raies de diffractions plus fines et symétriques) est obtenue lors du mélange  $\text{OH} + \text{CO}_3^{2-}$ , dans ces conditions hydrothermales. Il est également intéressant de constater que bien que la titration par  $\text{CO}_3$  ne forme pas de phase HDL en sortie de précipitation, le traitement hydrothermal conduit à un matériau de meilleure cristallinité, que la titration avec OH seule (pour laquelle, la formation de la phase HDL est immédiate).

Le mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  se caractérise par un système triphasé en sortie de précipitation. Le traitement post-titration conserve ce système triphasé avec quelques changements dans les proportions de ces phases (**Figure II-29a**). Dans le cas d'une titration OH, le mûrissement conduit quasiment au même spectre qu'en sortie de précipitation. La seule différence est que la phase HDL a gagné en cristallinité. Nous avons vu en **partie II.2.1.2** que le traitement hydrothermal d'une phase ferrique à pH 12,5 conduit majoritairement à une phase Goethite. Or, dans ce cas, nous constatons que la phase ferrique reste inchangée sous l'effet du mûrissement en température. Ce résultat laisse penser que la formation de la phase HDL inhibe la transformation de la phase ferrique. Lorsque des ions carbonates sont ajoutés en solution, nous observons une nette diminution de  $\beta\text{-FeOOH}$ . Cette diminution semble plus importante lorsque le mélange est titré avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seul. La bande initialement située vers  $526\text{ cm}^{-1}$  est déplacée à  $528$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ , pour les titrations OH- $\text{CO}_3$  et  $\text{CO}_3$ , respectivement. La dissolution de la phase  $\beta\text{-FeOOH}$  s'accompagne d'une augmentation de la quantité de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans la phase HDL. Nous pouvons également noter la présence de deux bandes à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$ . Alors que la première bande est assignée à la présence de carbonate dans la phase HDL, la seconde bande proviendrait vraisemblablement d'un sel carbonaté de type  $\text{MgCO}_3$  (et phases assimilées). Une telle phase serait à l'origine des raies de diffraction fines observées sur les diffractogrammes à  $2\theta = 15^{\circ}$  et  $30^{\circ}$  (**Figure II-29b**).



**Figure II-28 :** Analyses des produits après vieillissement à 60°C pendant 120h en fonction des différentes méthodes de titration pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.

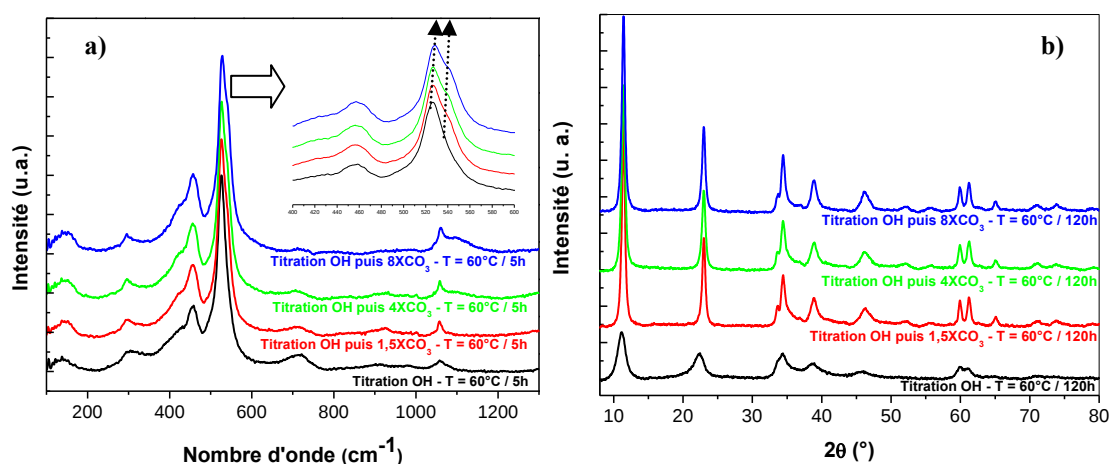


**Figure II-29 :** Analyses des produits après vieillissement à 60°C pendant 120h en fonction des différentes méthodes de titration pour le mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.

Ces résultats soulèvent de nouvelles questions : la croissance de la phase HDL serait-elle dépendante de la nature des germes formés ? En effet, la titration  $\text{CO}_3$  ne permet pas l'obtention d'une phase HDL dès la sortie de précipitation, alors que le mûrissement hydrothermal fournit une phase HDL très bien cristallisée, sans défaut d'empilement. Afin de vérifier si ces deux résultats sont liés, une titration OH a été réalisée. Avant le traitement post-titration, une quantité variable de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est ajoutée dans une partie de la solution. Cette quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est exprimée en fonction de la stœchiométrie de l'interfeuillet en considérant une phase HDL avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ .

La **Figure II-30a** présente des spectres Raman des différents échantillons recuits à 60°C pendant 5h. Nous constatons que la quantité de carbonate joue un rôle décisif sur la cinétique de consommation de la phase ferrique. En effet, plus cette quantité est élevée, plus

la bande relative à la phase  $\beta$ -FeOOH vers  $720\text{ cm}^{-1}$  diminue. Parallèlement, le feuillet s'enrichit alors progressivement en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , comme le témoigne le déplacement de la bande à  $525\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ . La **Figure II-30b** présente les diffractogrammes des échantillons recuits à  $60^\circ\text{C}$  pendant 120 h. Nous pouvons noter un déplacement des raies basales (003) et (006) entre la titration OH et la titration OH avec un ajout de carbonate. Le déplacement de cette bande est donc lié aux changements d'anion interfoliaire. La présence de carbonate joue un rôle structurant, et permet la formation d'un polytype unique, comme le témoigne les raies symétriques dans la région  $30^\circ < 2\theta < 50^\circ$ .



**Figure II-30 : Effet de la quantité de  $\text{CO}_3^{2-}$  sur la formation du matériau : a) Analyse Raman ; b) Analyse DRX.**

La présence du carbonate lors de la précipitation semble avoir un impact négatif sur la formation des phases HDL. Cependant, le traitement post-titration permet d'obtenir une phase HDL très bien cristallisée, et pure. Par conséquent, la formation de la phase HDL et le mûrissement semblent adopter deux mécanismes différents. Alors que les germes HDL sont formés selon une réaction topotactique, donnant une phase HDL avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,10$ , le mûrissement favorise un mécanisme de dissolution-reprécipitation, qui permet d'obtenir un matériau avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ .

### II.5. Hypothèse générale de mécanisme de formation des HDL

L'analyse des courbes de titration ainsi que les expériences complémentaires nous permettent de proposer un mécanisme général de formation de la phase HDL (**Figure II-32**).

### II.5.1. Etape 1 : Formation de l'oxyhydroxyde ferrique $\beta\text{-FeO(OH)}$ .

Etant donné le caractère plus acide des cations trivalents par rapport aux cations divalents, une hydrolyse séquentielle et une polycondensation des cations trivalents interviennent dès les premières gouttes de base ajoutées. Par conséquent, le pH du premier plateau est sensiblement identique pour les différents couples étudiés, et augmente lorsque la fraction molaire en cation trivalent en solution,  $x_{\text{solution}}$ , augmente.

Le premier point équivalent se caractérise par la précipitation des espèces ferriques solubles en solution. Quelle que soit la nature du mélange cationique, la position du premier point équivalent est identique et correspond à une phase de type  $\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$ . Ainsi, bien qu'une partie des cations divalents puisse être sorbée sur cette phase ferrique, la précipitation de  $\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$  intervient de façon découplée.

### II.5.2. Etape 2 : Condensation des cations sorbés et nucléation.

En considérant les courbes de titration, nous avons noté que le pH du second plateau est plus faible pour le couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (et  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , voir **Annexe B**) que pour le cation divalent seul alors que la tendance inverse est observée dans le cas du mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . La différence de quantité de matière de base ( $\Delta n(\text{OH}^-)$ ) consommée pendant la titration est présentée **Figure II-31**, où  $\Delta n(\text{OH}^-)$  correspond à la différence de la quantité de matière d'ions  $\text{OH}^-$  pour le mélange  $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  par rapport à la titration de  $\text{M}^{\text{II}}$  seul. Les courbes de titration en fonction du pH sont également présentées pour comparaison. Les courbes pour les métaux de transition  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (et  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) sont très semblables. A pH = 6-7, situé avant le plateau, la consommation d'ions  $\text{OH}^-$  en présence de l'oxyhydroxyde de fer atteint un maximum, puis diminue lorsque le plateau est atteint (pH 7-8). Cette consommation importante d'ions  $\text{OH}^-$  en présence de la phase ferrique pourrait provenir de phénomène d'adsorption, libérant alors des protons dans le milieu réactionnel. A pH acide, les espèces cationiques existent principalement sous leur forme complètement hydratée  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Dès le premier point équivalent, les ions  $\text{Ni}^{2+}$  situés dans la sphère d'interaction du solide ferrique peuvent réagir avec la surface hydroxylée de l'oxyhydroxyde ferrique, pour former des complexes cationiques hydroxylés du type  $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (libérant en solution un proton). A pH = 6-7, l'hydroxylation des complexes moléculaires continue jusqu'à l'apparition de complexe neutre  $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ , qui, par une réaction d'olation, formerait une structure de type  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$ . Comme cette phase présente une charge lamellaire, des ions chlorure sont sorbés sur la surface externe des particules de  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$  afin de restaurer la

neutralité du matériau. Le mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  s'écarte légèrement de ce schéma. La courbe présentée **Figure II-31** présente une première étape de consommation d'ions  $\text{OH}^-$  entre  $\text{pH}=7,5 - 9,25$ , puis une chute brutale de la courbe au voisinage du second plateau à  $\text{pH} = 9,5-10,5$ . Dans ce mélange, l'analyse des produits de fin de titration présentait la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , alors que la phase  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1,8}(\text{H}_2\text{O})_8]^{8+}$  n'était pas présente lors des titrations du mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Par conséquent, nous pouvons penser que cette baisse brutale de la consommation serait à l'origine de la présence de la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en fin de titration. Il est fort probable que les étapes jusqu'à la formation d'un cluster de type  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  soient similaires à celles proposées pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , puisqu'avant le plateau, les deux courbes de la **Figure II-31** sont comparables. L'affinité des ions  $\text{Mg}^{2+}$  comparée aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  est probablement moins bonne pour la surface ferrique. Notons que l'excès d'ions  $\text{OH}^-$  consommé lors du second saut de pH ( $\text{pH} = 10-12$ ) correspond à la différence entre l'excès d'ions  $\text{OH}^-$  à  $\text{pH}= 9-9,5$  et le défaut d'ions  $\text{OH}^-$  à  $\text{pH} = 9,5-10$ . Cette observation laisse penser que ces phénomènes interviennent de façon successive et possèdent une origine commune. De ce fait, l'hydroxylation et la formation du cluster s'effectue à la fois à la surface de l'oxyhydroxyde et également en solution. Le pH de nucléation hétérogène est généralement plus faible que celui de nucléation homogène. C'est pourquoi, l'augmentation de la consommation d'ions  $\text{OH}^-$  à  $\text{pH} 9,25$  pourrait être attribuée à la nucléation hétérogène, alors que la chute brutale de la consommation d'ions  $\text{OH}^-$  à  $\text{pH} = 9,75$  proviendrait de la nucléation homogène. Cette interprétation est cohérente avec les analyses Raman lors du suivi de titration. En effet, la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est observable qu'après le point  $\text{R}_3$ , alors qu'une phase HDL est détectée dès le point  $\text{R}_2$ . Cependant, la courbe étant négative, la consommation d' $\text{OH}^-$  serait plus importante lorsque le cation précipite seul, en l'absence de phase ferrique. Nous pouvons alors envisager qu'une partie des cations  $\text{Mg}^{2+}$  serait hydroxylée en surface de la phase ferrique, mais se condenserait et précipiterait en solution.

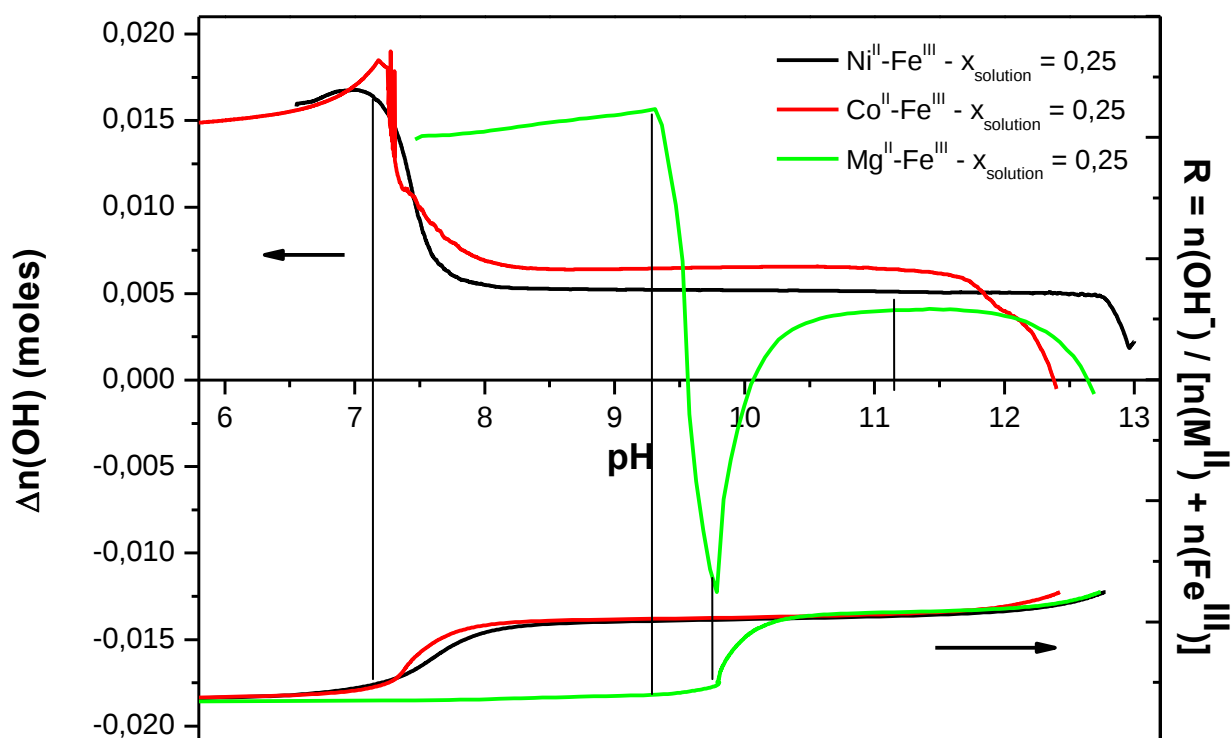


Figure II-31 : Courbes présentant l'évolution de  $\Delta n(\text{OH}^-)$  en fonction du pH.

### II.5.3. Etape 3 : Substitution cationique et formation de la phase HDL précurseur

La création de charges de surface négatives sur la surface ferrique lors de l'augmentation du pH favorise l'adsorption des clusters chargés  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$ . Ainsi, la surface ferrique est recouverte de nombreux points de nucléation. Dans cette structure, la charge positive étant localisée sur les atomes d'oxygène, il se produit un appauvrissement de la densité électronique au centre des octaèdres porteurs de ces groupements. La diffusion des atomes de fer au sein de la structure  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$  pourrait donc en être facilitée. La faible teneur en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de la phase HDL ainsi formée proviendrait de la multitude de points de nucléation présents sur la surface ferrique, ce qui limiterait la surface d'échange entre la phase ferrique et la phase lamellaire. De plus, le développement d'une charge supplémentaire induite par la présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le feuillet, conduit à un déplacement des ions chlorure de la solution (ou sorbés sur la surface de  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$ ), vers l'interface entre la phase HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et la phase ferrique  $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ . Le feuillet HDL s'écarte ainsi de la surface, qui devient de nouveau accessible pour la formation d'un second feuillet HDL.

De par la contribution d'une nucléation homogène, la surface ferrique n'est pas entièrement recouverte de clusters  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . De ce fait, les germes formés en surface ont la

## Chapitre II : Formation des HDL

possibilité de recouvrir une plus grande surface, par un phénomène de croissance latérale. Le rapport surface/volume des plaquettes HDL est généralement élevé, impliquant que la croissance des HDL s'effectue davantage selon la direction [100] en dépit de la direction [001]. L'augmentation de la taille latérale des cristallites étend également la surface d'échange entre la surface ferrique et la phase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  précurseur, d'où un enrichissement plus conséquent en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le feuillet.

Notons que dans le cas du mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , la charge du feuillet de la phase HDL varie de 0,16 à 0,30 (somme de la charge du précurseur  $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^{\delta+}$  et de la quantité de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  incorporé dans la structure) en fonction de  $x_{\text{solution}}$  alors qu'une charge de 0,20 semble se développer dans la phase HDL du mélange  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Les charges lamellaires des structures HDL sont alors relativement proches. L'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  peut s'effectuer sur la surface externe (orientée vers la solution) ou sur la surface interne (orientée vers la phase ferrique). La surface externe étant plus accessible pour la solution, l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  sur les sites externes y seraient alors favorisée. Le développement de charges supplémentaires induites par l'incorporation continue de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  forcerait le déplacement des ions chlorure des sites externes vers les sites internes. Il en résulte que le feuillet chargé s'écarterait de la surface ferrique tout en restant dans sa sphère d'influence, maintenu par les interactions électrostatiques, et limite ainsi la diffusion des ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de la surface ferrique vers la structure lamellaire.

Ces mécanismes diffèrent des mécanismes proposés lors de l'imprégnation de surface d'oxyde ou d'oxyhydroxyde, par des cations tels que le nickel, le cobalt ou le magnésium. Dans des études de sorption sur des surfaces  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , il a été montré qu'une phase HDL se formait même à pH neutre [37-40]. La formation de cette phase serait le produit de trois phénomènes : i) Adsorption des ions (par des complexes de sphère externe (interaction électrostatique) ou par des complexes de sphère interne (coordination de sites de surface)) ; ii) dissolution de l'alumine accélérée par la présence de cations ou d'anions sorbés (étape limitante) ; iii) coprécipitation des cations trivalents relargués avec les cations divalents en solution. L'analyse du produit final par des techniques spectroscopiques (EXAFS) montre que le ratio  $\text{M}^{\text{II}} : \text{Al}^{\text{III}}$  est systématiquement proche de 3 (les spectres de référence étant une phase HDL également de ratio 3). La détermination du ratio  $\text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{III}}$  est basée sur la distance Ni-O, qui est corrélée aux paramètres de maille  $a$  des phases HDL. Etant donné la faible variabilité de ce paramètre en fonction de ce ratio, et présence de phases multiples, cette valeur pourrait être bien différente. Dans des expériences similaires à pH 6-7, Scheinost *et al.* ont montré que si la surface réactive contient une charge permanente (comme cela est le cas dans la phase  $\beta$ -

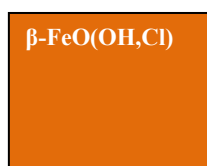
FeOOH), le produit initialement formé est une phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> alors qu'une phase HDL est obtenue sur les surfaces ne contenant pas de charge permanente [41]. Un mécanisme équivalent semble se dérouler lors de la titration. Alors que la sorption de cations à pH plus élevé mène à une recristallisation du matériau de surface, la présence d'une phase précurseur précipitée, empêche cette dissolution-reprécipitation [42].

### II.5.4. Etape 4a et b : Croissance et vieillissement de la phase HDL.

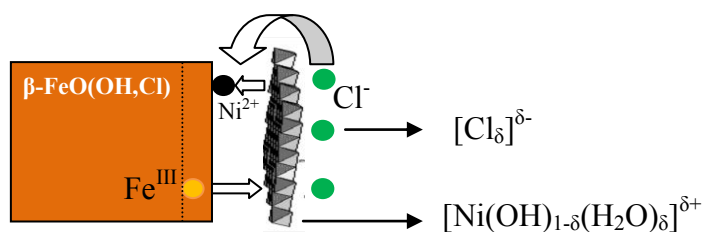
Les étapes précédemment décrites interviennent au début du plateau. Ce dernier se caractérise par la croissance de la phase HDL. L'apparition des raies de diffraction basales caractéristiques de la phase HDL en milieu de plateau ( $R = 1,35$ ) lors du suivi de titration du mélange Ni<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ( $x_{solution} = 0,25$ ), témoignent de ce phénomène de croissance. En effet, cette technique étant basée sur des phénomènes d'interférences entre plans, une certaine périodicité est nécessaire afin d'assurer la détection de ces plans. De plus, l'intensité de ces raies qui augmente avec le taux d'alcanisation, révèle que de plus en plus de couches sont formées. La croissance s'effectue vraisemblablement à partir de la surface ferrique, puisque la formation d'une phase HDL requiert une certaine proximité entre la phase ferrique et le cluster, afin d'assurer la diffusion des espèces.

L'obtention d'une phase HDL pure est conditionnée par le traitement post-synthèse. Le traitement hydrothermal d'une phase de type  $\beta$ -FeO(OH,Cl) conduit à sa transformation en goethite à pH fortement basique. Or, lors du traitement hydrothermal de la phase HDL fraîchement précipitée (donc à pH basique), nous n'avons observé qu'une seule phase HDL pure, dont la quantité de fer incorporée dans le feuillet a augmenté. Par conséquent, nous pouvons penser que la précipitation en surface de la phase ferrique, empêche sa transformation et favorise l'enrichissement de la phase HDL en Fe<sup>III</sup>.

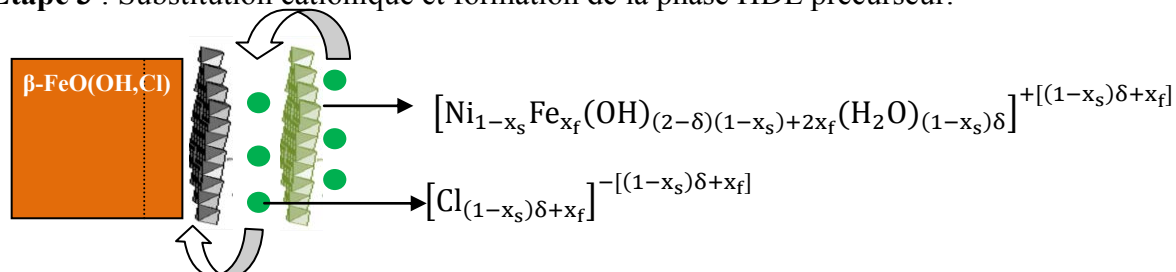
**Etape 1 :** Précipitation de  $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ .



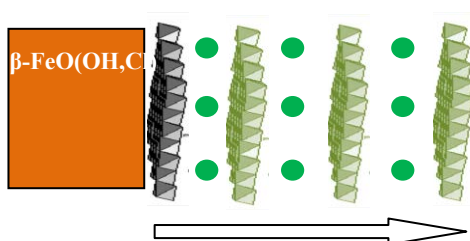
**Etape 2 :** Condensation des cations sorbés et nucléation



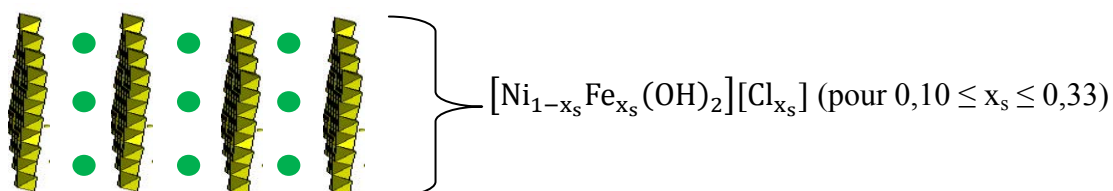
**Etape 3 :** Substitution cationique et formation de la phase HDL précurseur.



**Etape 4a :** Croissance de la phase HDL



**Etape 4b :** Mûrissement de la phase HDL



**Figure II-32 : Mécanisme de formation des phases HDL.**

### II.6. Références bibliographiques

1. Kuang, Y., et al., *Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures*. Materials, 2010. **3**(12): p. 5220-5235.
2. Adachi-Pagano, M., C. Forano, and J.-P. Besse, *Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction?control of size and morphology*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(8): p. 1988-1993.
3. Ogawa, M. and H. Kaiho, *Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles* Langmuir, 2002. **18**(11): p. 4240-4242.
4. Okamoto, K., N. Iyi, and T. Sasaki, *Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents*. Applied Clay Science, 2007. **37**(1-2): p. 23-31.
5. Xu, Z.P., et al., *Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(1): p. 36-37.
6. Zhao, Y., et al., *Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps* Chemistry of Materials, 2002. **14**(10): p. 4289-4291.
7. Fogg, A.M., et al., *A novel family of layered double hydroxides-[MAl<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Cu, Zn)*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(15): p. 2369-2371.
8. Boclair, J.W. and P.S. Braterman, *Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts* Chemistry of Materials 1999. **11**(2): p. 298-302.
9. Seron, A. and F. Delorme, *Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5-6): p. 1088-1090.
10. Eliseev, A.A., et al., *A Study of Crystallization of Mg-Al Double Hydroxides*. Doklady Chemistry, 2002. **387**(4): p. 339-343.
11. Defontaine, G., et al., *Synthesis of NiGa Layered Double Hydroxides. A Combined EXAFS, SAXS, and TEM Study. 2. Hydrolysis of a Ni<sup>2+</sup>/Ga<sup>3+</sup> Solution*. Langmuir, 2004. **20**(22): p. 9834-9843.
12. Aissa, R., et al., *Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5-6): p. 1016-1019.
13. Ruby, C., et al., *Green rusts synthesis by coprecipitation of Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> ions and mass balance diagram*. Comptes Rendus - Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 420-432.
14. Ruby, C., et al., *Aluminium substitution in iron(II-III)-layered double hydroxides: Formation and cationic order*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(9): p. 2285-2291.
15. Radha, A. and P. Kamath, *Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs)*. Bulletin of Materials Science, 2003. **26**(7): p. 661-666.
16. Rajamathi, M. and P. Vishnu Kamath, *Ageing behaviour of unary hydroxides in trivalent metal salt solutions: Formation of layered double hydroxide (LDH)-like phases*. Bulletin of Materials Science, 2000. **23**(5): p. 355-359.
17. Taylor, R.M., *The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis*. Clay Minerals, 1984. **19**: p. 591-603.

18. Roussel, H., et al., *Study of the formation of the layered double hydroxide [Zn-Cr-Cl]*. Chemistry of Materials, 2001. **13**: p. 329-337.
19. Roussel, H., et al., *Cationic Order and Structure of [Zn-Cr-Cl] and [Cu-Cr-Cl] Layered Double Hydroxides: A XRD and EXAFS Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(25): p. 5915-5923.
20. Grégoire, B., C. Ruby, and C. Carteret, *Structural Cohesion of MII-MIII Layered Double Hydroxides Crystals: Electrostatic Forces and Cationic Polarizing Power*. Crystal Growth & Design, 2012.
21. Carteret, C., B. Grégoire, and C. Ruby, *Tunable composition of NiII-AlIII and NiII-FeIII layered hydroxides within a wide range of layer charge*. Solid State Sciences, 2011. **13**(1): p. 146-150.
22. Kamath, P.V., G.H. Annal Therese, and J. Gopalakrishnan, *On the Existence of Hydrotalcite-Like Phases in the Absence of Trivalent Cations*. Journal of Solid State Chemistry, 1997. **128**(1): p. 38-41.
23. Defontaine, G., et al., *Synthesis of NiGa Layered Double Hydroxides. A Combined Extended X-ray Absorption Fine Structure, Small-Angle X-ray Scattering, and Transmission Electron Microscopy Study. 1. Hydrolysis in the Pure Ni<sup>2+</sup> System*. Langmuir, 2003. **19**(25): p. 10588-10600.
24. Soler-Illia, G.J.d.A.A., et al., *Synthesis of Nickel Hydroxide by Homogeneous Alkalinization. Precipitation Mechanism*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(11): p. 3140-3146.
25. Lutz, H.D., H. Möller, and M. Schmidt, *Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides M(OH)<sub>2</sub> (M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) -- IR and Raman spectra, neutron diffraction of Fe(OH)<sub>2</sub>*. Journal of molecular Structure, 1994. **328**: p. 121-132.
26. Baranek, P., et al., *Structural and vibrational properties of solid Mg(OH)<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> - Performances of various hamiltonians*. Chemical Physics Letters, 2001. **340**(3-4): p. 362-369.
27. Kazimirov, V.Y., et al., *Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides*. Solid State Ionics, 2010. **In Press, Corrected Proof**.
28. Das, S. and M.J. Hendry, *Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes*. Chemical Geology, 2011. **290**(3-4): p. 101-108.
29. Schwertmann, U. and E. Murad, *Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite*. Clays & Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 277-284.
30. Montes-Hernandez, G., et al., *Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C)*. Crystal Growth & Design, 2011. **11**(6): p. 2264-2272.
31. Hernandez-Moreno, M.J., et al., *IR characteristics of hydrotalcite-like compounds*. Physics and Chemistry of Minerals, 1985. **12**(1): p. 34-38.
32. Kagunya, W., et al., *Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives*. Chemical Physics, 1998. **236**(1-3): p. 225-234.
33. Ramesh, T.N., P.V. Kamath, and C. Shivakumara, *Classification of stacking faults and their stepwise elimination during the disorder → order transformation of nickel hydroxide*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2006. **62**(4): p. 530-536.
34. Bookin, A.S. and V.A. Drits, *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features*. Clays & Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 551-557.
35. Radha, A.V. and C.K. Shivakumara, P.V., *DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs)*. Clays and Clay Minerals, 2005. **53**(5): p. 520-527.

36. Nethravathi, C., et al., *Synthesis and anion-exchange reactions of a new anionic clay,  $\alpha$ -magnesium hydroxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **354**(2): p. 793-797.
37. Elzinga, E.J., *Formation of Layered Fe(II)–Al(III)-Hydroxides during Reaction of Fe(II) with Aluminum Oxide*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(9): p. 4894-4901.
38. Scheidegger, A.M., G.M. Lamble, and D.L. Sparks, *Spectroscopic Evidence for the Formation of Mixed-Cation Hydroxide Phases upon Metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **186**(1): p. 118-128.
39. d'Espinose de la Caillerie, J.-B., M. Kermarec, and O. Clause, *Impregnation of gamma-Alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH : Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**: p. 11471-11481.
40. Paulhiac, J.L. and O. Clause, *Surface coprecipitation of Co(II), Ni(II) or Zn(II) with Al(III) ions during impregnation of gamma-Alumina at neutral pH*. J. Am. Chem. Soc., 1993. **115**: p. 11602-11603.
41. Scheinost, A.C. and D.L. Sparks, *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, 2000. **223**(2): p. 167-178.
42. Ford, R.G., K.M. Kemner, and P.M. Bertsch, *Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(1): p. 39-48.

## Chapitre III :

---

# Relation Synthèse- Structure dans les phases HDL

### Sommaire

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.1. Introduction.....                                                                                       | 105 |
| III.2. Matériel et méthode .....                                                                               | 106 |
| III.2.1. Coprécipitation à forte sursaturation.....                                                            | 106 |
| III.2.2. Coprécipitation à faible sursaturation .....                                                          | 107 |
| III.2.3. Traitement post-synthèse .....                                                                        | 107 |
| III.3. Influence de la méthode de synthèse .....                                                               | 107 |
| III.3.1. Sur la morphologie.....                                                                               | 108 |
| III.3.2. Sur la structure .....                                                                                | 111 |
| III.4. Influence de la nature des cations du feuillet.....                                                     | 119 |
| III.4.1. Sur la morphologie.....                                                                               | 119 |
| III.4.2. Sur la flexibilité de composition.....                                                                | 120 |
| III.5. Influence de la charge du feuillet sur la structure du matériau.....                                    | 127 |
| III.5.1. Stabilité des phases HDL en fonction de $x_{\text{feuillet}}$ .....                                   | 127 |
| III.5.2. Effet de la charge sur la morphologie .....                                                           | 129 |
| III.5.3. Effet de la charge sur la structuration du feuillet.....                                              | 131 |
| III.6. Discussion sur la relation entre la nature cationique du feuillet et sa flexibilité de composition..... | 132 |
| III.6.1. Modèle électrostatique .....                                                                          | 133 |
| III.6.2. Modèle du pouvoir polarisant .....                                                                    | 139 |
| III.7. Conclusions .....                                                                                       | 143 |
| III.8. Références bibliographiques.....                                                                        | 144 |

### III.1. Introduction

Les paramètres importants déterminant les applications des phases HDL sont leur cristallinité et leurs propriétés texturales. Ces propriétés structurales et texturales sont influencées par de nombreux paramètres, tels que la nature des cations divalents et trivalents, leurs stœchiométries, la nature de l'anion interfoliaire, le pH de réaction, la concentration des solutions de sels métalliques, la température et le temps de mûrissement post synthèse etc [1, 2]. De nombreuses études sur les propriétés physico-chimiques, les applications, et la stabilité thermique des phases HDL sont publiées [3-7], mais rares sont les travaux concernant le contrôle des propriétés structurales et morphologique en fonction de la méthode de synthèse [8-10]. A titre d'exemple, Britto *et al.* et Radha *et al.* ont montré que la stabilité thermodynamique des phases HDL serait corrélée à la présence de défauts d'empilement [11, 12].

Ces matériaux lamellaires sont flexibles en termes de composition puisque la nature cationique et la stœchiométrie du feuillet sont variables. Une forte densité de charge dans le feuillet induit de fortes interactions attractives entre le feuillet et les espèces interfoliaires, et par conséquent, la place disponible dans l'interfeuillet est très faible. De telles caractéristiques sont hautement défavorables pour la chimie d'intercalation, ou pour des propriétés d'exfoliation. En effet, contrairement à d'autres matériaux lamellaires tels que les smectites ou les chalcogénures ( $MS_2$ ), ces phases HDL sont difficilement exfoliables [13-15]. Ainsi, la possibilité de moduler la charge du feuillet s'avère être un objectif important dans l'élaboration de nouvelles stratégies de synthèse. La nature cationique du feuillet est tout autant un paramètre important de la chimie des HDL. Par exemple, des cations électro actifs peuvent s'avérer intéressants dans des réactions d'oxydoréduction à l'interface solide-liquide [16-18]. Ces matériaux sont également des précurseurs d'oxyde mixte (MMO) et l'activité catalytique de ces MMO dépend de la nature cationique [19-23]. Bien que la flexibilité de composition de ces matériaux semble très étendue, la nature des cations du feuillet et son domaine de stœchiométrie sont fortement interdépendants.

Une étude systématique est menée afin de mieux cerner l'influence des méthodes de synthèse (méthodes de coprécipitation) sur les propriétés structurales et texturales des phases HDL, en faisant varier d'une part la nature des cations divalents et trivalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  et  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ ), et d'autre part leur proportion relative dans le feuillet. Cette investigation permet de mettre en évidence les paramètres clés gouvernant la flexibilité de ces matériaux.

## III.2. Matériel et méthode

Afin de s'assurer de la précipitation des cations, et donc de contrôler la charge du feuillet, il est nécessaire d'effectuer les synthèses en condition de sursaturation. Le contrôle du pH y devient un paramètre clé. Les synthèses doivent s'effectuer à un pH supérieur ou égal à celui de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [24]. Comme le montre le **Tableau III-1**, les cations divalents sont davantage solubles du fait de leur densité de charge plus faible.

**Tableau III-1 : Constante de solubilité (K<sub>s</sub>) à T = 25°C pour différents cations.**

| Cations          | Produit de solubilité - K <sub>s</sub> |
|------------------|----------------------------------------|
| Mg <sup>2+</sup> | 1,5 x 10 <sup>-11</sup>                |
| Ni <sup>2+</sup> | 2,8 x 10 <sup>-16</sup>                |
| Co <sup>2+</sup> | 2,5 x 10 <sup>-16</sup>                |
| Al <sup>3+</sup> | 1,9 x 10 <sup>-33</sup>                |
| Fe <sup>3+</sup> | 6,3 x 10 <sup>-38</sup>                |

Pour les deux méthodes de coprécipitation retenues, nous nous sommes placés en excès d'anion carbonate, à la fois pour garantir un pH suffisamment basique pour précipiter tous les cations, et aussi pour garantir un excès suffisant d'anion. De plus, comme nous l'avons montré dans le **Chapitre II**, les carbonates jouent un rôle structurant sur la formation de la phase HDL. Des informations plus détaillées (schéma du montage, nature et pureté des produits utilisés etc...) sur ces méthodes de synthèses sont présentées dans l'**Annexe C**.

### III.2.1. Coprécipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout à une solution de 50 mL de sels métallique M<sup>II</sup> et M<sup>III</sup> ([M<sup>II</sup>]+[M<sup>III</sup>] = 0,4 M), de fraction molaire en fer dans la gamme 0,09 < x<sub>solution</sub> < 0,33, d'une solution anionique de carbonate ([Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 1 M) pour la synthèse des HDL à base de Co<sup>II</sup>, ou Ni<sup>II</sup> ou d'un mélange soude carbonate ([NaOH] = 1 M et [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 0,25 M) pour les HDL à base de Mg<sup>II</sup>. Etant donné la solubilité plus élevée de l'hydroxyde de magnésium (**Tableau III-1**), un mélange soude/carbonate s'avère nécessaire pour précipiter les solutions cationiques de magnésium (**Chapitre II**). L'ajout de la solution basique peut s'effectuer de façon immédiate (nous la dénommerons « CD » pour « coprécipitation directe ») ou au moyen d'une pompe péristaltique débitant à 0,3 mL/min (nommé « DL » pour « Débit lent »).

### III.2.2. Coprécipitation à faible sursaturation

La coprécipitation à faible sursaturation est réalisée en ajoutant lentement une solution de sels métalliques de 0,4 M de  $x_{solution}$  souhaité dans une solution anionique de carbonate à 0,25 M. Le pH y est maintenu constant à 9 pour les HDL à base de  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  et 11 pour les HDL à base de  $Mg^{II}$ . Cette méthode sera désignée dans la suite du manuscrit « pH stat ».

### III.2.3. Traitement post-synthèse

Après précipitation, la suspension est laissée sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Les produits sont ensuite lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à l'air.

## III.3. Influence de la méthode de synthèse

Cette partie vise à comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés physicochimiques des phases HDL. Nous allons donc nous intéresser dans un premier temps à l'influence de la méthode de synthèse sur la morphologie des cristallites et sur les propriétés structurales (cristallinité, défaut d'empilement etc.) des HDL. L'effet du traitement hydrothermal post-synthèse sera également présenté. La charge nette du matériau étant un paramètre clé, nous nous intéresserons aussi à la relation entre la méthode de coprécipitation et la gamme de composition des HDL.

Bien qu'aisée à mettre en place, la méthode de synthèse d'un HDL gouverne ses propriétés physicochimiques. Ainsi, les trois méthodes de coprécipitation sélectionnées sont intéressantes dans le sens où les mécanismes de formation sont différents. Nous pouvons distinguer les méthodes « DL » et « CD » pour lesquelles la différence réside dans la vitesse d'ajout de la solution basique dans la solution cationique. Ainsi, dans le premier cas, la réaction s'apparente à une titration des cations divalents et trivalents. Ce dernier étant plus petit et plus acide, il précipite dès les premières gouttes de solution anionique versées avant la précipitation du cation divalent et de la formation de l'HDL[25, 26]. Dans le second cas, les deux cations précipitent simultanément. Par conséquent, l'obtention d'une phase HDL pure par la méthode « DL » n'est possible que pour certains couples de cations ( $Ni^{II}$ - $Fe^{III}$  et  $Ni^{II}$ - $Al^{III}$ ), et à condition d'effectuer un traitement hydrothermal post-synthèse. Il faut noter que le pH de la solution évolue continuellement durant toute la synthèse, favorisant la présence de

phases non-HDL. La méthode « pHstat » est donc intéressante de ce point de vue puisque le pH de la solution est maintenu constant durant tout le temps de synthèse.

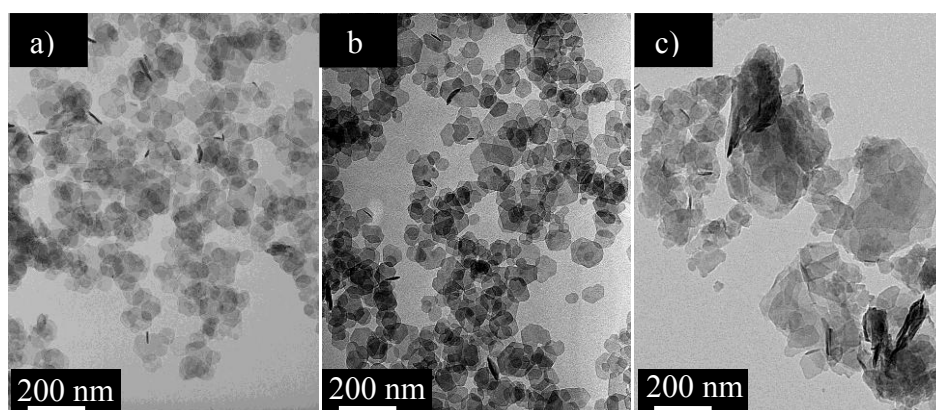
### III.3.1. Sur la morphologie

Bien que la morphologie des phases HDL soit dépendante de la nature cationique du feuillet (Section III.4.1), l'effet de la méthode de synthèse ainsi que du traitement hydrothermal est commun à tous les cations testés. Ainsi, pour illustrer l'influence de la méthode de synthèse et des traitements hydrothermaux, nous nous sommes intéressés au couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , pour lequel la forme des cristallites est la plus régulière et les changements les plus remarquables.

Les micrographies des phases HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , synthétisée par les trois méthodes de synthèses citées auparavant sont présentées **Figure III-1**. Comme démontré dans le **Chapitre II**, un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 20 h fut indispensable à l'obtention de la phase avec la méthode « DL ».

La morphologie des particules est très semblable pour les deux méthodes par coprécipitation à forte sursaturation. La nature hexagonale des cristallites est clairement apparente, et la distribution de taille est homogène autour de 200 nm. Ainsi, bien que les deux méthodes de synthèse reposent sur des mécanismes différents, leurs morphologies sont identiques, ce qui signifie que la vitesse d'ajout des réactifs ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie ou la distribution en taille. La méthode « pHstat » aboutit à des cristallites de formes mal définies, et de tailles très différentes, variant de quelques nanomètres à plus de 400 nm.

Lors de la coprécipitation à forte sursaturation, la formation de la phase HDL intervient en d'ajout de la solution basique. Elle est alors immédiate pour la méthode « CD », et intervient lors d'un pH suffisamment basique pour la méthode « DL », c'est-à-dire, quand le cation divalent précipite. Ainsi, de nombreux germes de tailles identiques sont formés, et la croissance cristalline garde cette homogénéité. Dans le cas de la coprécipitation à pH constant, les premiers germes des HDL interviennent dès la première goutte de solution cationique versée. Ces premiers germes ont alors le temps de croître, tandis que de nouveaux germes se forment au fur et à mesure de l'écoulement de la solution cationique. Cela implique que les germes HDL formés initialement ont un temps de résidence plus long, propice à la croissance, que ceux formés en fin de réaction.



**Figure III-1: Micrographie MET des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , préparés selon les trois méthodes de précipitation, suivi d'un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 20 h :**

**a) Méthode "CD" ; b) Méthode "DL" : c) Méthode "pHstat"**

La **Figure III-2** présente des micrographies MET pour des échantillons synthétisés par la méthode « CD » suivi de différents traitements hydrothermaux. Cette méthode favorise la germination, qui donne des cristallites de taille homogène. En sortie de précipitation, les cristallites ont une taille de l'ordre du nanomètre, et un traitement à 100°C pendant 20h favorise la croissance avec des tailles de cristallites homogène à 200 nm. Lorsque ce traitement est effectué sur une durée plus longue, pendant 120h à 100°C, la taille des cristallites n'évoluent plus mais nous pouvons remarquer la disparition de la forme hexagonale au profit d'une forme plus arrondie. L'augmentation de la température de mûrissement conduit à la formation de cristallites de tailles supérieures, entre 300 nm et 400 nm. Leur morphologie est similaire à celle obtenue en augmentant le temps de mûrissement en température, avec des cristallites dont les angles sont arrondis.

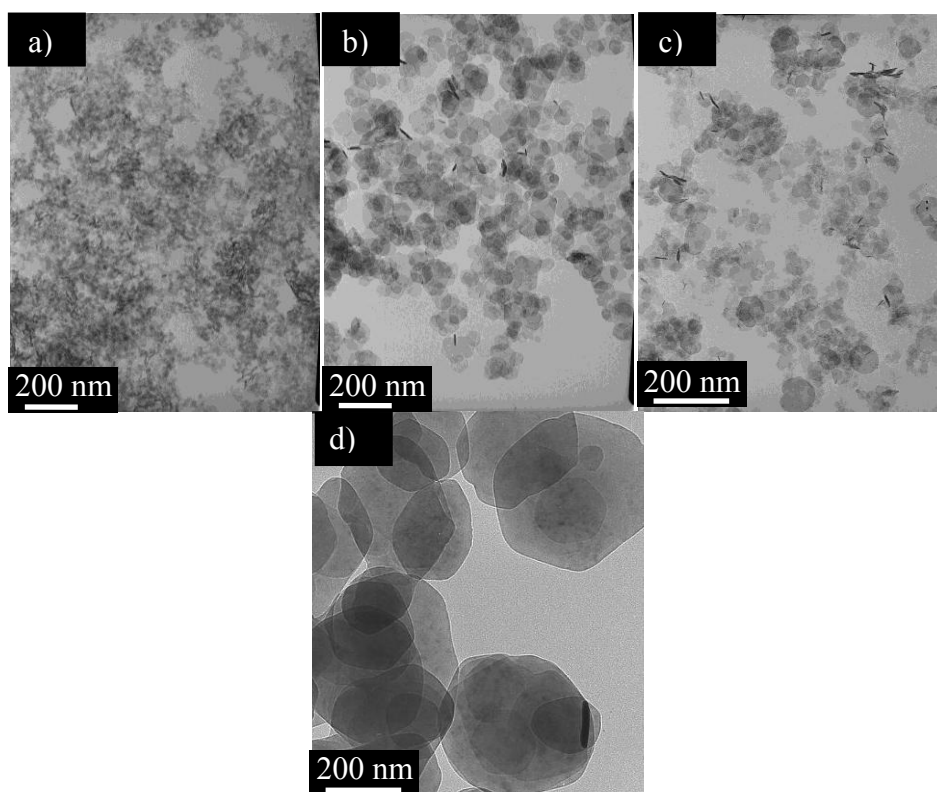


Figure III-2 : Micrographies (MET) des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , préparés par la méthode "CD" suivi d'un traitement :

a) 20 h à 20 °C ; b) en autoclave 20 h à 100 °C ; c) en autoclave 120 h à 100 °C ; d) en autoclave 20 h à 200 °C

Un cas extrême concerne les HDL à base de cobalt. En effet, lorsque le matériau est synthétisé par la méthode « CD », le traitement hydrothermal conduit à une démixtion du matériau, avec apparition d'une phase spinelle. Dans le cas de la méthode « pHstat », le matériau peut subir un traitement post-synthèse. La **Figure III-3** présente des micrographies de ces HDL. Nous pouvons remarquer que la méthode « CD » aboutit à des particules hétérogènes en taille, variant de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres, avec des formes hexagonales, légèrement arrondies. La méthode « pHstat » conduit à une plus grande hétérogénéité en taille, et des formes variées, comme il a été remarqué sur les couples  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$ .

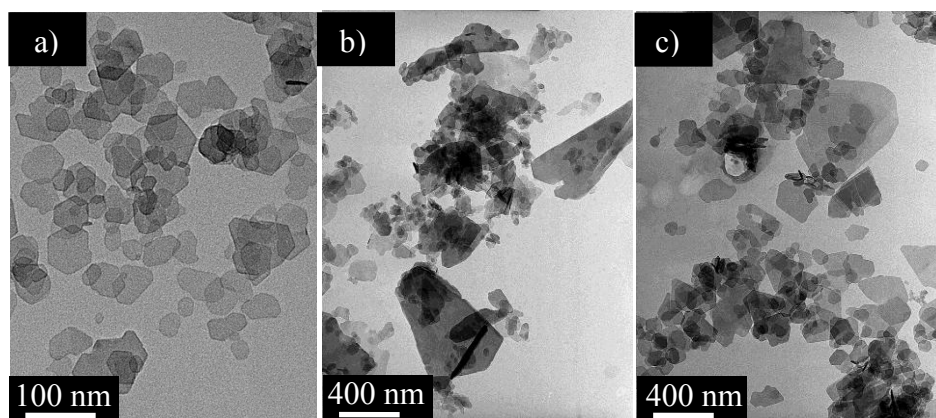


Figure III-3 : Micrographies (MET) des HDL  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  : a) Méthode "CD" + traitement  $20^\circ\text{C} / 20\text{h}$  ; b) Méthode "pHstat" + traitement  $20^\circ\text{C} / 20\text{h}$  ; c) Méthode "pHstat" + traitement  $100^\circ\text{C} / 20\text{h}$

De manière générale, pour les matériaux synthétisés avec la méthode « pHstat », le traitement hydrothermal, quels que soient les cations impliqués dans le feuillet, conserve les hétérogénéités de taille des particules.

### III.3.2. Sur la structure

Etant donné que les différentes méthodes de synthèse diffèrent par les mécanismes impliqués, des modifications structurales devraient être observées. Nous allons donc examiner l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés structurales du matériau, à une échelle « globale » par diffraction des rayons X, et à une échelle plus « locale » par spectroscopie Raman.

Etant donné que les trois méthodes de synthèse proposées ne sont applicables qu'aux HDL à base de nickel, une première étude structurale sera déjà consacrée à ces systèmes, puis nous la comparerons aux autres couples et nous discuterons de l'influence du traitement hydrothermal.

#### III.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des mêmes échantillons que la **Figure III-1** sont présentés dans la **Figure III-4**. Une première information importante découle de l'analyse de la position des réflexions pour les trois méthodes de synthèse. En effet, quelle que soit la méthode de synthèse considérée, les positions des raies de diffraction ne changent pas, pour un même ratio. Cela signifie que les propriétés morphologiques (formes et taille des cristallites) ne sont pas corrélées à l'organisation structurale du matériau. En effet, les deux méthodes de

coprécipitation à forte supersaturation conduisent à des matériaux de cristallinité bien différente (raies asymétriques), malgré que leur morphologie soit comparable (**Figure III-1**). L'asymétrie des raies de diffraction (011) témoigne de déformations turbostratiques dans la direction d'empilement [27]. Ainsi, la méthode « DL » améliorerait la cristallinité comme le témoigne la présence des raies (104) et (107) et réduirait considérablement les défauts d'empilement dans la structure. La méthode « pHstat » s'apparente à la méthode « DL » en termes de cristallinité et de défauts d'empilement, bien que l'hétérogénéité de tailles de particules induise un élargissement des raies de diffraction dans le cas du « pHstat ». Par conséquent, le facteur clé modifiant la cristallinité et les défauts d'empilement, serait la vitesse d'ajout des réactifs. Un exemple marquant dans ce sens est la coprécipitation avec l'urée, qui en se décomposant en température, libère du carbonate. La vitesse de décomposition étant directement dépendante de la température de synthèse, il est possible de faire varier la taille et la cristallinité en fonction de la température et du temps de synthèse [28, 29].

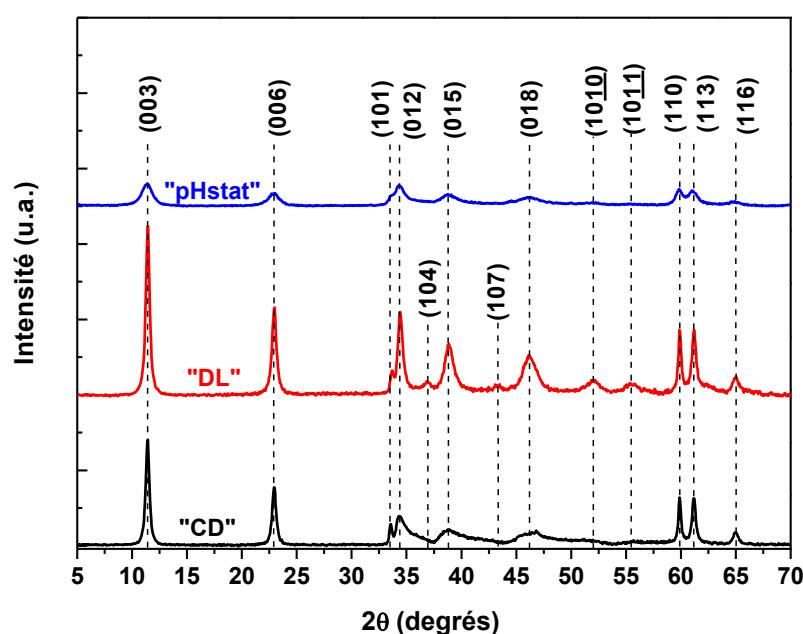


Figure III-4 : Diffractogrammes des HDL Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  préparés par trois méthodes de synthèses.

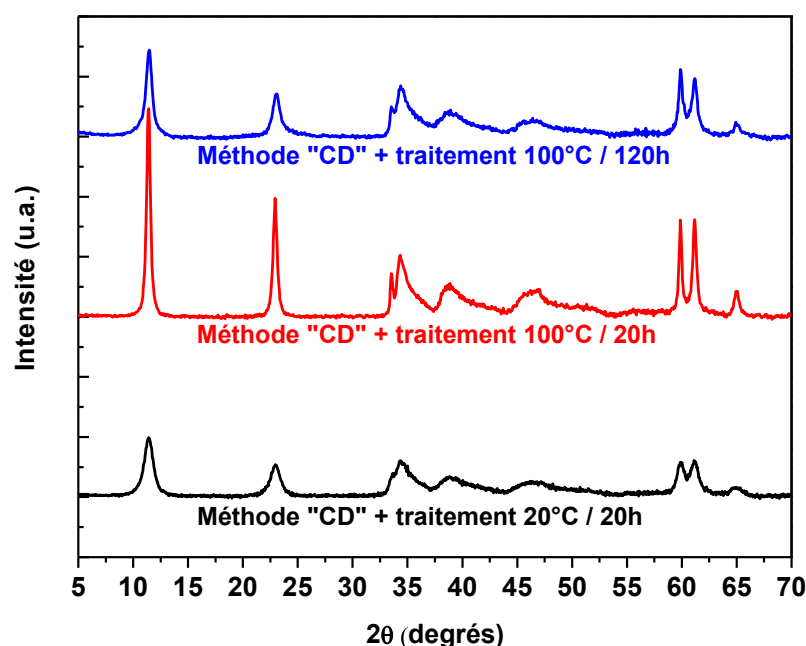
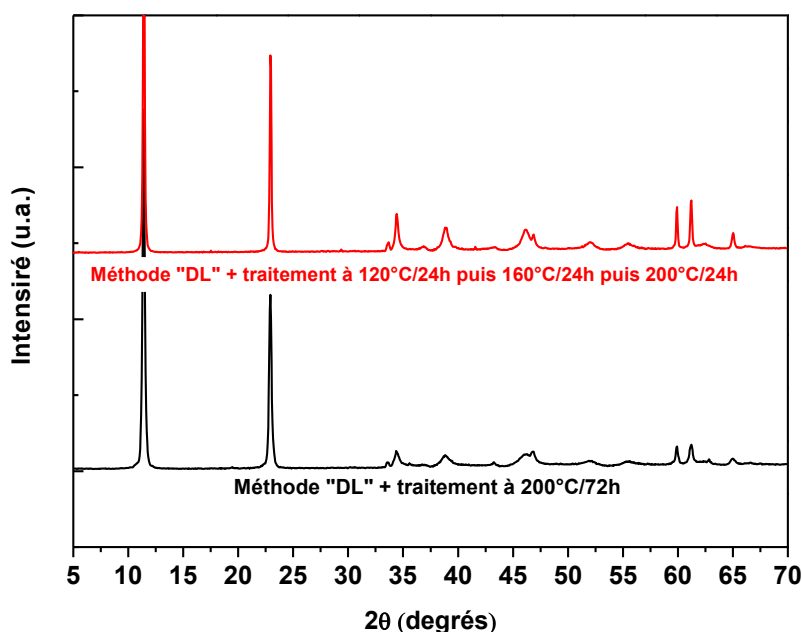


Figure III-5 : Diffractogrammes des HDL Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , préparés par la méthode "CD" suivi de différents traitements post-synthèse.

La **Figure III-5** présente des diffractogrammes enregistrés sur les mêmes échantillons que ceux présentés **Figure III-2**. Nous pouvons remarquer que le traitement hydrothermal post-synthèse améliore la cristallinité, comme le témoigne les intensités et les largeurs de raies des pics de diffraction. Cependant, bien que la cristallinité de l'échantillon soit améliorée, les défauts structuraux tels que les défauts d'empilement restent présents. Ainsi, il se peut que la croissance cristalline s'effectue alors selon un processus de maturation d'Oswald. De manière plus surprenante, en augmentant le temps du traitement hydrothermal (passant de 20h à 120h), nous observons une perte de cristallinité, bien que les tailles de particules soient similaires. Ainsi, des défauts microstructuraux sont alors probablement induits par ce long traitement, pouvant être liés au changement de morphologie. Ces remarques sont également applicables aux autres cations, synthétisés par la méthode « CD ».

Afin d'améliorer davantage la cristallinité des échantillons Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> préparés par la méthode « DL », une optimisation du traitement hydrothermal est nécessaire. Nous pouvons distinguer deux méthodes de traitement hydrothermal : en une étape ou par palier. Un exemple des différences induites par ces deux méthodes de traitement est présenté **Figure III-6**.



**Figure III-6 : Diffractogrammes des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , synthétisés par la méthode "DL" suivi de différents traitements hydrothermaux.**

De manière surprenante, les résultats obtenus pour le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ne sont pas généralisables pour le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ . En effet, il semblerait que pour ces matériaux, aucune des méthodes de synthèses proposées ne convienne en termes de cristallinité et de défaut d'empilement. En revanche, il est possible d'obtenir la même qualité de diffractogramme que les couples  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  en utilisant la méthode à l'urée [10].

Les matériaux synthétisés par la méthode « pHstat » présentent des divergences en fonction de la nature cationique. La **Figure III-7** présente des diffractogrammes des HDL  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  synthétisés par la méthode « CD » et la méthode « pHstat », suivi de différents traitements hydrothermaux. Alors que la méthode « pHstat » permet de « corriger » les défauts d'empilement, le traitement hydrothermal n'améliore que légèrement la cristallinité du matériau.

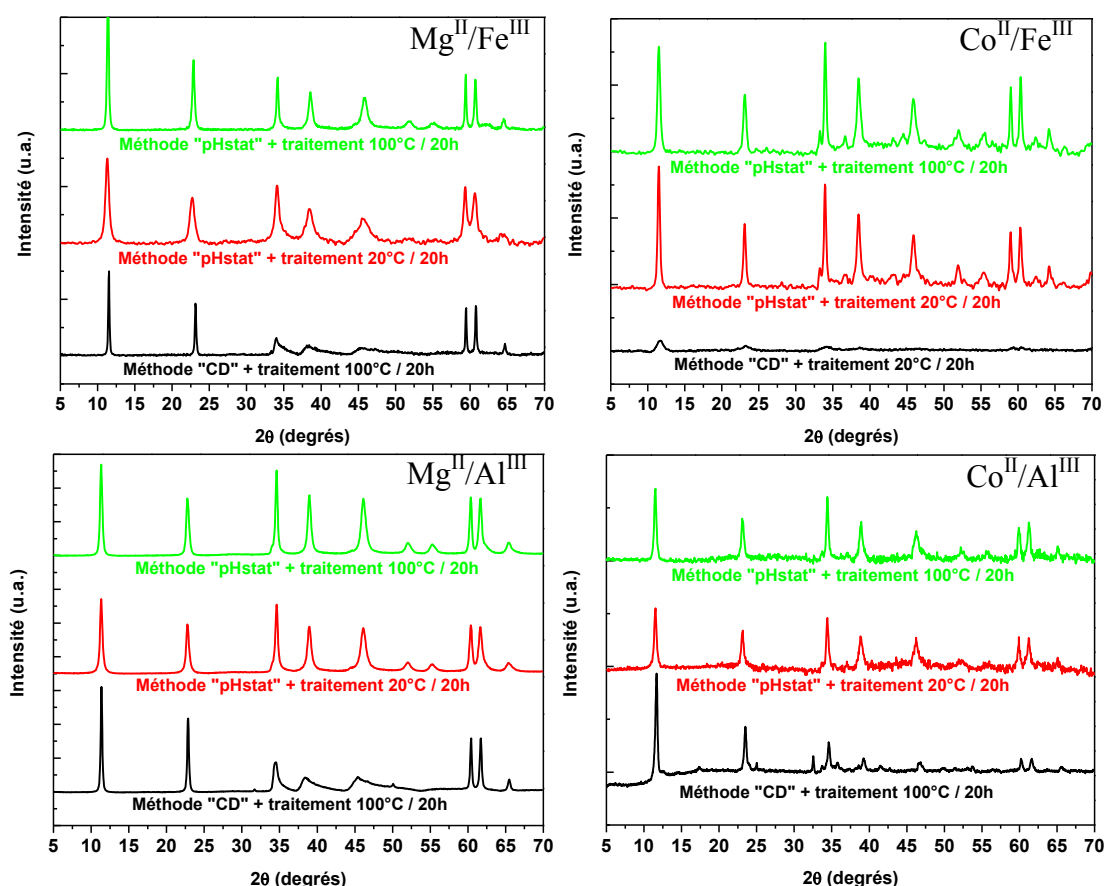


Figure III-7 : Diffractogrammes des HDL de charge  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , synthétisés selon les méthodes « CD » et « pHstat » suivi de différents traitements hydrothermaux.

## III.3.2.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des phases HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec une charge de feuillet  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  sont présentés **Figure III-8**. La gamme spectrale à basses fréquences est dédiée aux modes de vibrations externes. Par conséquent, la spectroscopie Raman s'avère une technique de choix dans l'étude locale du feuillet. Nous ne donnerons ici qu'une analyse sommaire de ces spectres, une attribution plus approfondie sera discutée dans le **Chapitre IV**. En dessous de  $350 \text{ cm}^{-1}$ , figurent les bandes de vibrations relatives aux modes translationnels des molécules d'eau et des anions. Entre  $300 \text{ cm}^{-1}$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons les modes de vibration du réseau (groupes hydroxyles du feuillet) impliquant des déplacements des cations du feuillet. Pour ces six couples, nous notons que les fréquences des bandes de vibrations restent inchangées, quelle que soit la méthode de synthèse considérée. Cela implique que l'environnement chimique autour de ces liaisons est identique. Cependant, la structure fine de la bande la plus intense située entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux mouvements de translation des groupements hydroxyles

## Chapitre III : Relation synthèse-structure dans les phases HDL

---

(mode  $E_g$ ), présente des différences notables en fonction de la nature cationique du feuillet et de la méthode de synthèse utilisée. Nous pouvons alors distinguer deux familles de couples :

- Pour les couples  $Ni^{II}/Fe^{III}$  et  $Co^{II}/Fe^{III}$ , nous observons un épaulement situé à plus hautes fréquences, dont l'intensité et/ou la largeur dépendent de la méthode de synthèse. Bien que la cristallinité des phases HDL soit fonction de la méthode de synthèse, l'analyse Raman ne présente aucune différence entre la méthode « CD » et la méthode « pHstat ». La présence de l'épaulement proviendrait de propriétés intrinsèques à la nature cationique du feuillet.
- Pour les couples  $M^{II}/Al^{III}$  et  $Mg^{II}/Fe^{III}$ , la présence d'un épaulement n'est observable que pour certaines méthodes de synthèse. En effet, alors que la méthode « CD » aboutit à une bande symétrique, la méthode « pHstat » met en évidence la présence d'un épaulement, situé à plus hautes fréquences. Cependant, la bande principale possède la même fréquence de vibration pour les deux méthodes, écartant l'hypothèse d'une levée de dégénérescence.

Nous pouvons suggérer que l'organisation spatiale des cations dans le feuillet dépend de la méthode de synthèse. De ce fait, la présence de ces deux bandes pourrait s'expliquer par la présence de groupements hydroxyles dans deux sites cristallographiques différents ;  $Mg_3-OH$  et  $Mg_2Al-OH$ . Lorsque le matériau comprend d'importants défauts turbostratiques (méthode « CD »), ces deux types de groupements ne seraient pas distinguables, à cause de l'important désordre structural. Au contraire, un empilement unique des feuillets suivant un polytype donné pourrait permettre la distinction entre ces deux groupements OH. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante pour expliquer la présence systématique de ces bandes pour les couples  $Ni^{II}/Fe^{III}$  et  $Co^{II}/Fe^{III}$ . Notons que ces deux couples se distinguent des autres couples par la présence de deux métaux de transition au sein du feuillet, dont les orbitales d sont en partie occupées. Par conséquent, la densité électronique de ces cations devrait être assez diffuse et accentuerait la polarisabilité des groupements hydroxyles. Ainsi, même en présence d'importants défauts d'empilement, ces groupements hydroxyles pourraient se différencier.

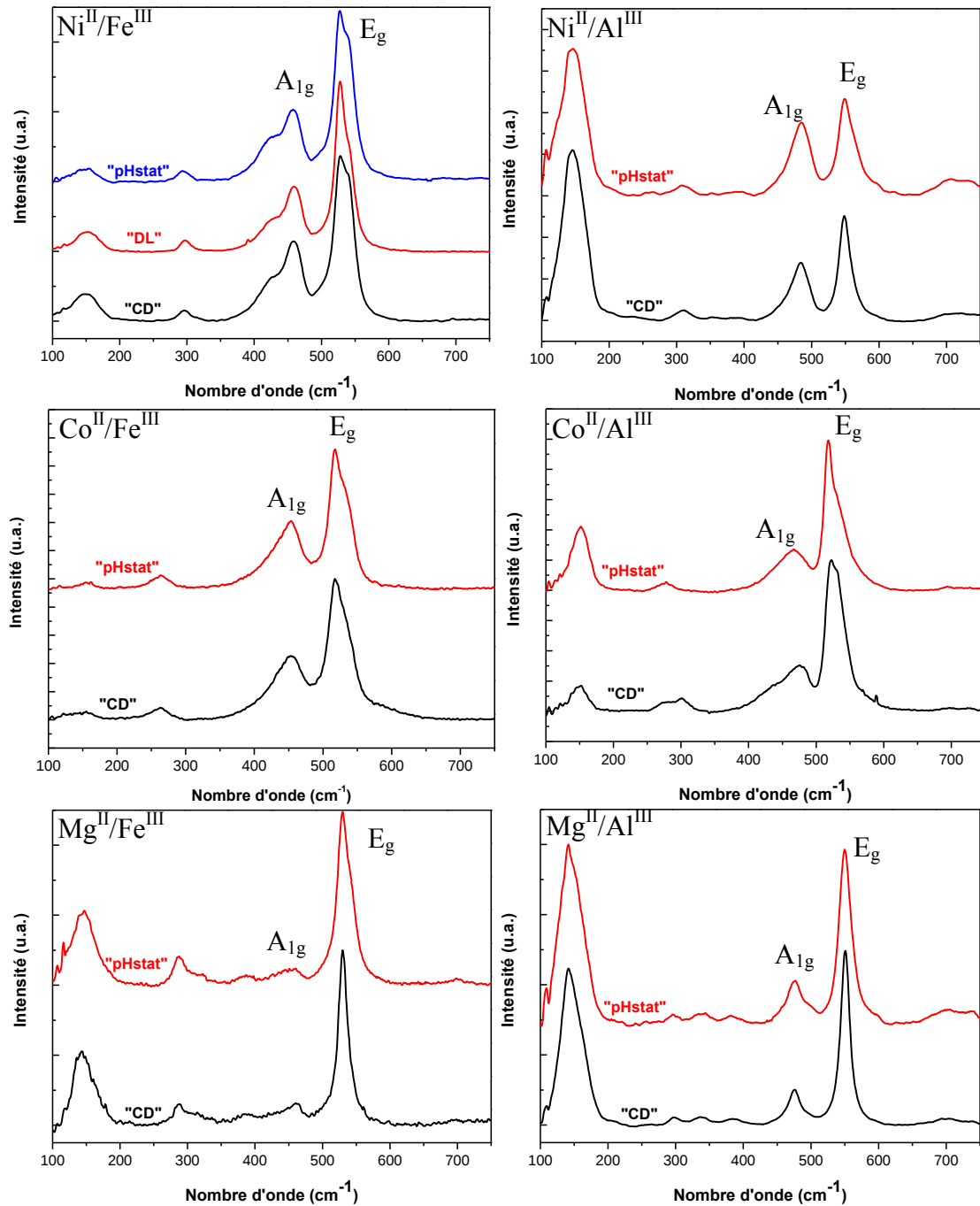


Figure III-8 : Spectres Raman des matériaux avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , synthétisés par différentes méthodes de synthèse.

### III.3.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge dans la gamme 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés **Figure III-9** pour le couple  $\text{Ni}^{II}/\text{Fe}^{III}$ , préparés par les trois méthodes de synthèse. Les spectres infrarouge peuvent grossièrement être divisés en trois régions :

- Vibrations des groupements O-H : De 4000 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ , une large bande est généralement observée correspondant aux vibrations d'élongation des

groupements O-H de l'eau et du feuillet brucitique. La largeur de cette bande témoigne de la complexité du réseau de liaisons hydrogène présent dans le matériau. La déformation angulaire de l'eau interfoliaire apparaît vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de libration des groupements hydroxyles du feuillet forment de larges bandes dans la région  $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .

- Vibrations de l'anion interfoliaire : Lorsque l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  est libre et n'est impliqué dans aucune liaison, sa symétrie est  $D_{3h}$  et 6 modes de vibrations sont permis. L'élongation symétrique  $\nu_1$  ( $A'_1$ ) est seulement active en Raman, alors que la déformation hors du plan  $\nu_2$  ( $A''_2$ ) et dans le plan  $\nu_4$  ( $E'$ ), ainsi que l'élongation asymétrique  $\nu_3$  ( $E'$ ) sont actives en infrarouge. Cependant, le carbonate présent dans l'interfoliaire vibre à une fréquence plus basse qu'en solution (environ  $30\text{ cm}^{-1}$ ) résultant des interactions avec l'eau interfoliaire et les groupements hydroxyles du feuillet diminuant ses degrés de liberté. Ainsi, le mode  $\nu_3$  se distingue aisément à  $1360\text{ cm}^{-1}$ , alors que les modes  $\nu_2$  et  $\nu_4$ , se situant vers  $850\text{ cm}^{-1}$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  respectivement, sont généralement masqués par une large bande due aux déformations MO-H du feuillet.
- Vibration de réseau : Vers les basses fréquences, les modes de translation et de libration de réseau sont accessibles dans l'infrarouge lointain, et seront discutés plus en détail dans le **Chapitre IV**.

Nous pouvons noter que la méthode de synthèse n'a que très peu d'influence sur l'organisation du domaine interfeuillet. La symétrie de l'anion carbonate est légèrement différente de la symétrie de l'ion libre, comme le témoigne le déplacement vers les plus basses fréquences et l'apparition de la bande  $\nu_1$  vers  $1050\text{ cm}^{-1}$ , normalement interdite. Cet abaissement de symétrie provient vraisemblablement de la complexité du réseau de liaison hydrogène, menant à des vibrations C-O non équivalentes. Ainsi, l'axe de rotation  $C_3$  n'existe plus, et la symétrie de l'anion carbonate est abaissée à  $C_{2v}$  ou  $C_s$  [9, 30, 31] .

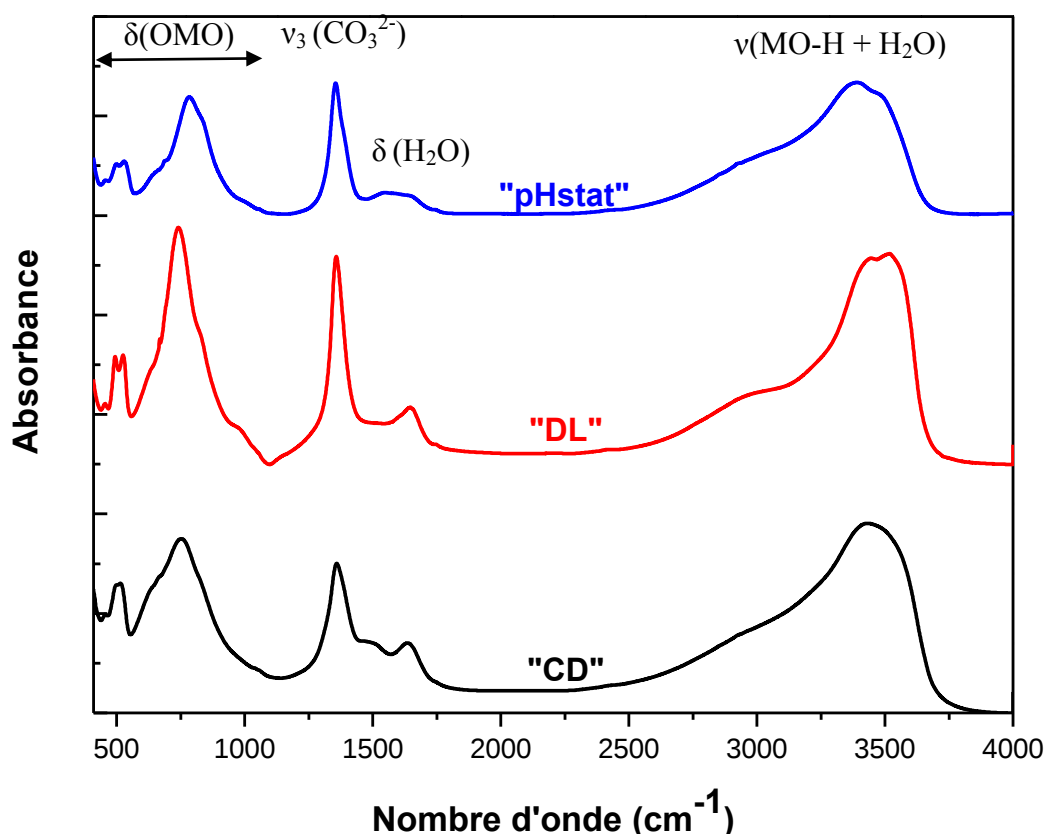


Figure III-9 : Spectres infrarouge des matériaux  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  synthétisés par différentes méthodes de synthèse.

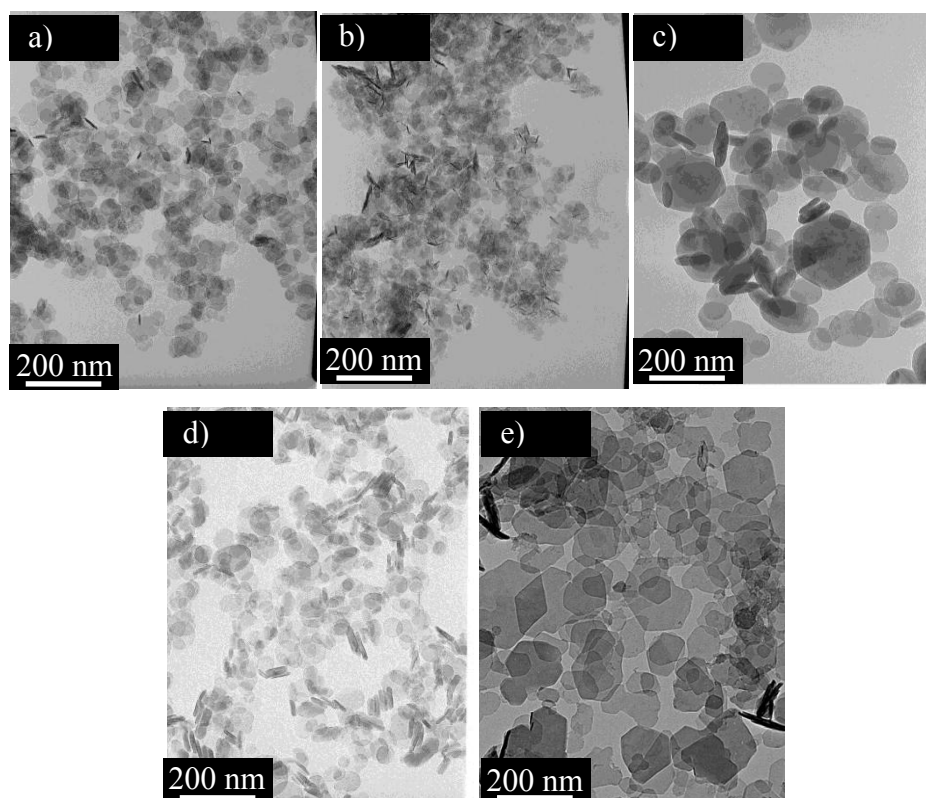
## III.4. Influence de la nature des cations du feuillet.

Le choix de la méthode de synthèse représente un facteur important et déterminant sur les propriétés physicochimiques des HDL. Elles permettent de modifier les propriétés structurales (défaut d'empilement, ordre cationique etc.) et texturales de ces matériaux (taille et forme des cristallites, aires spécifiques, ...), et ce, quelle que soit la nature des cations du feuillet. Ce résultat peut alors paraître assez surprenant au regard des propriétés physiques (rayon ionique des cations, nature des orbitales de valence etc.) et thermodynamiques (constante de solubilité des cations) très différentes. Par conséquent, il est intéressant d'étudier l'influence de la nature des cations du feuillet sur ses propriétés structurales et texturales. La méthode de synthèse de choix pour une telle étude est la méthode « CD » puisque seule cette méthode garantit une taille de cristallites homogènes.

### III.4.1. Sur la morphologie

Les micrographies (MET) des HDL synthétisés par la méthode « CD » avec une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  sont présentées sur la **Figure III-10**. Toutes les synthèses ont été suivies

d'un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 20h excepté pour le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , dont le traitement est effectué à 20°C. La nature des cations du feuillet oriente la taille et la morphologie des cristallites. Alors que les cristallites  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  possèdent une morphologie hexagonale, celle des cristallites  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  est partiellement arrondie. Enfin, les cristallites  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  présentent une grande dispersion de morphologie et de taille.



**Figure III-10 : Micrographies MET des HDL synthétisés par la méthode "CD" avec une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  : a)  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ; b)  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  ; c)  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ; d)  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  ; e)  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$**

### III.4.2. Sur la flexibilité de composition

Il est généralement considéré dans la littérature que la charge maximale du feuillet ne peut dépasser  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  puisqu'un excès en cations trivalents conduirait à la présence de liaisons  $\text{M}(\text{III}) - \text{O} - \text{M}(\text{III})$ , très défavorables en termes d'interactions électrostatiques[32, 33]. La flexibilité de composition des HDL se situe généralement dans la gamme  $0,20 \leq x_{\text{feuillet}} \leq 0,33$  [24, 34, 35]. Cependant, il existe quelques études qui ont reporté des valeurs de charge cationique en dehors de cette gamme mais la détermination exacte de la limite de composition reste délicate [36, 37]. Ainsi, au moins quatre critères doivent être associés pour garantir la pureté de la phase HDL :

## Chapitre III : Relation synthèse-structure dans les phases HDL

---

- L'ensemble des raies de diffraction doivent être indexées dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  des phases HDL. La présence de phase cristalline non-HDL est alors aisément identifiable.
- L'étude de la fluctuation des valeurs de  $x_{\text{feuille}}^{\text{II}}$  mesurées par TEM-EDX. Afin de s'assurer davantage de la pureté de la phase HDL et de sa composition, cette dernière technique peut être confrontée avec des analyses du solide par ICP-AES. Cependant, l'analyse par ICP-AES seul ne permet pas de garantir la bonne composition de la phase HDL si d'autres phases tels que  $M^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ,  $M^{\text{III}}(\text{OH})_3$ ,  $M^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$  sont présentes [37].
- Une analyse systématique des échantillons par spectroscopie Raman permet également de s'affranchir de la présence de toutes espèces autres, même si celles-ci sont faiblement cristallisées (dans la limite de détection de la spectroscopie Raman) [38].
- Vérifier la linéarité liant les paramètres de maille  $a$  et  $c$  à la charge du feuillet,  $x_{\text{feuille}}^{\text{II}}$ . En effet, la densité de charge cationique étant importante, les interactions électrostatiques entre le feuillet chargé et l'anion interfoliaire sont très sensibles à la composition du feuillet [37, 39].

Les évolutions des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la composition initiale en solution sont représentées sur la **Figure III-11** pour les couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ . Les diffractogrammes des différents couples sondés, ainsi que les paramètres de maille sont présentés en **Annexe C**.

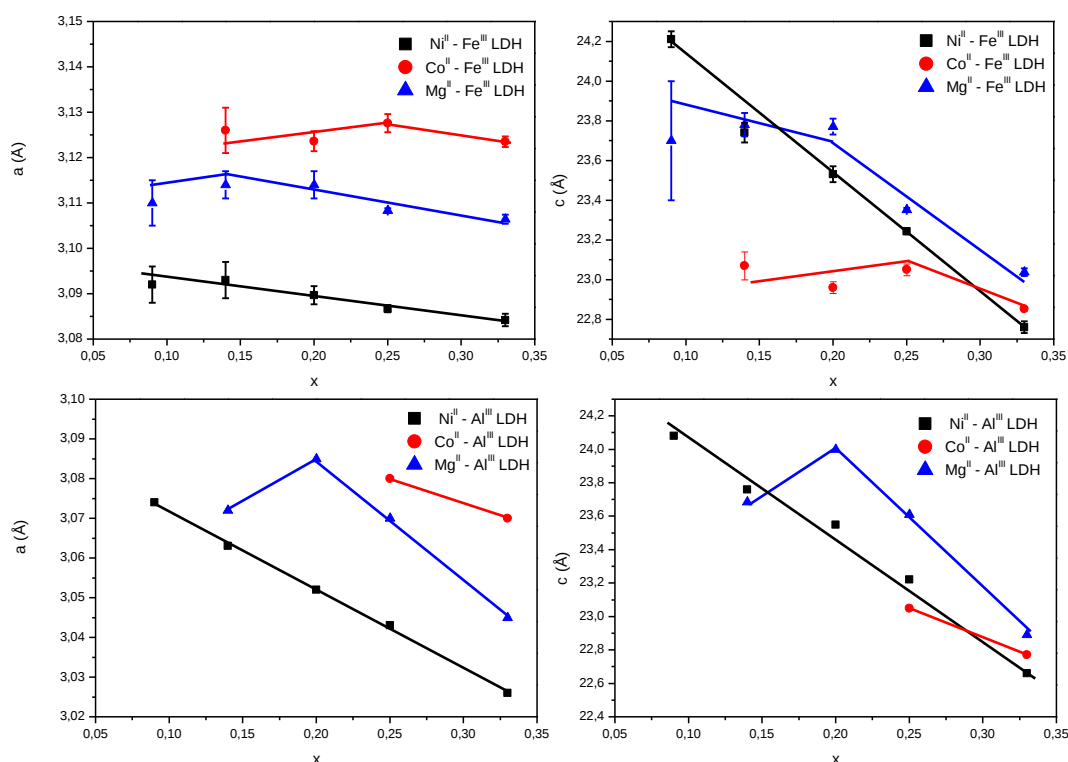


Figure III-11 : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  pour différents couples  $M^{II}/M^{III}$ .

De manière générale, le paramètre de maille  $c$  augmente linéairement avec la charge du feuillet i.e. avec l'augmentation de la force électrostatique entre le feuillet et l'anion. Alors que l'évolution du paramètre  $c$  est linéaire jusque  $x_{\text{feuille}} = 0,09$  pour le couple  $Ni^{II}/M^{III}$ , on observe des ruptures de linéarité pour les couples  $Mg^{II}/M^{III}$  et  $Co^{II}/M^{III}$ . Ces ruptures se justifient par la présence de phases annexes, conduisant à une phase HDL avec une densité de charge plus importante que la composition en solution. La nature de la phase non-HDL est généralement des hydroxydes de type  $Mg(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  ou  $Co(OH)_2$  ou encore des hydroxycarbonates de type  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2, 5H_2O$  [40, 41].

L'évolution du paramètre  $a$  est plus délicate à considérer, puisque la variation de ce paramètre en fonction de la charge est très faible. Le paramètre  $a$  augmente lorsque la charge du feuillet diminue, résultant de la substitution de cations divalents plus gros par des cations trivalents plus petits. Ainsi, l'évolution est plus importante pour les couples  $M^{II}/Al^{III}$  que pour les couples  $M^{II}/Fe^{III}$ , puisque le rayon ionique de l'aluminium en coordination octaédrique est plus petit que celui du fer ( $r_{\text{oct}}(Al^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{oct}}(Fe^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ). Il faut noter que l'extrapolation de ces courbes vers  $x_{\text{feuille}} = 0$  fournit des valeurs du paramètre  $a$  légèrement inférieures à celles attendues pour les hydroxydes simples. Par exemple, le **Tableau III-2** présente les valeurs des paramètres de maille  $a$  des extrapolations à  $x_{\text{feuille}} = 0$  et  $x_{\text{feuille}} = 1$

## Chapitre III : Relation synthèse-structure dans les phases HDL

comparées à ceux des hydroxydes correspondants. Ainsi, le concept de solution solide de  $x_{\text{feuille}} = 0$  à  $x_{\text{feuille}} = 1$  ne peut être appliqué aux systèmes HDL binaires. Cependant, Rozov *et al.* ont montré qu'il est possible d'obtenir une solution solide dans les composés ternaires pour lesquels  $x_{\text{feuille}} = 0$  et  $x_{\text{feuille}} = 1$  correspondent aux composés binaires [42]. On peut également constater que les valeurs obtenues à  $x_{\text{feuille}} = 0$  pour les couples  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  sont différentes, bien que l'hydroxyde correspondant soit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans ces deux cas. Nous relevons la même tendance pour les couples  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ .

**Tableau III-2 : Comparaison des valeurs du paramètre de maille  $a$  extrapolé aux limites  $x_{\text{feuille}} = 0$  et  $x_{\text{feuille}} = 1$  avec celles des hydroxydes simples de cations divalents et trivalents.**

|                                                | Extrapolation vers |               | Minéral correspondant           |      |                                  |      |
|------------------------------------------------|--------------------|---------------|---------------------------------|------|----------------------------------|------|
|                                                | $a_{x=0}$ (Å)      | $a_{x=1}$ (Å) | $a_{\text{M}(\text{OH})_2}$ (Å) |      | $a_{\text{M}(\text{OH})_3}$ (Å)  |      |
| $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ | 3,092              | 3,056         | $\text{Ni}(\text{OH})_2$        | 3,12 | $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ | 3.01 |
| $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ | 3,092              | 2,895         |                                 |      | $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ | 3.07 |
| $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ | 3,124              | 3,067         | $\text{Mg}(\text{OH})_2$        | 3,15 | $\text{AlO}(\text{OH})$          | 3.69 |
| $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ | 3,145              | 2,847         |                                 |      |                                  |      |
| $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ | 3,140              | 3,090         | $\text{Co}(\text{OH})_2$        | 3,18 |                                  |      |
| $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ | 3,113              | 2,985         |                                 |      |                                  |      |

Afin d'obtenir une mesure plus directe de la charge du feuillet, une analyse élémentaire est nécessaire.. Alors que les analyses ICP fournissent une valeur moyennée sur l'échantillon, les analyses MET sont davantage localisées. La **Figure III-12** compare la fraction molaire de  $\text{M}^{\text{III}}$  dans le feuillet par MET-EDX et ICP en fonction de la fraction molaire de  $\text{M}^{\text{III}}$  en solution. Ainsi, nous avons voulu comparer ces données entre elles, afin de s'assurer que la détermination par MET-EDX est suffisamment représentative de l'échantillon. Comme les HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  fournissent la plus grande flexibilité de composition, cette comparaison est effectuée sur ces couples. En déterminant la stœchiométrie du feuillet en différentes zones de l'échantillon, couvrant un nombre variable de particules, l'écart-type pour chaque composition peut être calculé. La droite en pointillé schématise l'idéalité, lorsque la stœchiométrie des cations en solution est identique à celle dans le matériau. Nous constatons que les valeurs de  $x_{\text{feuille}}$  déterminées par ICP et MET-EDX sont très proches, et coïncident avec la droite  $x_{\text{solution}} = x_{\text{feuille}}$ .

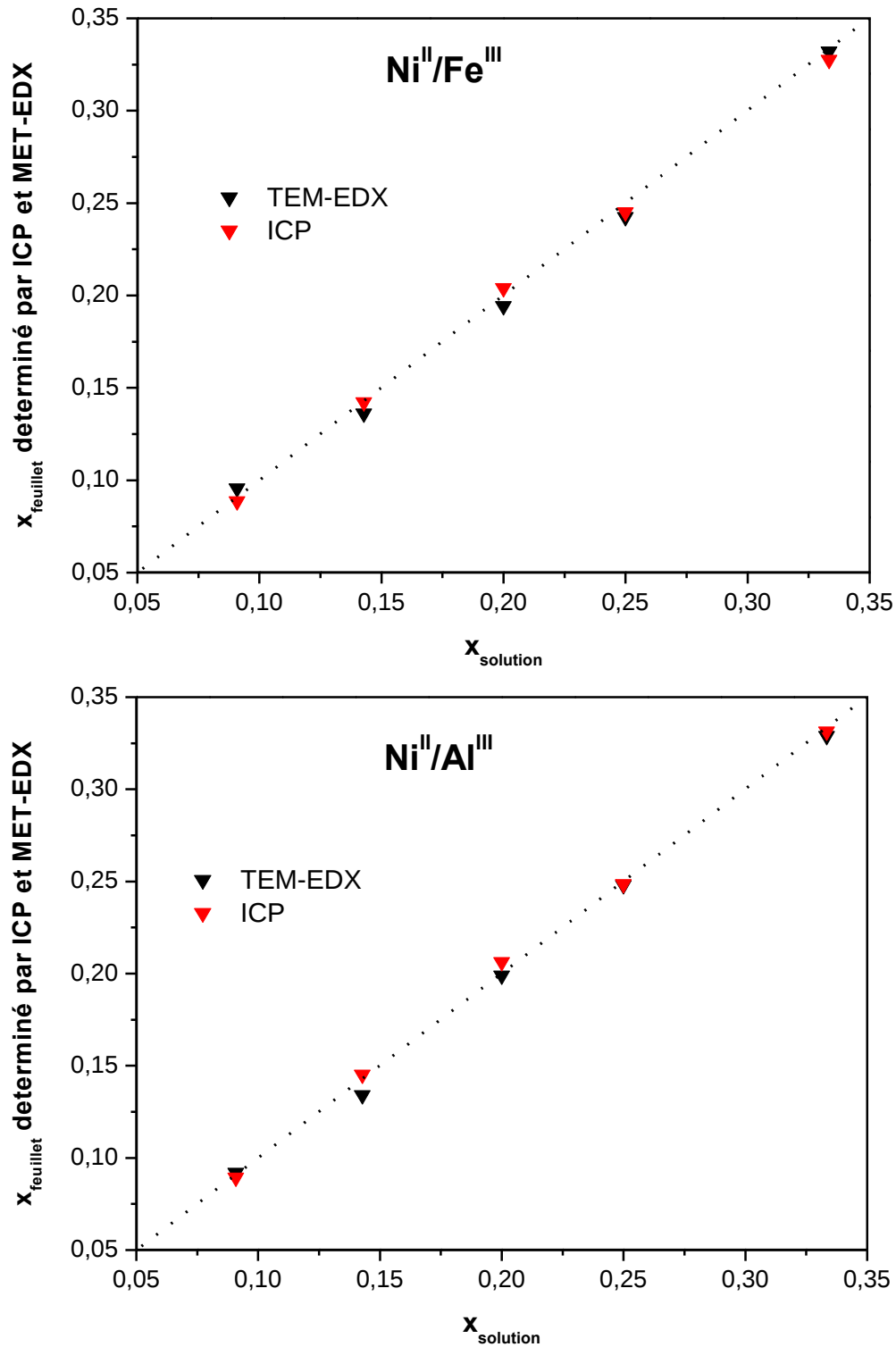


Figure III-12 : Comparaison de la valeur de  $x_{\text{feuillet}}$  déterminée par MET-EDX et par ICP :

a)  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$  ; b)  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Al}^{\text{III}}$ .

Nous avons alors gardé principalement la méthode MET-EDX, car elle permet également de constater la présence de phases annexes. La **Figure III-13** présente les résultats

des analyses MET-EDX pour les couples  $M^{II}/Fe^{III}$  et  $M^{II}/Al^{III}$ . La présence de phases annexes non-HDL peut se matérialiser de deux façons : par un écart à la droite  $x_{feuille} = x_{solution}$  et/ou par une augmentation de l'écart-type associé à  $x_{feuille}$ . En considérant le couple  $Mg^{II}/Fe^{III}$  ou  $Co^{II}/Fe^{III}$ , nous constatons que pour  $x_{feuille} < 0,20$ , une importante augmentation de l'écart type est observée alors que la valeur moyenne de  $x_{feuille}$  coïncide avec  $x_{solution}$ . Cela provient de zones d'analyse pour lesquelles la détermination de  $x_{feuille}$  diverge de part de la présence de phases annexes. L'augmentation de cet écart-type intervient aux mêmes  $x_{solution}$  que les ruptures de linéarité du paramètres de maille  $c$  de la **Figure III-11**, définissant alors la limite basse de composition. Dans le cas de  $Mg^{II}/Al^{III}$ , la valeur mesurée en  $x_{solution} = 0,15$  est supérieure à celle attendue et indique également la présence de phases non-HDL.

En considérant les **Figure III-11** et **Figure III-13**, il est évident que la gamme de composition des phases HDL dépend de la nature des cations divalents impliqués dans le feuillet. Alors que les HDL à base de  $Ni^{II}/M^{III}$  peuvent être obtenus sur la gamme  $0,09 \leq x_{feuille} \leq 0,33$ , les HDL contenant les cations  $Mg^{II}$  ne peuvent être obtenus pour des valeurs de  $x_{feuille} < 0,20$ . La présence de  $Co^{II}$  dans le feuillet contraint encore davantage la flexibilité de composition, qui est alors limitée à la gamme  $0,25 \leq x_{feuille} \leq 0,33$ .

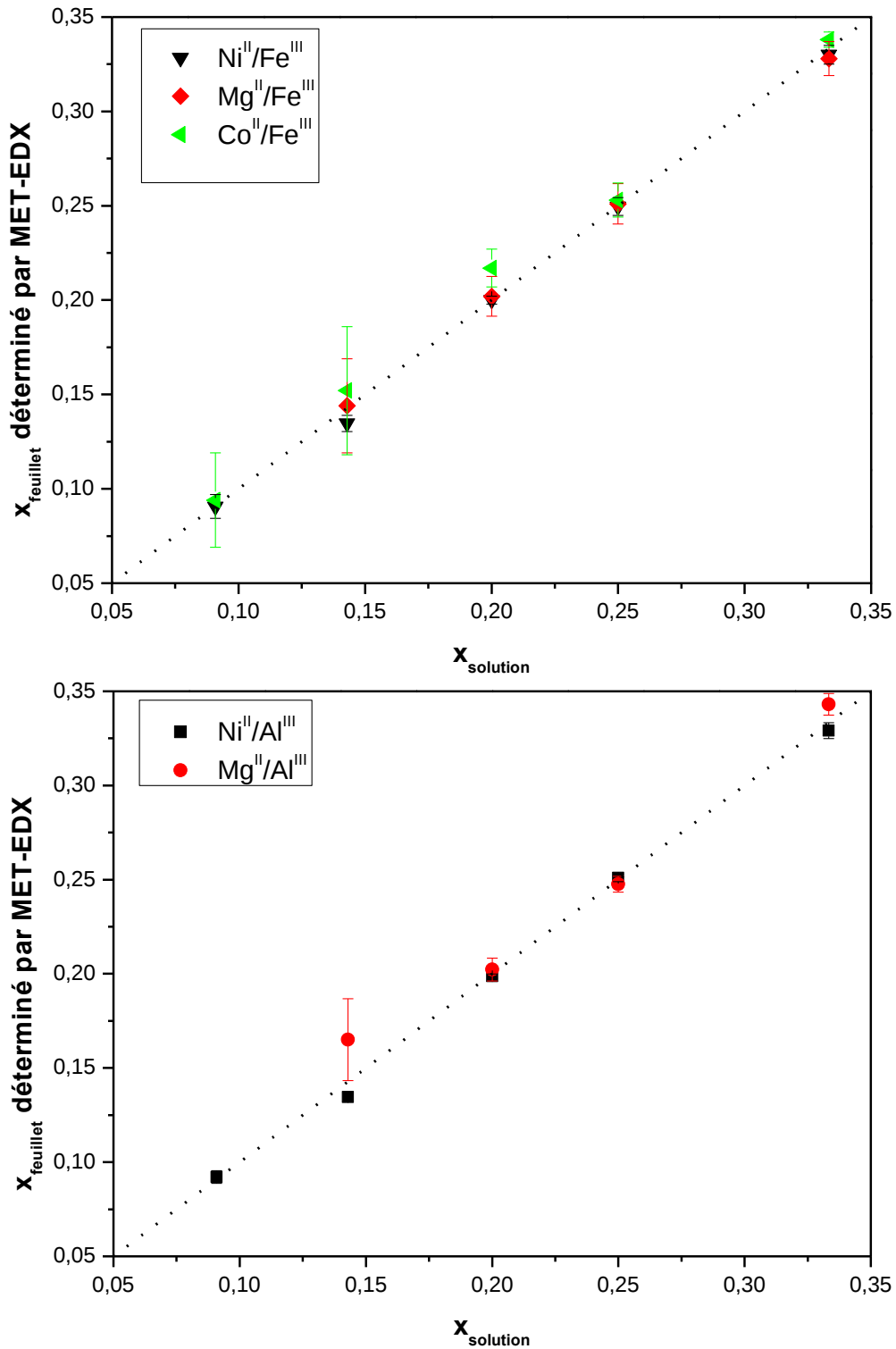


Figure III-13 : Détermination de  $x_{\text{feuillet}}$  par MET-EDX pour divers couples de cations :

a)  $M^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ; b)  $M^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ .

Afin de compléter cette étude, il reste à déterminer si la méthode de synthèse influence la gamme de composition des HDL. La **Figure III-14** reporte les gammes de composition

déterminées par analyse MET-EDX pour les matériaux  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  synthétisés par les méthodes « CD », « DL » et « pHstat ». Les lignes verticales représentent la charge du feuillet attendue, définie comme la fraction molaire de cations trivalents ajoutés en solution.

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, la stœchiométrie du feuillet peut varier sur une large gamme de composition, tout en conservant une bonne homogénéité comme le montrent les faibles écart-types associés aux différentes valeurs. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres couples de cations. Ces résultats soulignent que la variabilité de composition des HDL n'est pas gouvernée par la méthode de synthèse, quelle que soit la nature des cations du feuillet.

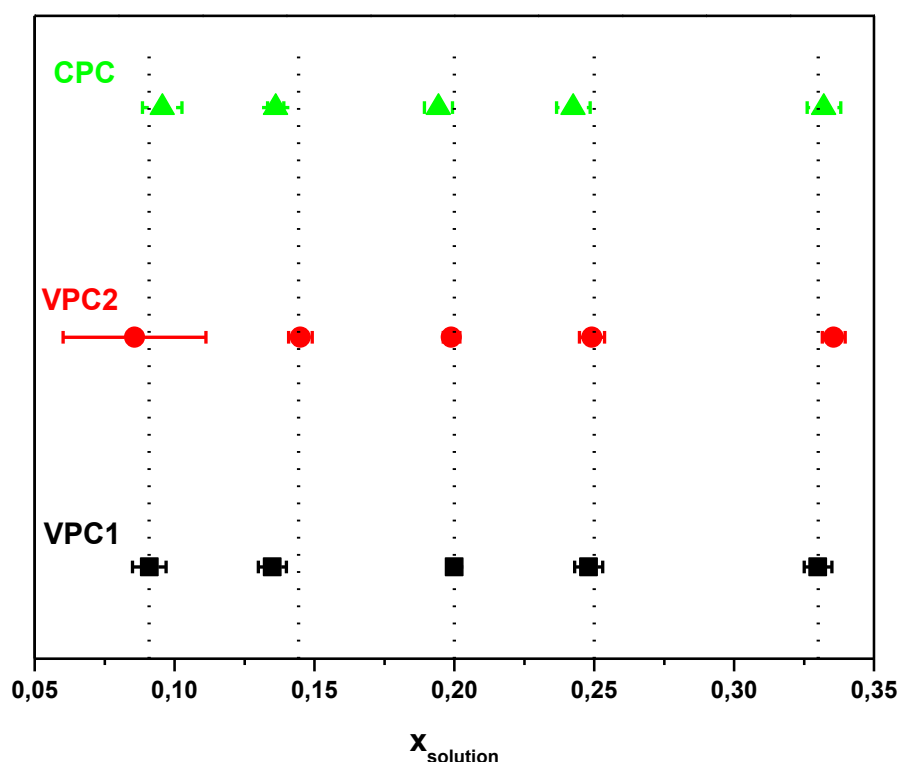


Figure III-14 : Analyse par MET-EDX de la flexibilité de composition des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  synthétisés par trois méthodes de synthèse différentes.

### III.5. Influence de la charge du feuillet sur la structure du matériau.

#### III.5.1. Stabilité des phases HDL en fonction de $x_{\text{feuillet}}$

Les couples  $\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}}$  se distinguent des autres HDL de par leurs flexibilités de composition. Ainsi, ils représentent des matériaux de choix pour l'étude de l'effet de la densité de charge sur la structuration des HDL.

La méthode de synthèse retenue pour l'étude structurale en fonction de la charge du feuillet est la méthode « DL » puisqu'elle présente les avantages suivants :

- la morphologie est régulière, et les tailles de cristallites sont homogènes et comparables à la méthode « CD ».
- la structuration du matériau est meilleure, et les défauts d'empilement moins présents.

Une première approche de la stabilité des matériaux peut être fournie, en analysant à partir de quelle température de recuit une ségrégation de phase peut être observée. Ainsi, les matériaux  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec différentes charges du feuillet ont été recuits selon le traitement hydrothermal par palier (80 °C pendant 20 h puis 100 °C pendant 20 h puis 120 °C pendant 20 h puis 140 °C pendant 20 h puis 160 °C pendant 20 h et 180 °C pendant 20 h). La **Figure III-15** présente les limites de température observées avant d'obtenir une ségrégation de phase. L'allure quasi-gaussienne de la courbe indique une température maximale et par conséquent la meilleure stabilité pour une phase HDL avec une charge de feuillet  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ . Ce résultat est en bon accord avec de nombreuses études et avec la stœchiométrie du minéral Reevesite [43]. On peut également noter qu'aux fortes valeurs de  $x_{\text{feuillet}}$  ( $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ ), la stabilité du matériau est plus faible qu'aux plus basses valeurs de  $x_{\text{feuillet}}$  ( $x_{\text{feuillet}} = 0,09$ ).

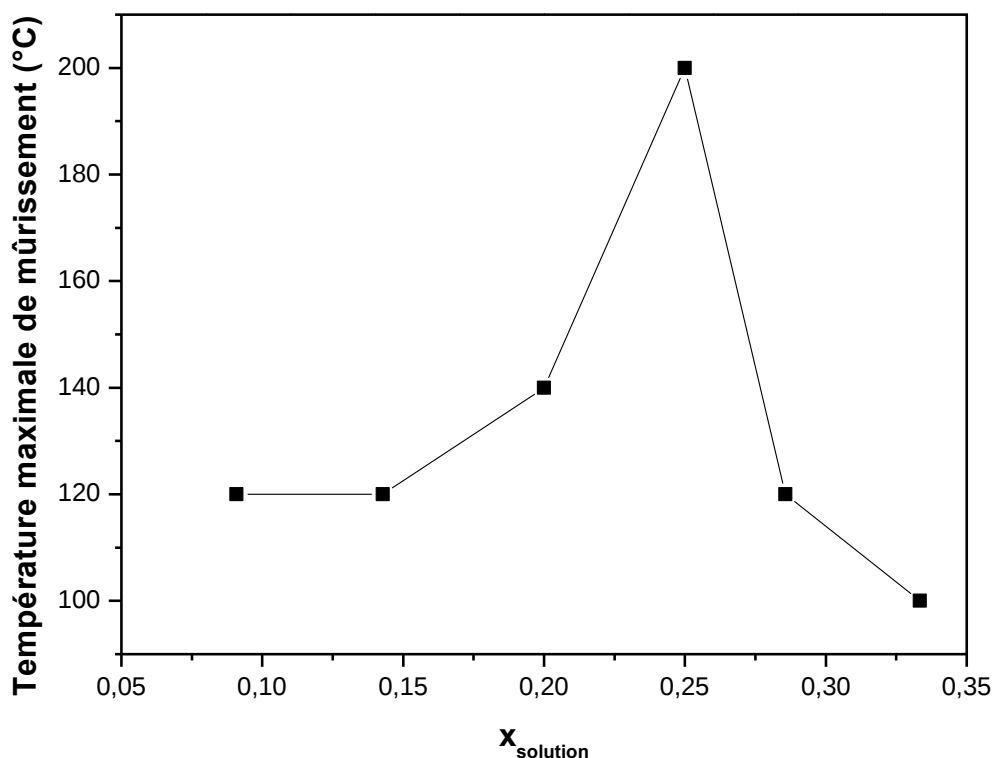


Figure III-15 : Température maximale du traitement hydrothermal par palier avant apparition d'une phase HDL en fonction de la charge du feuillet,  $x_{\text{feuillet}}$ .

Ainsi, pour considérer l'effet de la charge sur la structuration générale du matériau, toutes les synthèses ont été suivies d'un traitement hydrothermal de 20 h à 80 °C puis 20 h à 100 °C.

### III.5.2. Effet de la charge sur la morphologie

Les micrographies obtenues sur les échantillons  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec une charge de feuillet variable sont présentées **Figure III-16**. Quelle que soit la valeur  $x_{\text{feuillet}}$  de la charge du feuillet, nous n'obtenons qu'une seule phase de type HDL. Pour des valeurs de charge élevées, i.e.  $0,33 \leq x_{\text{feuillet}} \leq 0,25$ , la morphologie hexagonale est clairement identifiable et une distribution en taille des particules relativement homogène entre 50 nm et 150 nm. La taille des particules décroît de façon importante lorsque la charge du feuillet diminue. Dès que la charge du feuillet est inférieure à 0,2, nous ne distinguons plus les cristallites isolés mais des agrégats du fait de la taille nanométrique des particules. En considérant les **Figure III-15** et **Figure III-16**, nous arrivons au constat qu'il n'existe aucun lien direct entre la morphologie des cristallites et/ou leurs tailles et leur domaine de stabilité en fonction de la température.

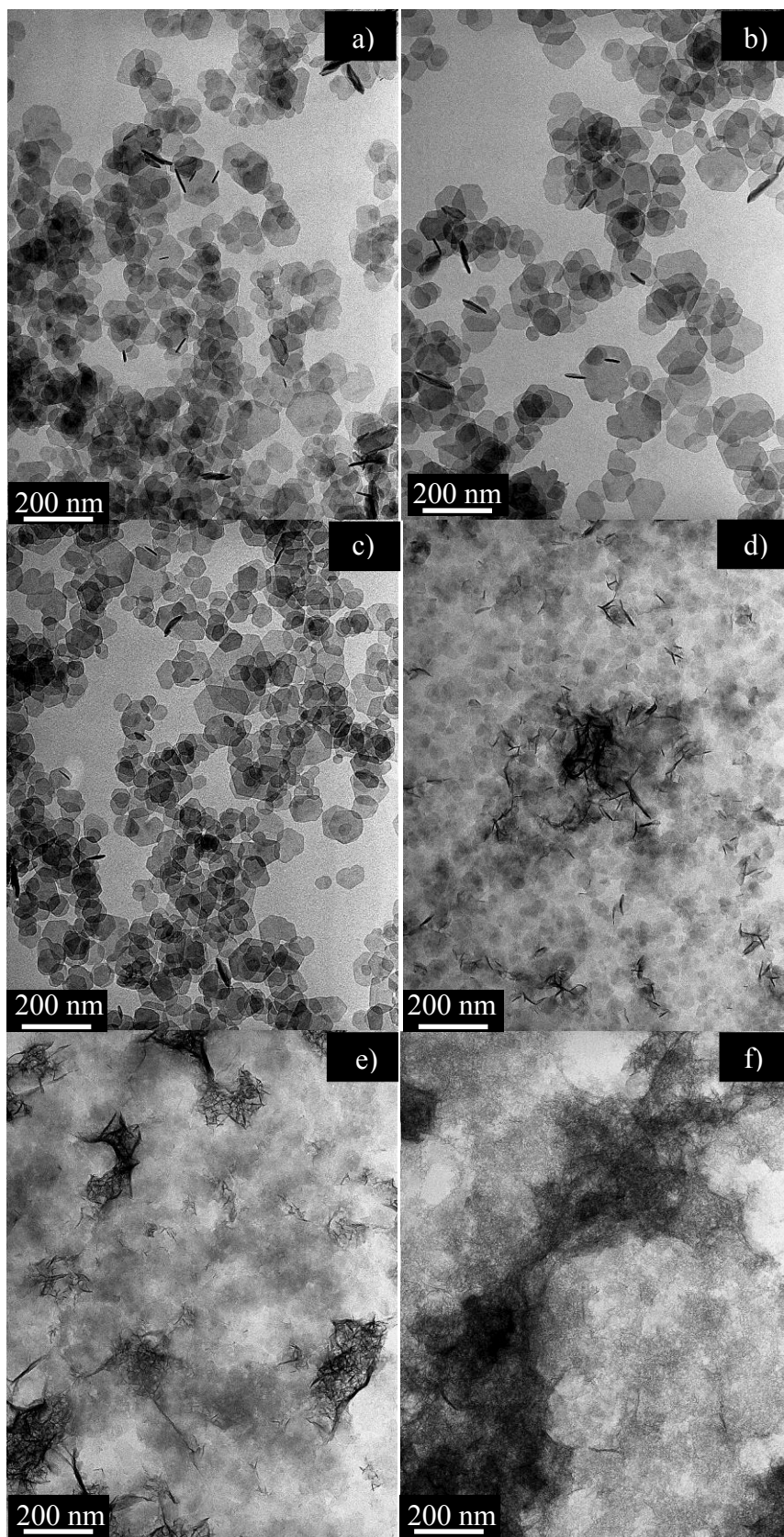


Figure III-16 : Micrographie MET des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec une charge de feuillet :

a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,29$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; d)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$  ; e)  $x_{\text{feuillet}} = 0,14$  ; f)  $x_{\text{feuillet}} = 0,09$ .

### III.5.3. Effet de la charge sur la structuration du feuillet

Les mouvements browniens induits par la température, contribuent à l'élargissement des bandes vibrationnelles. La **Figure III-17a** présente les spectres Raman du même échantillon acquis à 293 K et 80 K. Nous pouvons alors noter que l'épaule observé à température ambiante, apparaît très clairement sous la forme d'une bande fine résolue, lorsque le spectre est obtenu à basse température.

La **Figure III-17b** présente les spectres Raman du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec différentes charges du feuillet. Principalement deux modes sont affectés par l'évolution de la densité de charge : le mode  $A_{1g}$  vers  $460\text{ cm}^{-1}$  et le mode  $E_g$   $525\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région du mode  $A_{1g}$ , nous observons en réalité deux bandes, dont la fréquence diminue très légèrement lorsque la densité de charge du feuillet diminue. Des changements plus flagrants sont observables sur le mode  $E_g$ . Comme nous l'avons vu précédemment, ce mode présente en réalité deux bandes, comme pour le mode  $A_{1g}$ . Cette observation écarte la possibilité d'une levée de dégénérescence. Notons également que la position et l'intensité de ces deux bandes sont fonction de cette densité de charge. Ainsi, les changements de profils de bandes observés sont d'origine intrinsèque au feuillet.

Les **Figure III-18a** et **Figure III-18b** présentent l'évolution de la fréquence et de l'aire de ces deux bandes, en fonction de la charge du feuillet. Les fréquences des bandes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  n'évoluent pas exactement de la même façon. La fréquence de la bande  $\nu_2$  est davantage affectée par la diminution de la charge, comme le témoigne la pente plus importante. Par conséquent, ces deux modes devraient décrire des phénomènes différents. Nous observons que l'aire des deux bandes est similaire lorsque  $x_{\text{feuillet}} = 0,29$ . Un tel résultat écarte l'hypothèse que ces bandes caractérisent un ordre cationique au sein du feuillet, car pour une telle charge, il est impossible d'obtenir une distribution isotrope des cations trivalents. De même, nous ne pouvons corrélérer l'aire de ces bandes à la quantité de cations présents dans le feuillet. De plus amples analyses ainsi que l'utilisation de méthodes computationnelles seraient nécessaires pour apporter des éléments de réponse à ces observations.

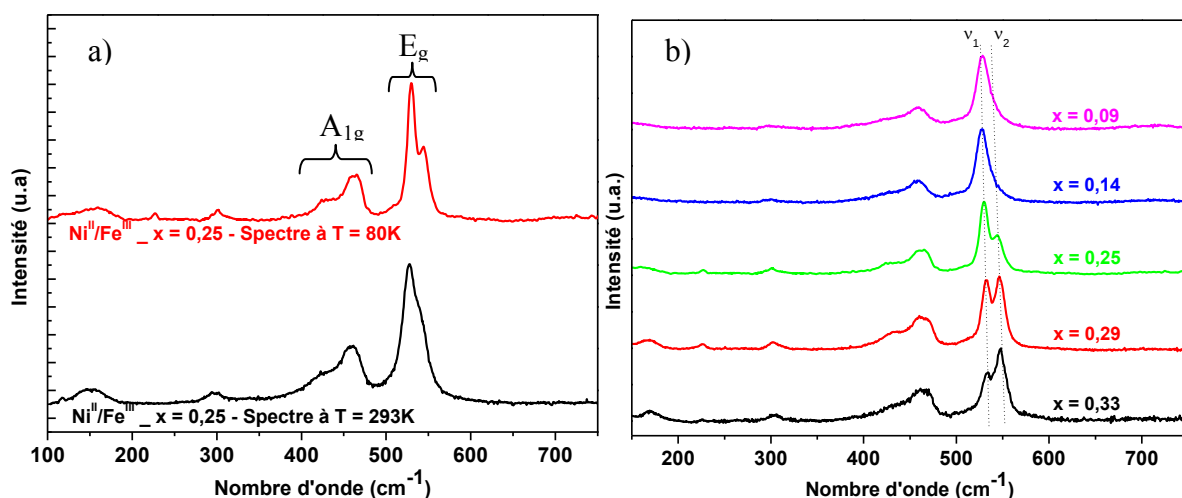


Figure III-17 : Spectres Raman des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  : a) Comparaison des spectres Raman à  $T = 293 \text{ K}$  et  $T = 80 \text{ K}$  pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; b) Spectres Raman pour différentes charges de feuillet à  $T = 80 \text{ K}$ .

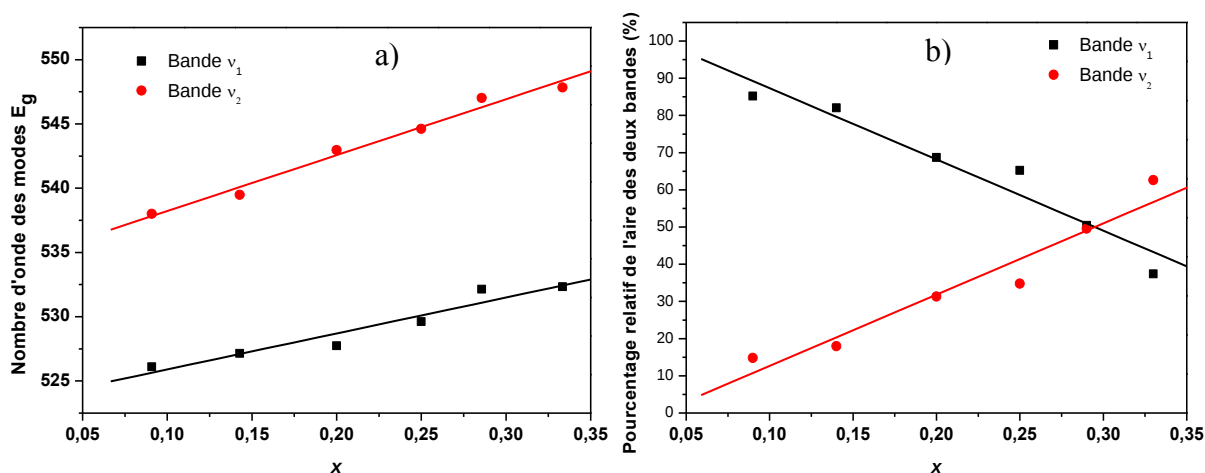


Figure III-18 : Evolution de la fréquence (a) et de l'aire relative (b) des deux composantes du mode  $E_g$  en fonction de la charge du feuillet,  $x_{\text{feuillet}}$ .

## III.6. Discussion sur la relation entre la nature cationique du feuillet et sa flexibilité de composition

Dans la partie précédente, nous avons montré que la méthode de synthèse n'influence pas la flexibilité de composition des HDL. Cela implique que la stabilité des matériaux est d'origine structurale, et par conséquent, que les propriétés générales des cations du feuillet sont déterminants. Compte tenu de l'importante densité de charge des feuillets, les interactions majeures gouvernant la stabilité du matériau sont d'origine électrostatique.

Il est possible d'estimer, dans un premier temps, les interactions électrostatiques en considérant les charges cationiques et anioniques comme des charges ponctuelles. Le modèle peut ensuite être affiné en considérant les propriétés générales des cations, afin d'appréhender la relation entre la nature cationique du feuillet et sa flexibilité de composition.

### III.6.1. Modèle électrostatique

#### III.6.1.1. *Choix d'un modèle structural*

La principale interaction électrostatique stabilisante est l'interaction entre les charges cationiques, induite par la présence des cations trivalents, et des charges négatives des anions présents dans l'interfoliaire. L'importante contraction de l'espacement interfoliaire lorsque la charge du feuillet augmente témoigne de l'importance de cette interaction. Le modèle structural établi est alors indépendant de la nature cationique du feuillet ou de la symétrie de l'anion interfoliaire, puisque ces charges cationiques et anioniques respectivement sont considérées comme des charges ponctuelles.

Le calcul de l'énergie potentielle totale est la somme des énergies potentielles attractives ( $V_{att}$ ) et répulsives ( $V_{rep}$ ). Le calcul de  $V_{att}$  fait intervenir l'interaction entre la charge positive des cations trivalents du feuillet et la charge négative de l'anion interfoliaire, alors que  $V_{rep}$  prend en compte l'interaction répulsive entre deux charges cationiques et entre deux charges anioniques. Ainsi, pour élaborer le modèle structural, il est primordial de considérer le positionnement des charges positives et négatives. De nombreuses études ont été menées afin d'étudier la possibilité d'ordre cationique à courte et longue distance, mais de nombreux résultats contradictoires sont trouvés. Etant donné la faible dimension des cristallites et la présence de nombreux défauts structuraux, l'ordre à longue distance est difficilement mesurable [44]. Cependant, Belloto *et al.* ont observé la présence de pics supplémentaires due à la présence d'une super-maille dans le cas de  $Mg^{II}/Ga^{III}$  et non pour  $Mg^{II}/Al^{III}$ , ce qui fut interprété comme provenant de la plus importante différence de pouvoir diffusant dans le cas de  $Mg^{II}/Ga^{III}$  comparé à  $Mg^{II}/Al^{III}$  [32]. Drits *et al.* ont montré que la présence d'une faible quantité de défauts décroît de manière importante l'intensité de ces réflexions [45]. De manière similaire, Roussel *et al.* ont déterminé que l'intensité de ces réflexions de la supermaille pourrait être de l'ordre de 0,1% de l'intensité de la raie (003) [46]. En revanche, les preuves d'ordre à courte distance sont plus nombreuses. Par exemple, la spectroscopie d'adsorption X (EXAFS) a permis de mettre en évidence que deux cations trivalents n'occupent jamais deux sites adjacents au sein de la même couche cationique, bien

qu'aucune preuve d'ordre à longue distance fut obtenue par analyse DRX [14, 33, 39]. Ainsi, au regard de ces études, une description satisfaisante devrait faire intervenir une distribution ordonnée des charges cationiques et par conséquent des charges anioniques, bien que quelques irrégularités puissent exister. Par conséquent, le modèle électrostatique est élaboré en considérant une distribution de charge ordonnée puisque la quantité de défauts estimée par Cadar *et al.* et Sideris *et al.* est faible [47, 48].

### III.6.1.2. Considération structurale du modèle électrostatique

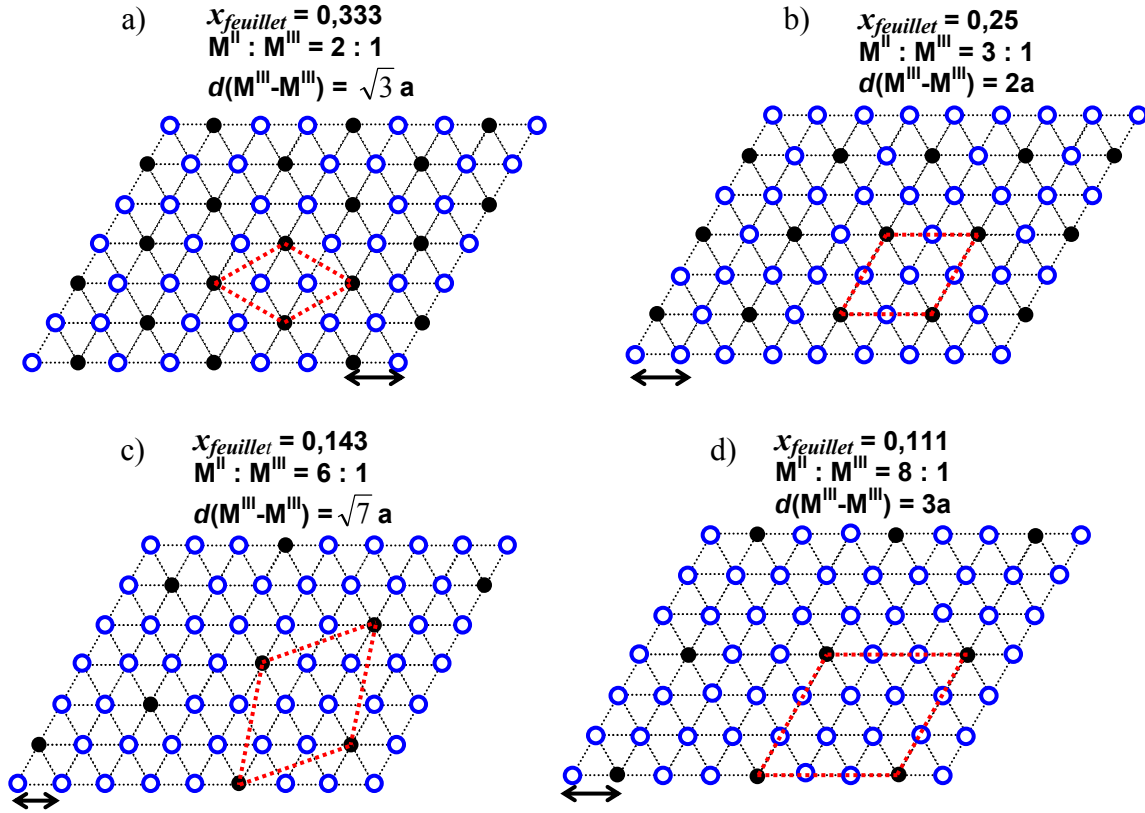


Figure III-19 : Représentation schématique de la distribution des cations au sein du feuillet : a)  $x_{\text{feuille}} = 0,333$  ; b)  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuille}} = 0,143$  ; d)  $x_{\text{feuille}} = 0,111$

La **Figure III-19** considère les différents arrangements des charges cationiques dans le feuillet en considérant une structure ordonnée. **Figure III-19a** est représentative d'un pavage ordonné dans le cas d'une charge de feuillet  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  souvent considérée comme la limite supérieure de composition. En effet, pour une charge plus élevée, la présence de cations trivalents voisins est inévitable, augmentant considérablement la répulsion électrostatique entre les cations trivalents. La super maille de la **Figure III-19a** est caractérisée par une

## Chapitre III : Relation synthèse-structure dans les phases HDL

maille hexagonale de dimension  $d(M^{III} - M^{III}) = \sqrt{3}a$ , où  $a$  représente le paramètre de la maille élémentaire. Il est alors possible de construire de la même manière les différents pavages hexagonaux pour les différentes charges du feuillet, pour lesquelles le paramètre de la super maille i.e.  $d(M^{III}-M^{III})$  augmente lorsque la charge diminue. Ainsi, il existe une relation simple entre la charge du feuillet,  $x_{\text{feuille}}$ , et la distance entre deux cations trivalents,  $d(M^{III}-M^{III})$  :

$$x_{\text{feuille}} = \left[ \frac{a}{d(M^{III} - M^{III})} \right]^2$$

**Equation III-1 : Equation reliant la charge du feuillet,  $x_{\text{feuille}}$ , à la distance entre deux cations trivalents,  $d(M^{III}-M^{III})$ .**

La distribution des cations trivalents dans toutes les structures de la **Figure III-19** est caractérisée par deux mailles bidimensionnelles rhomboédriques avec un angle de  $60^\circ$ . Le modèle considéré ici consiste en un feuillet constitué de 12 charges positives situées sur les sommets des 6 mailles rhomboédriques. La taille de ces mailles correspond à la distance  $d(M^{III}-M^{III})$  séparant les cations trivalents. La charge positive  $+|e|$  se situe alors sur les sites des cations trivalents. Les charges négatives  $-2|e|$  sont parallèles au plan cationique, distant de l'espacement interfoliaire, noté  $h$ , à équidistance de deux charges cationiques (**Figure III-20**). Nous avons également vérifié que la quantité de charges prises en compte (taille du modèle) ainsi que la position de l'anion (barycentre de trois charges positives, ou encore à l'aplomb des charges positives) n'affectent pas les calculs d'énergie potentielle.

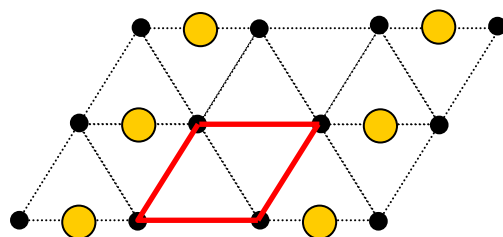
L'énergie potentielle électrostatique est calculée en prenant en compte les charges positives et négatives et la distance entre ces différentes charges selon la formule :

$$V = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{(4\pi\epsilon_0 r_{ij})}$$

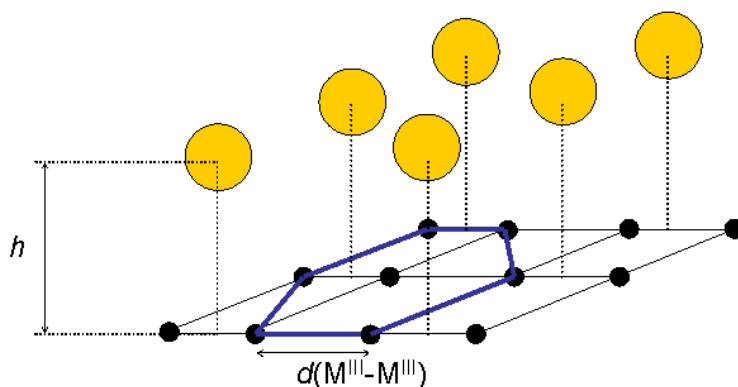
**Equation III-2 : Formule de calcul de l'énergie potentielle électrostatique V.**

où  $q_i$  et  $q_j$  représentent les charges ponctuelles, i.e  $+|e|$  ou  $-2|e|$ , et  $r_{ij}$  la distance entre chaque couple de charges. Une sommation est effectuée sur chaque couple de charges de la **Figure III-20**, ce qui représente 153 interactions. L'énergie potentielle électrostatique est la somme de deux contributions opposées  $V_{\text{att}}$  et  $V_{\text{rep}}$  où  $V_{\text{att}}$  représente l'attraction électrostatique entre

l'excès de charge positive et l'anion ( $V_{att} < 0$ ), et  $V_{rep}$  représente les répulsions entre deux charges identiques ( $V_{rep} > 0$ ).



- Excès de charge positive  $+|e|$  situé sur les sites des cations.
- Charges négatives  $-2|e|$  situés sur les sites des anions.



**Figure III-20 : Représentation schématique des interactions électrostatiques dans le modèle électrostatique.**

### *III.6.1.3. Influence des paramètres $h$ et $d(M^{III}-M^{III})$*

#### **Paramètre $h$**

Dans un premier temps, l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance  $h$ , i.e distance entre la couche cationique et la couche anionique, est considérée. La distance  $d(M^{III}-M^{III})$  est fixé pour des valeurs représentatives de 5,4 Å, 6,4 Å et 9,6 Å, qui correspond respectivement à une charge  $x_{feuille}$  de 0,33, 0,25 et 0,11 en utilisant l'**Equation III-2** avec le paramètre de maille  $a = 3,087$  Å (valeur moyenne des paramètres  $a$  pour le couple  $Ni^{II}/Fe^{III}$  présentée dans le **Tableau C-3** de l'**Annexe C**).

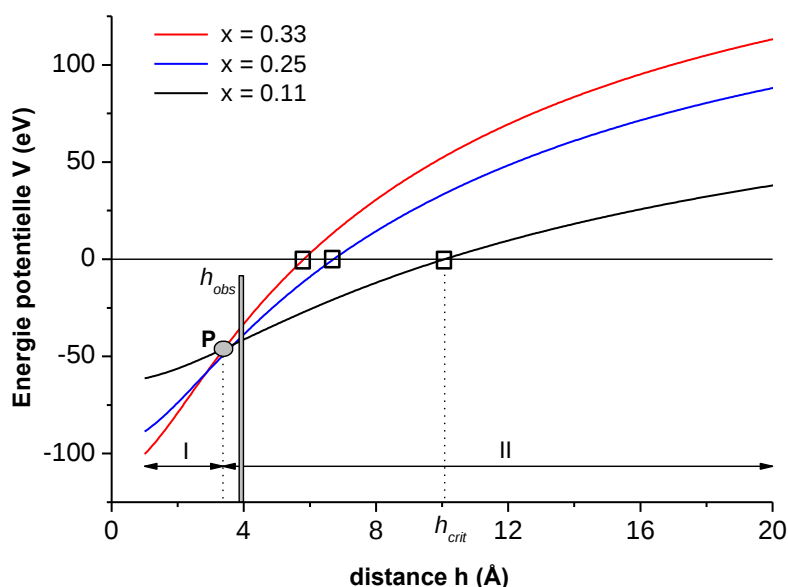


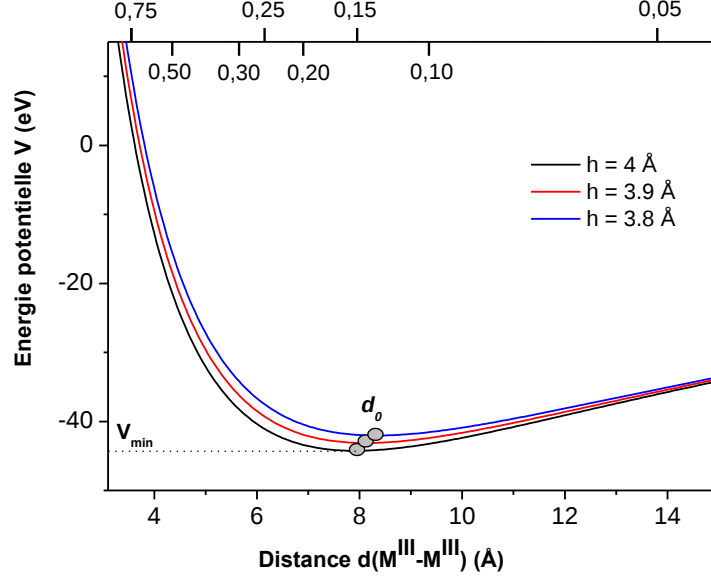
Figure III-21 : Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance  $h$ .

Une évolution type de la courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance  $h$  est présentée **Figure III-21**. Cette courbe consiste en une augmentation monotone du potentiel qui commence à  $V_0$  pour  $h = 0$  et croise l'axe des abscisses  $V = 0$  à une distance critique,  $h_{crit}$ , puis atteint une asymptote pour des grandes distances  $h$ . Ainsi, la configuration la plus stable, donnée par l'énergie potentielle la plus basse, correspond à une distance  $h = 0$ . En effet, dans cette configuration, les charges positives et négatives sont sur un même plan, minimisant alors la distance entre deux charges opposées. Quand la distance  $h$  augmente, l'énergie potentielle  $V_{att}$  augmente également et atteint zéro lorsque  $h$  tend vers l'infini, alors que  $V_{rep}$ , qui ne dépend que du paramètre  $d(M^{III}-M^{III})$  considéré comme fixe, est constant quelle que soit la valeur de  $h$ . Ainsi, quand la valeur de  $h$  diverge, l'énergie potentielle totale atteint une valeur positive correspondant à des systèmes instables. Il est ainsi possible de définir une zone de stabilité des HDL pour lesquels la distance  $h$  doit être inférieure à la distance  $h_{crit}$ . A partir des données des paramètres de maille du **Tableau C-3 (Annexe C)**, tous les couples de cations sont caractérisés par une distance  $h_{obs} = c/6$  située entre 3,7 Å et 4 Å. D'après le modèle électrostatique, une telle distance se situe dans la partie négative de l'énergie potentielle, bien inférieure aux valeurs de  $h_{crit}$ .

Les courbes d'énergie potentielle pour les trois valeurs de charges  $x_{feuille}$ , se coupent en un point, nommé  $P$ . On définit deux zones, I et II, situées de part et d'autre de ce point  $P$ . Pour de faibles valeurs de  $h$  (zone I), le système énergétiquement le plus stable correspond à la charge du feuillet la plus élevée, alors que dans la zone II, l'inverse est observée.

## Paramètre $d(M^{III}-M^{III})$

La variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance  $d(M^{III}-M^{III})$  est présentée **Figure III-22** pour les trois valeurs de  $h_{obs}$ , i.e. 3,8 Å, 3,9 Å, et 4 Å.



**Figure III-22 : Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance  $d(M^{III}-M^{III})$ .**

Pour les plus faibles valeurs de  $d(M^{III}-M^{III})$ , la courbe décroît rapidement pour atteindre un minimum  $V_{min}$ , correspondant à  $d(M^{III}-M^{III}) = d_0$ , et croît légèrement pour  $d(M^{III}-M^{III}) > d_0$ . L'existence d'un minimum de la courbe d'énergie potentielle est due aux effets opposés de la variation des énergies potentielles attractives et répulsives. Ainsi, la distance  $d_0$  correspond à la distance optimale entre les cations trivalents, et est constante proche de 8 Å, quelle que soit la valeur de  $h$ . L'**Equation III-1** permet de calculer les valeurs de la charge  $x_{feuille}$  du feuillet en fonction de la distance  $d(M^{III}-M^{III})$  en utilisant le paramètre de maille  $a = 3,087$  Å. Pour  $0,05 < x_{feuille} < 0,15$ , la courbe d'énergie potentielle décroît légèrement pour atteindre un minimum vers  $x_{feuille} = 0,15$ , et croît plus drastiquement pour des valeurs de charges  $x_{feuille} > 0,15$ . Ainsi, il existe une zone située entre  $0,09 < x_{feuille} < 0,30$  pour laquelle la valeur  $V$  du potentiel reste très proche de la valeur  $V_{min}$ , en très bon accord avec les flexibilités de composition déterminées dans la **partie III.4.2**. L'augmentation brusque de l'énergie potentielle pour des valeurs de  $x_{feuille} > 0,33$  est directement liée à l'augmentation de  $V_{rep}$  entre deux charges cationiques. Néanmoins, le modèle prédit un système instable pour des valeurs  $x_{feuille} > 0,7$ , bien supérieure à la limite  $x_{feuille} = 0,33$  communément admise.

Ce modèle électrostatique met ainsi en évidence l'existence d'un large domaine de composition, pour lequel la valeur de l'énergie potentielle  $V$  est relativement proche de la valeur minimale  $V_{\min}$ . Cependant, comme nous l'avons montré dans la **partie III.4.2**, la gamme de composition des HDL dépend de la nature cationique du feuillet. Dans ce sens, un second modèle est proposé, en prenant en compte le pouvoir polarisant des cations.

### III.6.2. Modèle du pouvoir polarisant

#### III.6.2.1. Définition et considération

Il est admis que l'influence de la nature cationique sur la flexibilité de composition s'explique par les rayons ioniques des cations divalents et trivalents du feuillet (ou la différence de rayon ionique). Ces considérations sont souvent suffisantes pour expliquer les changements observés sur le paramètre  $a$  en fonction de la charge du feuillet. Il est difficile de sonder séparément l'influence des cations divalents et trivalents par des techniques de caractérisation usuelles. Yan *et al.* ont montré par des méthodes computationnelles que la stabilité des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  est corrélée à l'interaction électronique entre les orbitales 2p de l'atome d'oxygène, donneurs d'électrons, et les orbitales 3s et 3p des atomes Mg et Al, agissant comme accepteurs d'électrons [43]. Ainsi, la taille et les propriétés électroniques des cations sont à considérer pour comprendre l'influence de la nature cationique sur la flexibilité de composition.

Ces deux paramètres peuvent être rassemblés en une grandeur unique en considérant le pouvoir polarisant des cations [49]. En assimilant le cation à une sphère, sa charge serait distribuée sur sa surface, qui dépend du carré du rayon ionique. Ainsi, le paramètre  $Z/r^2$ , dénommé pouvoir polarisant, peut être interprété comme une mesure de la force exercée par le cation sur son environnement, modifiant la distribution électronique des atomes voisins, de telle sorte que la longueur de liaison ainsi que les angles en sont modifiés. Cette anisotropie électronique peut avoir des effets très importants sur toute la structure.

L'intensité d'un champ électrique provenant d'une distribution de charge sphérique, calculée à une distance suffisamment loin de l'environnement proche de l'atome, est indépendante du rayon ionique de cet atome. Ainsi, il est possible de calculer l'énergie potentielle en considérant des charges ponctuelles. Dans le feuillet brucitique, les cations se trouvent dans un environnement octaédrique, ce qui implique que l'intensité d'un champ électrique calculée au niveau des atomes d'oxygène voisins est dépendante du rayon ionique

des cations du feuillet. Le pouvoir polarisant, prenant en compte à la fois les propriétés électroniques et le rayon ionique de l'atome permet d'estimer de telles interactions.

### *III.6.2.2. Application au système HDL pour différents couples $M^{II}$ et $M^{III}$ .*

Dans le feuillet brucitique, la distribution électronique de l'oxygène doit être fortement influencée par le pouvoir polarisant des cations. La densité électronique de l'oxygène est localisée le long de la liaison  $M - O$ , de telle sorte que l'oxygène du groupement hydroxyle développerait un défaut partiel de charge. La stabilité de la phase HDL serait alors directement influencée par cette anisotropie de distribution électronique autour de l'atome d'oxygène. Dans ce contexte, la distribution électronique de l'atome d'oxygène se décompose selon les axes cristallographiques de la maille hexagonale :

- (i) Selon l'axe  $c$  : Une interaction favorable provient de la facilité de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle du feuillet à former des liaisons hydrogène avec les espèces interfoliaires. La force de cette interaction est directement liée à la polarité de la liaison  $MO-H$ . Celle-ci est plus importante lorsque l'atome d'oxygène est lié à un cation de fort pouvoir polarisant.
- (ii) Dans le plan  $(ab)$  : Une interaction défavorable est due à la localisation préférentielle des électrons le long des liaisons  $M-O$ , entraînant une distribution électronique inégale autour de l'atome d'oxygène. Plus le champ électrique exercé par le cation est important, plus la densité électronique de l'atome d'oxygène sera polarisée le long de la liaison entre le cation et l'oxygène. Par conséquent, la distance  $M-O$  serait plus courte, conduisant à une déformation des octaèdres voisins. Des analyses EXAFS ont mis en évidence que la distance  $M^{II}-O$  est généralement plus longue que la distance  $M^{III}-O$  [46].

Etant donné que les liaisons hydrogènes sont énergétiquement plus faibles que les interactions électrostatiques, la distorsion des octaèdres pourrait être le facteur déterminant de la stabilité structurale des HDL. L'énergie des interactions mise en jeu par le pouvoir polarisant étant bien différente, nous pouvons suggérer qu'il devrait exister un champ électrique optimum, permettant de minimiser les interactions négatives au profit des interactions positives, dans une large gamme de composition.

La **Tableau III-3** présente les données calculées du pouvoir polarisant pour différents cations  $M^{II}$  et  $M^{III}$  dans un environnement octaédrique. Le modèle du pouvoir polarisant est construit en considérant une combinaison linéaire des pouvoirs polarisants des cations

## Chapitre III : Relation synthèse-structure dans les phases HDL

divalents  $P(M_{\text{oct}}^{\text{II}})$  et trivalent  $P(M_{\text{oct}}^{\text{III}})$ , pondérés par leur proportion relative dans le feuillet. La formule peut être exprimée par :

$$P(M^{\text{II}} - M^{\text{III}} \text{HDL}) = (1 - x)P(M_{\text{oct}}^{\text{II}}) + xP(M_{\text{oct}}^{\text{III}})$$

Où  $P$  est le pouvoir polarisant,  $Z/r^2$ , et  $x$ , la charge du feuillet.

**Tableau III-3 : Calcul du pouvoir polarisant pour quelques cations en coordinence octaédrique.**

|                                       | $Z$ | $R(\text{\AA})$ | $Z/r^2 (\text{\AA}^{-2})$ |
|---------------------------------------|-----|-----------------|---------------------------|
| $\text{Ni}_{\text{oct}}^{\text{II}}$  | 2   | 0,69            | 4,20                      |
| $\text{Mg}_{\text{oct}}^{\text{II}}$  | 2   | 0,72            | 3,86                      |
| $\text{Co}_{\text{oct}}^{\text{II}}$  | 2   | 0,75            | 3,60                      |
| $\text{Fe}_{\text{oct}}^{\text{II}}$  | 2   | 0,78            | 3,28                      |
| $\text{Ca}_{\text{oct}}^{\text{II}}$  | 2   | 1               | 2,00                      |
| $\text{Fe}_{\text{oct}}^{\text{III}}$ | 3   | 0,645           | 7,21                      |
| $\text{Al}_{\text{oct}}^{\text{III}}$ | 3   | 0,535           | 10,48                     |
| $\text{Ga}_{\text{oct}}^{\text{III}}$ | 3   | 0,62            | 7,80                      |

Le calcul du pouvoir polarisant pour les différents HDL  $M^{\text{II}} - M^{\text{III}}$  en fonction de la charge du feuillet est présenté **Figure III-23**. L'extrapolation de ces courbes vers  $x_{\text{feuille}} = 0$  et  $x_{\text{feuille}} = 1$  correspond au pouvoir polarisant du cation divalent  $M_{\text{oct}}^{\text{II}}$  et trivalent  $M_{\text{oct}}^{\text{III}}$  respectivement. Les courbes sont linéaires et croissent lorsque la charge du feuillet augmente, en conséquence du pouvoir polarisant plus important du cation trivalent. Pour une même valeur de  $x_{\text{feuille}}$ , la différence de pouvoir polarisant s'explique simplement par la différence de rayon ionique. Par conséquent, lorsque la différence de pouvoir polarisant entre  $M^{\text{II}}$  et  $M^{\text{III}}$  est faible, une ségrégation de phase de type  $M(\text{OH})_2$  est moins favorable pour les plus basses charges. Inversement, une importante différence de pouvoir polarisant favorise une ségrégation de phase pour les faibles valeurs de  $x$ , limitant alors la flexibilité de composition. Nous avons vu au **paragraphe III.4.2**, que les HDL à base de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  présentent la plus grande flexibilité de composition puisqu'il est possible de faire varier la charge du feuillet sur la gamme  $0,09 \leq x_{\text{feuille}} \leq 0,33$ . Si nous considérons le pouvoir polarisant de cet HDL en  $x_{\text{feuille}} = 0,09$  (point M) comme le champ électrique minimum pour garantir la stabilité du matériau, et

que l'on extrapole cette valeur aux autres couples, nous pouvons définir la limite basse de composition de ces HDL. Par exemple, la droite d'équation  $y = 4,47$  coupe la droite du couple  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  au point N. L'abscisse de ce point représente la limite basse de composition de la phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , i.e.  $x_{\min} = 0,18$ . De la même manière, l'abscisse correspondant au point O, donne une limite de composition pour le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  de  $x_{\min} = 0,24$  et  $x_{\min} = 0,31$  pour le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  (point P). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour ces différents couples (**partie III.4.2**).

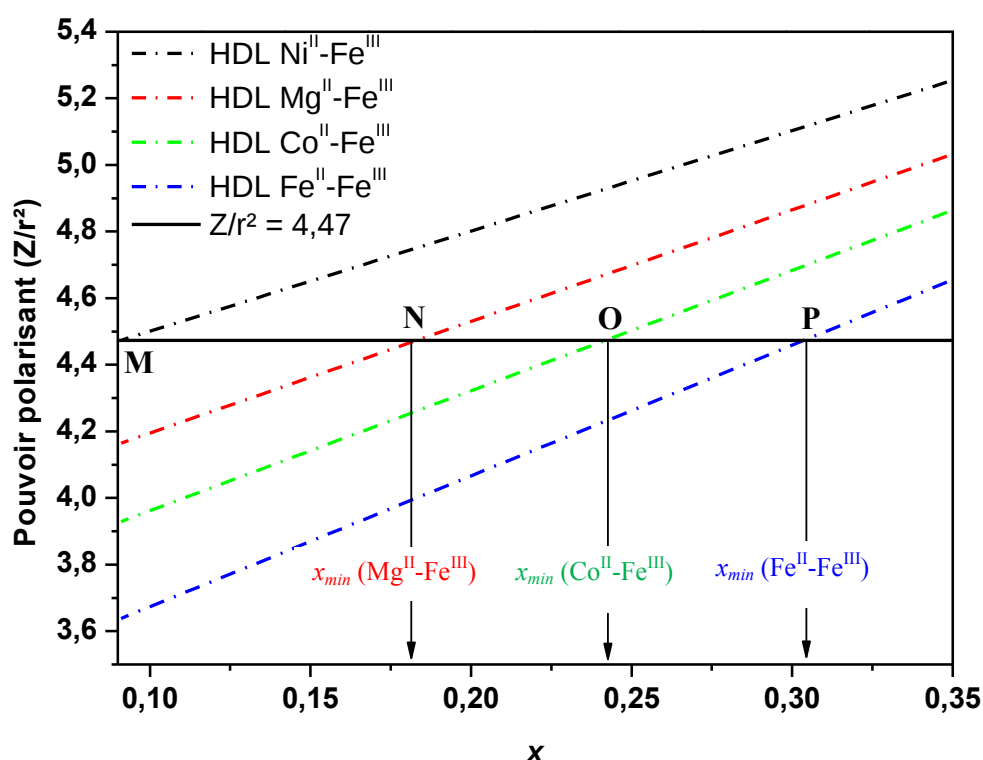


Figure III-23: Evolution du pouvoir polarisant des HDL en fonction de la charge du feuillet,  $x_{\text{feuille}}$

### III.6.2.3. Implication du modèle du pouvoir polarisant

La stabilité structurale et la gamme de composition des HDL sont considérées comme dépendantes de deux interactions principales, agissant dans deux directions différentes. L'intensité relative de ces deux interactions dépend de la nature cationique du feuillet. L'interaction décrite dans la direction  $c$  de la maille hexagonale est attribuée aux liaisons hydrogène et aux interactions électrostatiques. La valeur absolue du pouvoir polarisant donne une bonne estimation de la polarité de la liaison  $\text{MO} - \text{H}$ , responsable de la densité du réseau de liaisons hydrogène. Ainsi, ce modèle expliquerait l'évolution de l'espacement interfoliaire des systèmes ternaires  $[\text{Ni}_{6-y}\text{Mg}_y\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en fonction de  $y$ , alors que la charge

du feuillet est constante [50]. Nous pouvons également noter que l'espacement interfoliaire des couples  $M^{II}/Al^{III}$  est toujours inférieur à celui des couples  $M^{II}/Fe^{III}$ , qui peut s'expliquer par un réseau de liaisons hydrogène plus dense. La seconde contribution et probablement la plus critique sur la gamme de composition, est attribuée à la distorsion des octaèdres au sein du feuillet brucitique. Cette distorsion est d'autant plus importante que la différence de pouvoir polarisant entre le cation divalent et trivalent est importante. Ainsi, ce modèle pourrait également expliquer la faible variabilité chimique des HDL de type  $Ca^{II}/Al^{III}$  ainsi que la coordination par 6 groupements OH et une molécule d'eau de ces octaèdres cationiques. La détermination de la limite de composition de ces HDL, en prenant en compte le pouvoir polarisant du calcium ( $P(Ca^{II}) = 2$ ) et de l'aluminium ( $P(Al^{III}) = 10$ ) aboutit à une valeur  $x_{min} = 0,33$  en bon accord avec celle déterminée par Rousselot *et al.* [51].

### III.7. Conclusions

Cette partie illustre que le choix de la méthode de synthèse dépend de l'objectif pour lequel la phase HDL est destinée. Si des informations structurales fines sont recherchées, des phases pures, avec de faible défaut d'empilement, et des tailles de particules homogènes sont nécessaires. De telles caractéristiques sont fournies par la méthode « DL » pour les couples  $Ni^{II}/M^{III}$  et pour l'ensemble des couples, par la méthode « pHstat ». Par opposition, si l'enjeu est la réactivité de ces phases, un matériau de plus faible cristallinité avec de nombreux défauts peut conférer une surface spécifique plus importante. La méthode « CD » est particulièrement indiquée, et peut s'effectuer à plus grande échelle. Alors que la morphologie et la structuration des phases HDL dépendent de la méthode de synthèse, la flexibilité de composition n'est pas influencée. En revanche, la nature cationique du feuillet gouverne la stabilité de ces systèmes ainsi que leur gamme de composition. Ainsi, les phases HDL comprenant des cations  $Ni^{II}$  existent sur une très large gamme de composition alors que celles comprenant des cations  $Fe^{II}$  existent avec une charge unique ( $x_{feuille} = 0,33$ ). Deux modèles sont proposés pour expliquer cette différence de flexibilité de composition. En calculant l'énergie potentielle en fonction de la charge, considérant les cations comme des charges ponctuelles, nous avons montré que le minimum d'énergie correspond à un HDL de charge  $x_{min} = 0,15$ , ce qui est légèrement inférieur à la charge naturelle des minéraux ( $x_{feuille} = 0,25$ ). En considérant la charge et le rayon des cations, un second modèle est proposé. Nous observons que plus la différence de pouvoir polarisant entre les cations divalents et trivalents est faible, plus la gamme de composition de la phase HDL est large. La distorsion des

octaèdres, fonction de la densité de charge des cations, pourrait être responsable des limites de flexibilité.

### III.8. Références bibliographiques

1. Yun, S.K. and T.J. Pinnavaia, *Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(2): p. 348-354.
2. Grosso Jr., R.P., et al., *Main effects in the syntheses of Cu/Cr layered double hydroxides* Chemistry of Materials, 1992. **4**(4): p. 922-928.
3. Allada, R.K., et al., *Thermochemistry of Hydrotalcite-like Phases Intercalated with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(9): p. 2455-2459.
4. Bravo-Suárez, J.J., E.A. Pérez-Mozo, and S. Ted Oyama, *Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**(1): p. 1-17.
5. Othman, M.R., N.M. Rasid, and W.J.N. Fernando, *Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **93**(1-3): p. 23-28.
6. Klopogge, J.T., L. Hickey, and R.L. Frost, *The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(11): p. 4047-4057.
7. Darder, M., et al., *Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(8): p. 1969-1977.
8. Miyata, S., *Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition*. Clays and Clay Minerals, 1980. **28**(1): p. 50-56.
9. Hickey, L., J.T. Klopogge, and R.L. Frost, *Effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminum hydrotalcites* Journal of Materials Chemistry, 2000. **35**(17): p. 4347-4355.
10. Faour, A., V. Prévot, and C. Taviot-Gueho, *Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(4): p. 487-490.
11. Britto, S., et al., *Polymorphism and Structural Disorder in the Carbonate Containing Layered Double Hydroxide of Li with Al*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(25): p. 9510-9515.
12. Radha, A.V. and C.K. Shivakumara, P.V., *DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs)* Clays and Clay Minerals, 2005. **53**(5): p. 520-527.
13. Gordijo, C.R., V.R. Leopoldo Constantino, and D. de Oliveira Silva, *Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in N,N-dimethylformamide-ethanol solvent mixture*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(7): p. 1967-1976.
14. Leroux, F., et al., *Delamination and restacking of layered double hydroxides* Journal of Materials Chemistry 2001. **11**(1): p. 105-112.
15. Kanatzidis, M.G., et al., *New intercalation compounds of conjugated polymers. Encapsulation of polyaniline in molybdenum disulfide*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(5): p. 595-596.
16. Hansen, H.C.B. and C. Bender Koch, *Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust" activation energy and reaction mechanism*. Clay Minerals, 1998. **33**: p. 87-101.

17. Choi, J. and B. Batchelor, *Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper*. Chemosphere, 2008. **70**(6): p. 1108-1116.
18. O'Loughlin, E.J., et al., *Reduction of AgI, AuIII, CuII, and HgII by FeII/FeIII hydroxysulfate green rust*. Chemosphere, 2003. **53**(5): p. 437-446.
19. Pasel, J., et al., *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18**(3-4): p. 199-213.
20. Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, *Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(9): p. 3642-3650.
21. Ruano-Casero, R.J., M.E. Pérez-Bernal, and V. Rives, *Preparation and Properties of Nickel and Iron Oxides obtained by Calcination of Layered Double Hydroxides*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2005. **631**(11): p. 2142-2150.
22. Pérez-Ramírez, J., et al., *A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(10): p. 2529-2536.
23. Pérez-Ramírez, J., et al., *Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **23**(1): p. 59-72.
24. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
25. Boclair, J.W. and P.S. Braterman, *Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts*. Chemistry of Materials 1999. **11**(2): p. 298-302.
26. Radha, A. and P. Kamath, *Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs)*. Bulletin of Materials Science, 2003. **26**(7): p. 661-666.
27. Radha, A.V., P.V. Kamath, and C. Shivakumara, *Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld andDIFFaX approach*. Acta Crystallographica Section B Structural Science, 2007. **63**(2): p. 243-250.
28. Naghash, A., T.H. Etsell, and B. Lu, *Mechanisms involved in the formation and growth of Al-Cu-Ni hydrotalcite-like precipitates using the urea hydrolysis scheme*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(22): p. 2562.
29. Costantino, U., et al., *New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials*. European Journal of Inorganic Chemistry, 1998. **1998**(10): p. 1439-1446.
30. Tao, Q., et al., *Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(3): p. 869-875.
31. Klopogge, J.T. and R.L. Frost, *Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(2): p. 506-515.
32. Bellotto, M., et al., *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry*. Journal of Physical Chemistry 1996. **100**(20): p. 8527-8534.
33. Vucelic, M., W. Jones, and G.D. Moggridge, *Cation ordering in synthetic layered double hydroxides*. Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(6): p. 803-813.
34. Khan, A.I. and D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3191-3198.

35. Bravo-Suárez, J.J., E.A. Páez-Mozo, and S.T. Oyama, *Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach*. Química Nova, 2004. **27**: p. 601-614.
36. López-Salinas, E., et al., *Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like  $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$* . Langmuir, 1997. **13**(17): p. 4748-4753.
37. Thevenot, F., R. Szymanski, and P. Chaumette, *Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 1989. **37**(5): p. 396-402.
38. Das, S. and M.J. Hendry, *Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes*. Chemical Geology, 2011. **290**(3-4): p. 101-108.
39. Leroux, F., et al., *Effect of layer charge modification for Co-Al layered double hydroxides: Study by X-ray absorption spectroscopy*. Solid State Sciences, 2001. **3**(1-2): p. 81-92.
40. Brindley, G.W., S. Kikkawa, and A. crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates. American Mineralogist, 1979. **64**: p. 836-843
41. Ruby, C., et al., *Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass balance diagram*. Comptes Rendus - Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 420-432.
42. Rozov, K., et al., *Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(8): p. 1248-1254.
43. Yan, H., et al., *Density functional theory study on the influence of cation ratio on the host layer structure of Zn/Al double hydroxides*. Particuology, 2010. **8**(3): p. 212-220.
44. Hofmeister, W. and H.V. Platen, *Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures*. Crystallography Reviews, 1992. **3**(1): p. 3-26.
45. Drits, V.A. and A.S. Bookin, in *Layered Double hydroxides : Present and Future*, V. Rives, Editor. 2001, Nova Science Publishers: New York.
46. Roussel, H., et al., *Cationic Order and Structure of  $[Zn-Cr-Cl]$  and  $[Cu-Cr-Cl]$  Layered Double Hydroxides: A XRD and EXAFS Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(25): p. 5915-5923.
47. Cadars, S., et al., *Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides*. Chemistry of Materials, 2011. **23**: p. 2821-2831.
48. Sideris, P.J., et al., *Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy*. Science, 2008. **321**(5885): p. 113-117.
49. Ahrens, L.H., *Anion Affinity and Polarizing Power of Cations*. Nature, 1952. **169**(4298): p. 463-463.
50. Frost, R. and K. Erickson, *Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **76**(1): p. 217-225.
51. Rousselot, I., et al., *Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series  $Ca_2M_3(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$  ( $M^{3+}$ :  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and  $Sc^{3+}$ ) by X-Ray Powder Diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **167**(1): p. 137-144.

## Chapitre IV :

---

# Echange anionique et Structuration de l'espace interfoliaire

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### Sommaire

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.1. Introduction.....                                                                                                                                                       | 149 |
| IV.2. Conversion des HDL-CO <sub>3</sub> en HDL-A (A = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> ) ..... | 151 |
| IV.3. Caractérisation des phases HDL précurseurs et échangés.....                                                                                                             | 152 |
| IV.3.1. Phase Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> .....                                                                                                                       | 152 |
| IV.3.2. Phase Ni <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> .....                                                                                                                       | 157 |
| IV.3.3. Conclusion .....                                                                                                                                                      | 160 |
| IV.4. Influence de la nature anionique sur la structuration du matériau. ....                                                                                                 | 161 |
| IV.4.1. Diffraction des Rayons X .....                                                                                                                                        | 161 |
| IV.4.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 163 |
| IV.5. Structuration du matériau en fonction de la nature des cations du feuillet. ....                                                                                        | 166 |
| IV.5.1. Diffractions des Rayons X.....                                                                                                                                        | 167 |
| IV.5.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 168 |
| IV.6. Structuration du matériau en fonction de la charge du feuillet. ....                                                                                                    | 173 |
| IV.6.1. Diffraction des Rayons X .....                                                                                                                                        | 173 |
| IV.6.2. Spectroscopie vibrationnelle.....                                                                                                                                     | 175 |
| IV.7. Etude de la déshydratation des phases HDL. ....                                                                                                                         | 197 |
| IV.7.1. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – Cl <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                                         | 197 |
| IV.7.2. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                           | 206 |
| IV.7.3. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                            | 213 |
| IV.7.4. Mg <sup>II</sup> /Al <sup>III</sup> – ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .....                                                           | 220 |
| IV.8. Conclusion.....                                                                                                                                                         | 225 |
| IV.9. Références bibliographiques .....                                                                                                                                       | 226 |

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.1. Introduction.

Une des propriétés les plus exploitées des HDL est leur capacité d'échange anionique [1-4]. Ces matériaux ont donc été envisagés dans la capture de polluants [5, 6], dans l'intercalation d'espèces photoactives [7, 8], ou encore dans la diffusion contrôlée de principes actifs à des fins thérapeutiques [9, 10]. Afin d'accroître la potentialité des phases HDL dans des domaines aussi variés, et d'élaborer des matériaux fonctionnels et ajustables, la chimie du domaine interfeuille doit être davantage comprise [11].

Alors que le feuillet est caractérisé par de fortes liaisons iono-covalentes, les interactions entre le feuillet et l'anion interfoliaire sont davantage électrostatiques (interaction coulombienne et liaison hydrogène) [12]. Ces interactions faibles gouvernent majoritairement la structuration du matériau, et sa réactivité :

- Plus la charge du feuillet est forte, plus les interactions coulombiennes entre le feuillet et l'anion interfoliaire sont fortes. Ainsi, pour un même anion, la force de cette interaction augmente lorsque la charge du feuillet augmente [12].
- Plus la charge de l'anion intercalé est élevée, plus les interactions coulombiennes sont fortes. Pour une même charge du feuillet, l'affinité anionique pour le feuillet varie dans l'ordre  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  [11, 13].
- La séquence d'empilement des HDL détermine la symétrie des sites interfoliaires. Les liaisons hydrogène étant directionnelles, la symétrie de l'anion peut induire un changement de polytype afin de maximiser ces interactions [14, 15].

L'affaiblissement des interactions coulombiennes (force prépondérante de la stabilité structurale des HDL) induit généralement des défauts turbostratiques, ainsi qu'une instabilité thermodynamique. Par conséquent, le choix d'une large molécule organophile peut s'avérer avantageux dans les réactions de délamination [16-18].

En considérant la formule chimique des HDL, la capacité d'intercalation des anions devrait augmenter avec la charge cationique. Cependant, la capacité d'intercalation dépend à la fois de la densité de charge du feuillet qui conditionne le volume dans l'espace interfoliaire disponible pour l'anion, et également de la densité de charge et de la taille de l'anion. Dans le cas de simples oxoanions, ou d'anions monoatomiques, la quantité d'anion pouvant être intercalée dépend principalement de la charge [19]. La méthode d'intercalation d'anions joue aussi un rôle crucial : lors des synthèses directes, le pH de la solution est fortement basique, et

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

par conséquent l'intercalation préférentielle de carbonate peut s'opérer si aucune précaution n'est prise. De plus, cette méthode fournit généralement des matériaux de faible cristallinité, avec de nombreux défauts d'empilement, si la symétrie de l'anion n'est pas adaptée à celle de l'espace interfoliaire [15]. Or, dans une étude structurale, la cristallinité du matériau a son importance. Par conséquent, il est nécessaire que le matériau synthétisé soit le plus régulier possible, c'est-à-dire, que les défauts d'empilements soient minimales. La synthèse de phase HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est donc indispensable, puisque la symétrie des anions carbonates joue un rôle structurant important (**Chapitre II et III**). L'échange anionique à partir de ces phases carbonatées précurseurs permet ainsi de conserver la structuration de la matrice hôte [20-22]. Récemment, Iyi *et al.* ont proposé une méthode d'échange en milieu eau-alcool très efficace permettant une intercalation rapide de nombreux anions [22].

La nature précise du milieu interfoliaire est très complexe de par la nature des forces qui la composent. Les nombreuses liaisons hydrogène établies entre le feuillet et/ou entre les espèces interfoliaires (anions et eau) contribuent fortement au désordre structural. La symétrie et la densité de charge de l'anion sont aussi des facteurs primordiaux puisqu'ils régissent les forces relatives des interactions électrostatiques. Selon le modèle du pouvoir polarisant, décrit au **Chapitre III**, nous avons conclu que la nature des cations impliqués dans le feuillet joue un rôle certain sur la polarisation des groupements hydroxyles, et par conséquent sur la force des liaisons hydrogène que ces groupements peuvent établir.

Dans ce chapitre, des phases HDL de nature des cations et de stœchiométrie variables ont été synthétisées par la méthode « pHstat » afin d'obtenir des précurseurs carbonatés. Ces précurseurs ont ensuite été échangés par différentes méthodes de la littérature, afin d'identifier une méthode fonctionnant quelle que soit la nature du feuillet ou de l'anion. Ainsi, une étude structurale sera menée en comparant l'influence de la nature anionique sur la structuration du matériau, et l'influence de la composition cationique ou de la charge du feuillet sur l'organisation du milieu interfoliaire. Notre investigation reposera sur une approche multitechnique associant spectroscopies vibrationnelles et diffraction des rayons X afin d'obtenir des informations aussi bien à l'échelle des cristallites qu'à l'échelle moléculaire.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.2. Conversion des HDL-CO<sub>3</sub> en HDL-A (A = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)

Les précurseurs carbonatés sont obtenus par la méthode « pHstat » suivi d'un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 20 h (**Chapitre III et Annexe C**). Cette méthode est particulièrement bien adaptée car elle est applicable quelle que soit la nature des cations du feuillet, et permet l'obtention de matériau sans défaut d'empilement. Le fort caractère structurant des anions carbonate implique qu'ils sont plus difficilement échangeables que les autres anions. Ainsi, de nombreuses méthodes de décarbonatation des phases HDL sont proposées. Toutes ces méthodes se fondent sur l'équilibre suivant :



Afin de remplacer les anions carbonates par des anions de plus faible affinité, l'équilibre doit être déplacé vers la droite. Par conséquent, l'utilisation de solution acide, et sous bullage de gaz inerte (généralement argon ou azote), est indispensable. Iyi *et al.* ont proposé trois méthodes de décarbonatation :

- **Méthode 1 : Mélange Acide/Sel** [20]: Cette méthode consiste en l'utilisation d'un acide fort en présence d'une forte concentration de sels contenant l'anion que l'on souhaite intercaler. Par exemple, dans le cas d'un échange  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ , une solution acide contenant HCl (10<sup>-3</sup> M) / NaCl (2 M) est utilisée. Il est important de parfaitement contrôler la quantité de HCl ajoutée en solution afin d'éviter la dissolution de la phase HDL.
- **Méthode 2 : Mélange Tampon/Sel** [21] : L'acide fort de la méthode précédente est remplacé par une solution tampon, généralement un mélange acide acétique/acétate. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de contrôler le pH de la solution.
- **Méthode 3 : Acide/Alcool** [22] : Bien que l'échange soit extrêmement rapide dans ces deux méthodes précédentes, l'utilisation d'une grande quantité de sel nécessite de nombreux lavages post-échanges. Cette troisième méthode s'opère en très faible excès de l'anion que l'on veut échanger. L'échange est effectué en milieu alcoolique, et nécessite l'utilisation d'un acide fort. L'acide permet à la fois de déplacer l'équilibre vers la formation de CO<sub>2</sub>, mais apporte également

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

suffisamment de contre-ions pour effectuer l'échange. L'utilisation d'un solvant moins dissociant que l'eau est indispensable pour éviter la dissolution du matériau.

Les méthodes 1 et 2 sont efficaces lorsque les anions ont une relativement bonne affinité pour la phase HDL, tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cependant, les anions de plus faibles affinités tels que  $\text{ClO}_4^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  requièrent généralement d'effectuer un double échange : un premier échange pour convertir les HDL- $\text{CO}_3$  en HDL- $\text{Cl}$  et un second échange permettant de convertir les HDL- $\text{Cl}$  en HDL- $\text{NO}_3/\text{ClO}_4$  (**Annexe D**). Ces méthodes sont ainsi lourdes à mettre en place (impliquant des rendements faibles du fait du double échange). La méthode 3 est remarquable puisque, même les anions de très faibles affinités remplacent aisément les carbonates interfoliaires. Nous avons adopté cette méthode, décrite en détail dans l'**Annexe D**. Notons que l'intercalation de l'anion sulfate n'a pas été fructueuse pour tous les matériaux. Aussi, les résultats associés à cet anion ne seront discutés que ponctuellement dans ce chapitre. Par conséquent, l'interprétation des spectres vibrationnels en est grandement compliquée.

### IV.3. Caractérisation des phases HDL précurseurs et échangés.

Plusieurs critères sont utilisés pour juger de l'efficacité d'une méthode d'échange : le critère fondamental est l'obtention d'une phase pure pour des anions présentant une affinité faible pour la phase HDL (tels que  $\text{NO}_3^-$  ou encore  $\text{ClO}_4^-$ ), et ce, quelles que soient la nature des cations et la charge du feuillet

Comme il a été mentionné auparavant, seule la méthode 3 permet un échange  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{ClO}_4^-$  total sans passer par des intermédiaires chlorurés ou nitrates. Par conséquent, nous avons concentré nos efforts sur cette méthode. Afin de s'assurer du succès de la méthode d'échange, les solides synthétisés pour différents couples  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ) sont systématiquement analysés par diffraction des rayons X, IR et Raman. Nous allons ici ne présenter les résultats que pour deux couples qui se distinguent par une nature des cations complètement différente :  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ .

#### IV.3.1. Phase $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$

Les analyses DRX sont souvent exploitées pour s'assurer de la nature de l'anion intercalé, bien qu'une mesure indirecte en soit donnée. En effet, la charge et la dimension

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

de l'anion interfoliaire modifie l'espacement interfoliaire, et par conséquent, impliquent un déplacement des raies de diffraction basales (00l).

### IV.3.1.1. Analyse DRX

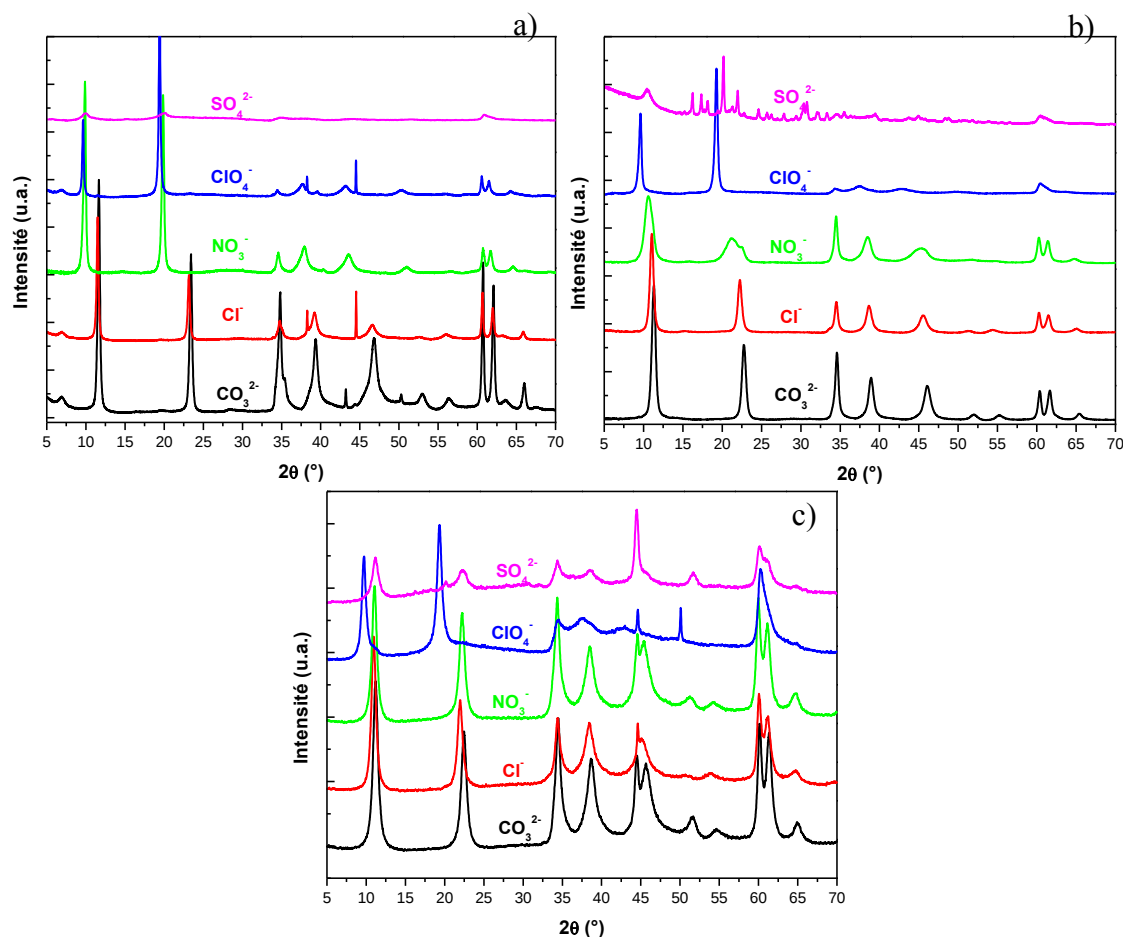


Figure IV-1 : Diffractogrammes des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  échangés :

a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$

Les diffractogrammes des différents matériaux échangés sont présentés **Figure IV-1**. La position des raies de diffraction peut sans ambiguïté être assignée à une structure rhomboédrique ( $-h + k + l = 3n$ ). La présence des raies (012), (015) et (018) témoigne d'un polytype  $3R_1$ . Les raies (003) et (006), qui permettent d'estimer la dimension interfoliaire, sont fortement dépendantes de la nature anionique. L'absence des raies de diffraction de la phase précurseur carbonatée sur les diffractogrammes des phases échangées traduit un échange total. La largeur des raies (003) et (006) de la phase précurseur est conservée lors de l'échange pour les différentes charges. Ainsi, nous observons des raies fines pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  et des raies plus larges dans le cas du matériau avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ . Ces résultats appuient l'hypothèse que le

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

processus d'échange est un mécanisme topotactique. Pour des raisons méconnues, les phases sulfatées avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  présentent de nombreuses raies fines, empêchant la détermination précise des paramètres de maille.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de ces phases échangées sont présentés dans le **Tableau IV-1**. Nous constatons que la taille de l'anion et sa symétrie gouvernent l'espacement interfoliaire comme le témoigne l'évolution du paramètre de maille  $c$ . Ainsi, les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{ClO}_4^-$ , de symétrie tétraédrique, possèdent une dimension interfoliaire plus grande. Le paramètre  $a$  n'évolue que très peu en fonction de la nature anionique mais davantage en fonction de la charge du feuillet. Ainsi, nous garantissons que la charge du feuillet est différente.

**Tableau IV-1 : Paramètres de maille des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  échangés.**

|                                      | $x_{\text{feuille}} = 0,33$                         | $x_{\text{feuille}} = 0,25$                         | $x_{\text{feuille}} = 0,20$                         |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b><math>\text{CO}_3^{2-}</math></b> | $c = 22,773 \text{ \AA}$<br>$a = 3,048 \text{ \AA}$ | $c = 23,470 \text{ \AA}$<br>$a = 3,064 \text{ \AA}$ | $c = 23,713 \text{ \AA}$<br>$a = 3,074 \text{ \AA}$ |
| <b><math>\text{Cl}^-</math></b>      | $c = 23,065 \text{ \AA}$<br>$a = 3,051 \text{ \AA}$ | $c = 23,989 \text{ \AA}$<br>$a = 3,068 \text{ \AA}$ | $c = 24,236 \text{ \AA}$<br>$a = 3,077 \text{ \AA}$ |
| <b><math>\text{NO}_3^-</math></b>    | $c = 26,820 \text{ \AA}$<br>$a = 3,047 \text{ \AA}$ | $c = 25,223 \text{ \AA}$<br>$a = 3,069 \text{ \AA}$ | $c = 23,991 \text{ \AA}$<br>$a = 3,081 \text{ \AA}$ |
| <b><math>\text{ClO}_4^-</math></b>   | $c = 27,480 \text{ \AA}$<br>$a = 3,054 \text{ \AA}$ | $c = 27,642 \text{ \AA}$<br>$a = 3,065 \text{ \AA}$ | $c = 27,399 \text{ \AA}$<br>$a = 3,076 \text{ \AA}$ |
| <b><math>\text{SO}_4^{2-}</math></b> | $c = 26,626 \text{ \AA}$<br>$a = 3,054 \text{ \AA}$ | $c = \text{ND \AA}$<br>$a = \text{ND \AA}$          | $c = 24,236 \text{ \AA}$<br>$a = 3,077 \text{ \AA}$ |

### *IV.3.1.2. Analyse vibrationnelle*

L'activité des modes de vibration est dictée par la symétrie des anions. Les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  dans leur état libre possèdent le groupe de symétrie  $D_{3h}$ . Les 6 modes de vibrations ( $3N-6$ ) se décomposent selon un mode d'élongation symétrique ( $\nu_1$ ,  $A_1'$ , Raman), un mode de déformation symétrique ( $\nu_2$ ,  $A_2''$ , IR), un mode doublement dégénéré d'élongation antisymétrique ( $\nu_3$ ,  $E'$ , IR et Raman) et un mode doublement dégénéré de déformation antisymétrique ( $\nu_4$ ,  $E'$ , IR et Raman). Quant aux anions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , ils appartiennent au groupe de symétrie  $T_d$  et présentent les 9 modes de vibration suivants : élongation symétrique ( $\nu_1$ ,  $A_1$ , Raman), déformations symétriques ( $\nu_2$ ,  $E$ , Raman), élongations antisymétriques ( $\nu_3$ ,  $T_2$ , IR et Raman) et déformations antisymétriques ( $\nu_4$ ,  $T_2$ , IR et Raman) (**Annexe E**).

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### Analyse IR

Les spectres infrarouge peuvent grossièrement se diviser en trois régions : dans la région  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ , nous observons les modes de vibrations du réseau brucitique, dans la région  $1000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , nous observons les modes de vibrations internes des anions interfoliaires, et enfin dans la région  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , nous observons les modes d'élongations de l'eau, et des groupements hydroxyles du feuillet (**Figure IV-2**).

Pour les trois charges du feuillet étudiées ici, nous constatons que les modes de vibration du réseau sont conservés. Par conséquent, le processus d'échange anionique ne modifie pas le feuillet cationique. Nous constatons également que la bande d'élongation asymétrique du carbonate vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement sur les autres phases HDL, impliquant un échange total de l'anion carbonate.

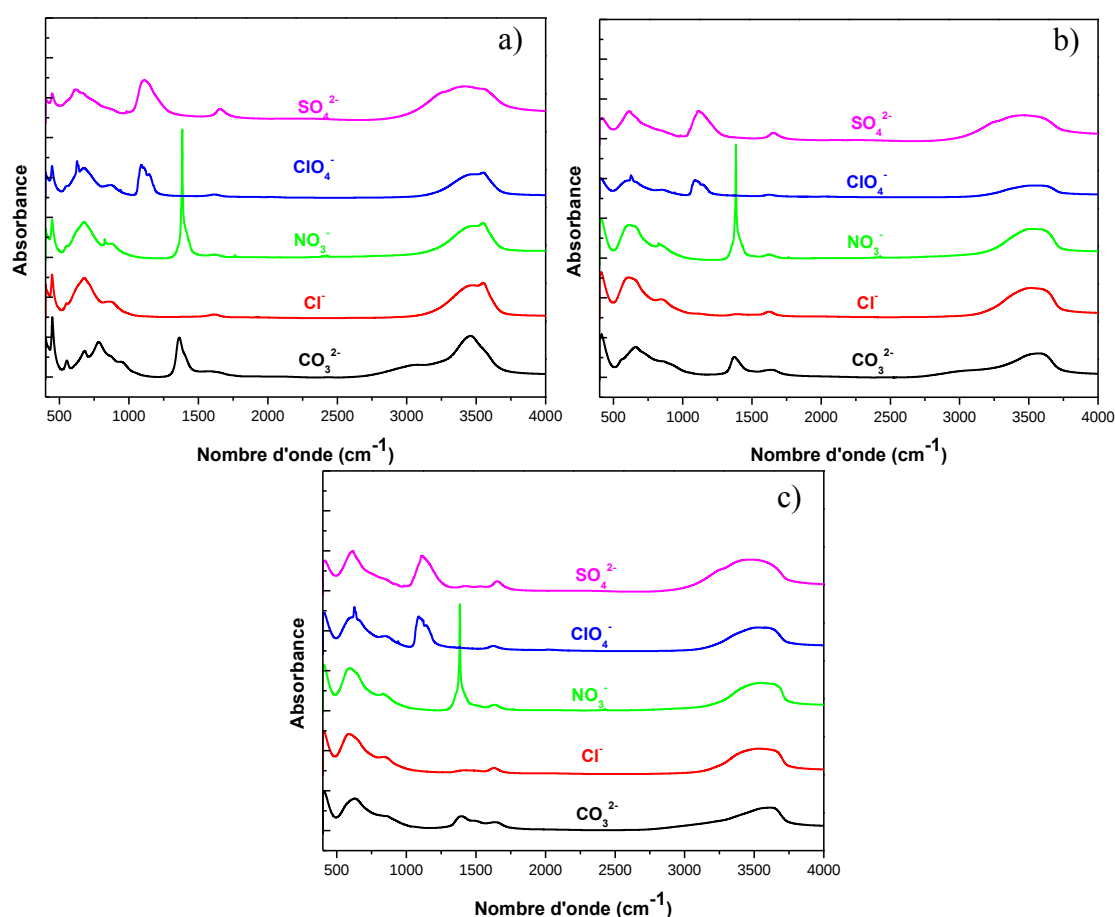


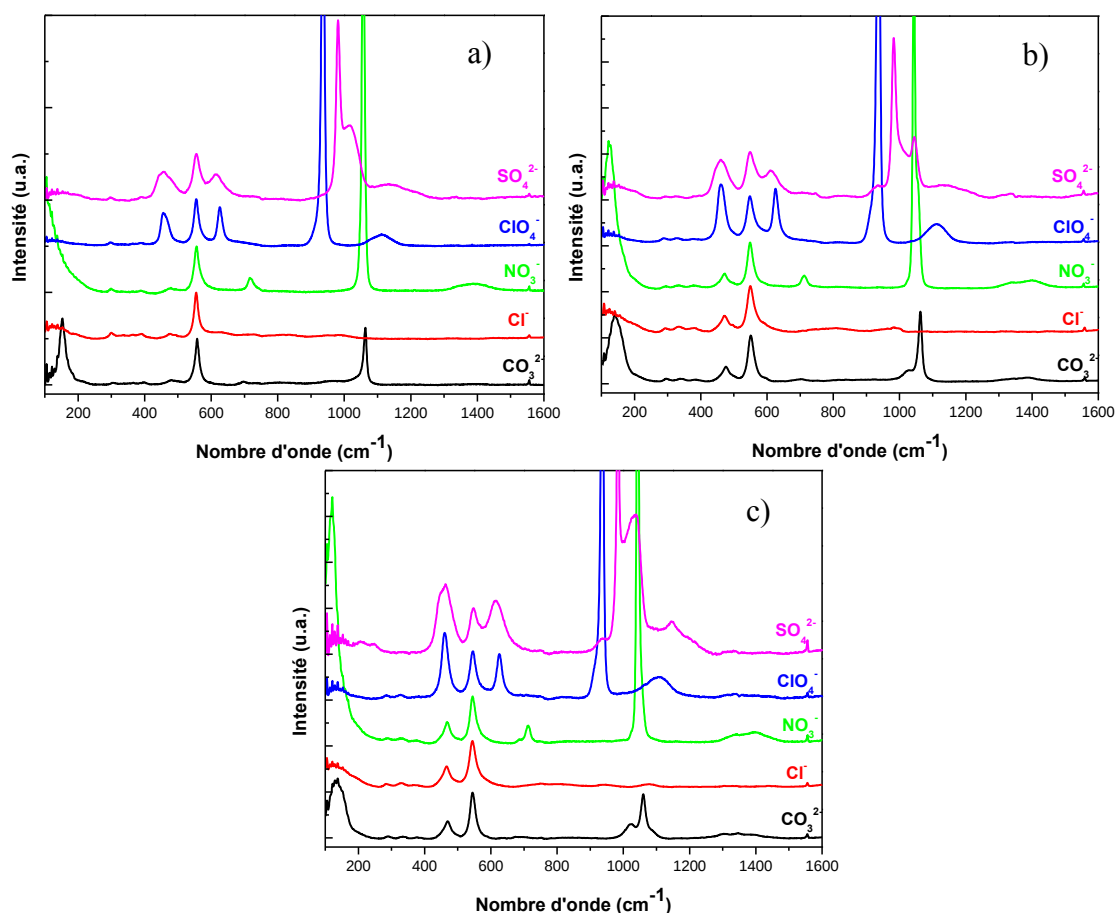
Figure IV-2 : Spectres IR des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  échangés :

a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### Analyse Raman

Les spectres Raman dans la gamme  $100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  sont présentés **Figure IV-3**. Nous pouvons dans un premier temps constater que la bande  $E_g$  du feuillet vers  $525\text{-}530\text{ cm}^{-1}$  est systématiquement présente pour tous les anions et toutes les charges. Les autres bandes intenses représentent les modes vibrationnels des anions. Nous pouvons constater que l'élongation symétrique du carbonate,  $\nu_1$ , vers  $1060\text{ cm}^{-1}$  a complètement disparu, en parfait accord avec les spectres IR.



**Figure IV-3 : Spectres Raman des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  échangés :**

**a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$**

## IV.3.2. Phase $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

### IV.3.2.1. Analyse DRX

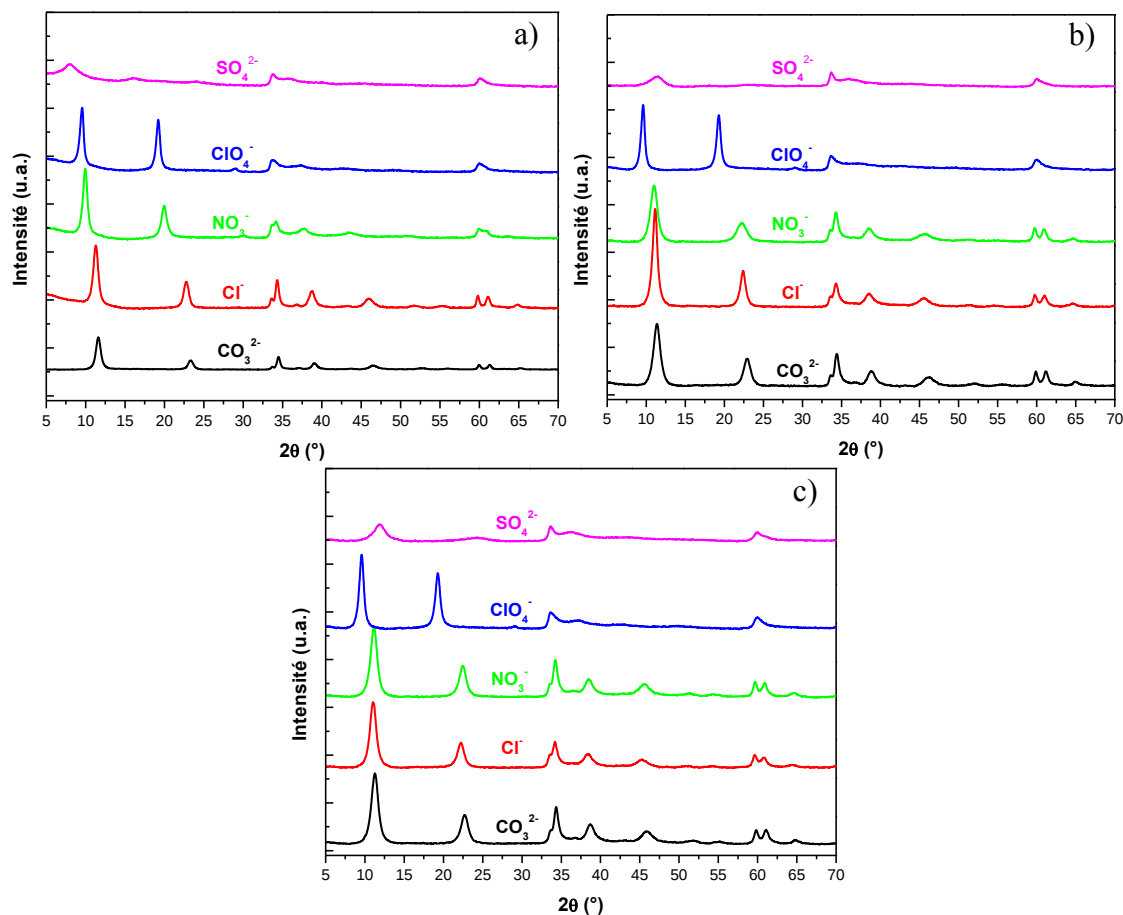


Figure IV-4 : Spectres DRX des échantillons  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  échangés :

a)  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuille}} = 0,20$ .

Comme pour les phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ , les échantillons  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  se caractérisent par un groupe d'espace  $R\text{-}3\text{m}$ , avec une séquence d'empilement  $3\text{R}_1$ . Les mêmes conclusions que pour les échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  sont déduites de ces diffractogrammes. La position des raies de diffractions basales évoluent en fonction de la nature anionique, les largeurs de raies de la phase précurseur sont conservées lors de l'échange, et l'absence des raies de diffraction d'une phase carbonatée sur les phases échangées est notée (**Figure IV-4**). L'échange apparaît total pour les trois charges du feuillet sondées.

Le **Tableau IV-2** résume les paramètres de maille obtenus pour ces différents échantillons. Le paramètre de maille  $c$  évolue de façon similaire aux échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

puisque la distance interfoliaire est davantage gouvernée par la taille de l'anion. Le paramètre  $a$ , ne dépend que de la charge du feuillet.

**Tableau IV-2 : Paramètre de maille des échantillons Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> échangés.**

|                                    | $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ | $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ | $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> | c = 22,848 Å<br>a = 3,082 Å  | c = 23,302 Å<br>a = 3,086 Å  | c = 23,522 Å<br>a = 3,089 Å  |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>              | c = 23,453 Å<br>a = 3,083 Å  | c = 23,823 Å<br>a = 3,087 Å  | c = 24,009 Å<br>a = 3,090 Å  |
| <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>  | c = 26,669 Å<br>a = 3,083 Å  | c = 24,088 Å<br>a = 3,093 Å  | c = 23,776 Å<br>a = 3,096 Å  |
| <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> | c = 27,779 Å<br>a = 3,080 Å  | c = 27,637 Å<br>a = 3,088 Å  | c = 27,652 Å<br>a = 3,092 Å  |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | c = 32,264 Å<br>a = 3,080 Å  | c = 23,179 Å<br>a = 3,085 Å  | c = 22,261 Å<br>a = 3,093 Å  |

### IV.3.2.2. Analyse vibrationnelle

#### Analyse Infrarouge

Les mêmes conclusions que pour le couple Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup> peuvent s'appliquer dans le cas du couple Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>. Les modes externes du feuillet sont conservés lors de l'échange avec les différents anions quelle que soit la charge du feuillet (**Figure IV-5**). Egalement, nous pouvons observer l'absence totale des modes internes du carbonate sur les autres phases échangées.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

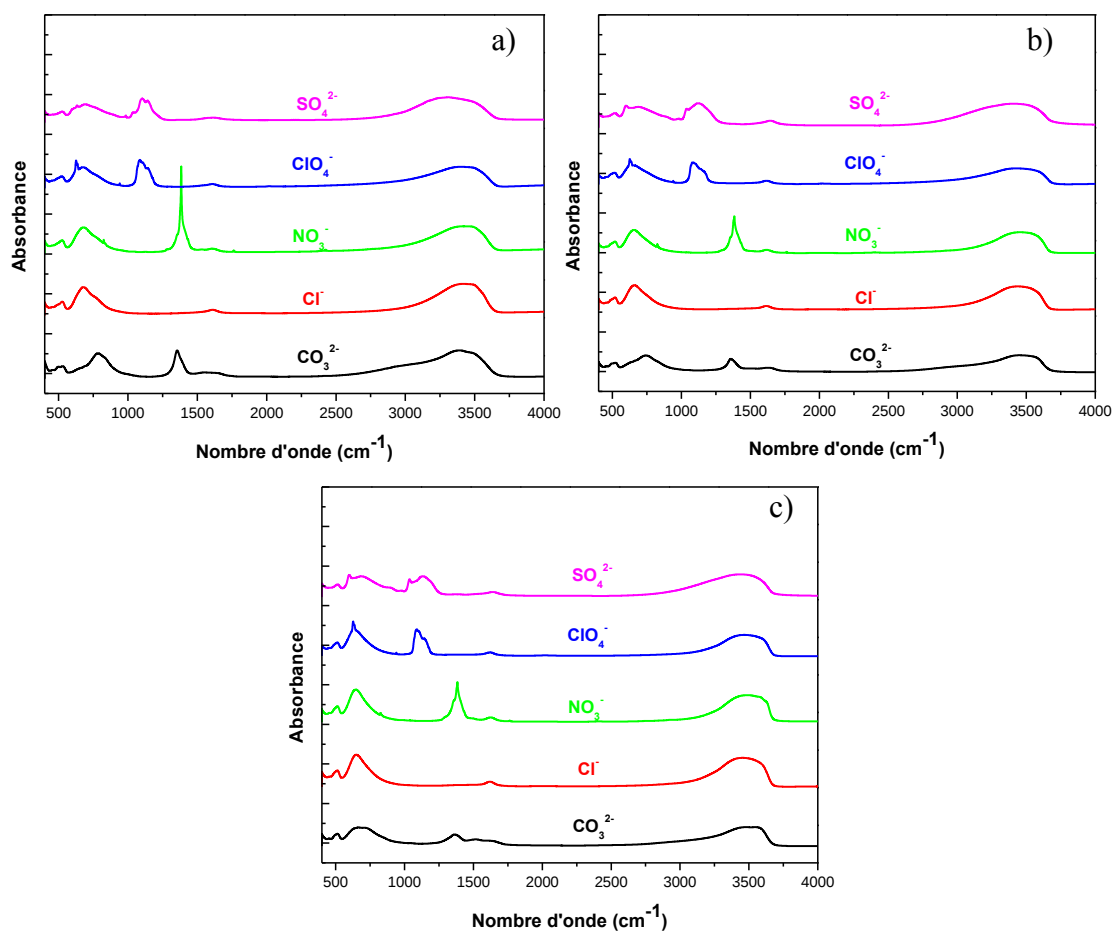


Figure IV-5 : Spectres IR des échantillons  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  échangés :

a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ .

### Analyse Raman

Les spectres Raman des phases échangées sont présentés **Figure IV-6**. Ces résultats confirment les analyses IR. Le feuillet n'est affecté ni par l'échange anionique, ni par la nature de l'anion dans le milieu interfoliaire. De même, nous identifions aisément les modes de vibration internes des anions interfoliaire, sans aucune signature vibrationnelle du carbonate.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

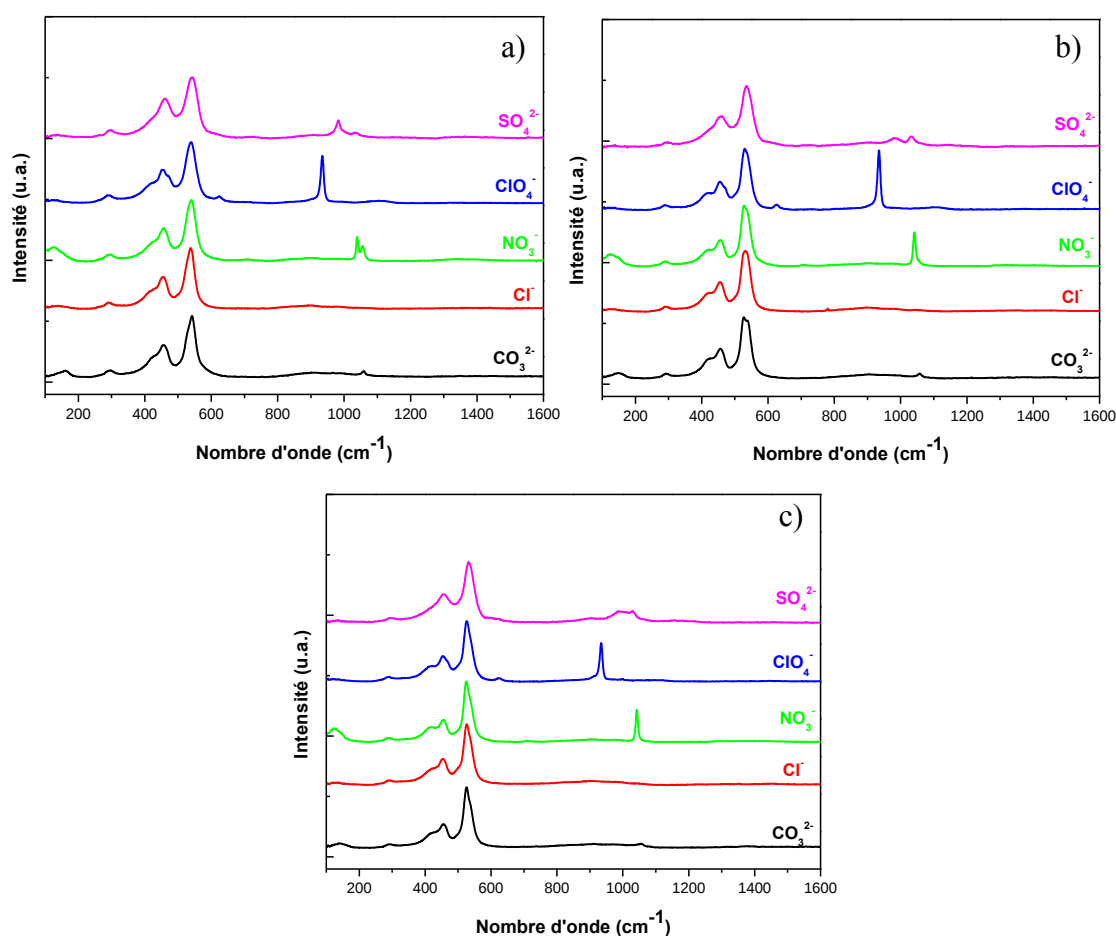


Figure IV-6 : Spectres Raman des échantillons Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> échangés :

a)  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  ; b)  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  ; c)  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ .

### IV.3.3. Conclusion

Cette méthode d'échange s'avère efficace sur de nombreux points. Tous les anions choisis sont intégrés complètement dans la matrice HDL quelle que soit la nature des cations ( $M^{\text{II}} = \text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $M^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ) ou la charge ( $0,20 \leq x_{\text{feuillet}} \leq 0,33$ ). Nous avons également noté que la structuration de la matrice hôte n'évolue pas lors du processus d'échange. Les largeurs de raies de diffraction de la phase carbonatée précurseur, qui renseignent sur les tailles des cristallites, ou encore sur des contraintes microstructurales, sont conservées lors de l'échange. Ainsi, le processus d'échange suit un mécanisme topotactique. Le seul point négatif concerne l'intercalation des anions sulfate, qui semblent exister dans différents environnements (et non forcément dans l'espace interfoliaire) et pourrait pénaliser une analyse structurale. Ainsi, nous ne considérerons pas cet anion dans les analyses structurales qui suivent.

### IV.4. Influence de la nature anionique sur la structuration du matériau.

Les anions choisis diffèrent par leur symétrie, leur taille et leur densité de charge. Nous pouvons nous attendre à ce que les interactions avec le feuillet cationique soient dépendantes de ces paramètres. Les phases HDL carbonatées sont connues pour former des structures bien ordonnées, dont le polytype est  $3R_1$ , formant alors des sites prismatiques dans le milieu interfoliaire [23, 24]. Ces sites possèdent une symétrie  $D_{3h}$ , parfaitement adaptée à celle de l'anion carbonate. De ce fait, il est intéressant d'analyser comment la géométrie des autres anions peut influencer la structuration du matériau. D'un point de vue plus local, les interactions entre les anions et le feuillet devraient également dépendre de la géométrie de l'anion et de sa densité de charge.

#### IV.4.1. Diffraction des Rayons X

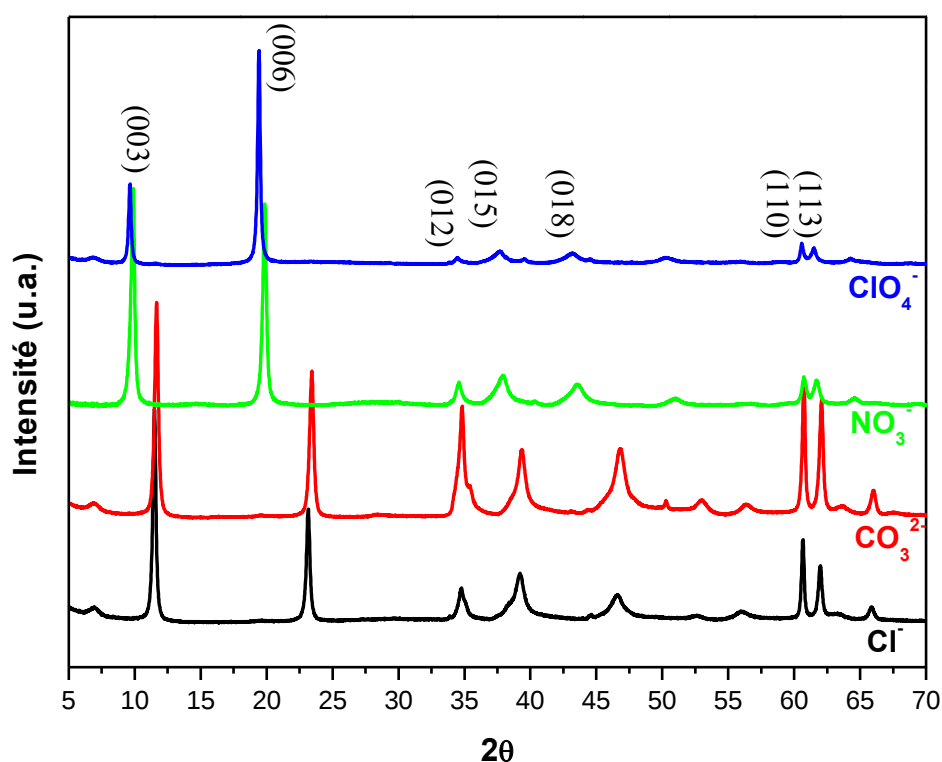


Figure IV-7 : Diffractogrammes des HDL  $Mg^{II}/Al^{III}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  contenant différents anions interfoliaires.

Les diffractogrammes des échantillons contenant les divers anions intercalés sont présentés **Figure IV-7**. L'intensité de réflexions (011) est dépendante de la nature de l'anion

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

intercalé. Cette même tendance est observée sur les réflexions (00l), dont le ratio d'intensité  $I(003)/I(006)$  évolue en fonction de la densité électronique dans l'espace interfoliaire. Par exemple, Vaysse *et al.* ont montré que le traitement thermique à 160 °C de phases HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  carbonatées ne conduisait à aucun déplacement en angle de ces réflexions basales, mais une baisse de l'intensité de la raie (006) par rapport à la raie (003) fut observée. Cette différence a été attribuée à une perte de la densité électronique de l'interfeuillet, provoquée par le départ de l'eau interfoliaire [25]. Bien que la symétrie des anions intercalés soit très différente, un unique polytype  $3\text{R}_1$  est observé, formant des sites prismatiques dans l'interfeuillet (la symétrie des sites prismatiques étant  $\text{D}_{3\text{h}}$ ). Les anions de symétrie  $\text{T}_\text{d}$  comme  $\text{ClO}_4^-$  sont connus pour induire différents types d'empilement (les polytypes  $3\text{R}_1$  et  $2\text{H}_1$  conduisent à des sites prismatiques, le polytype  $1\text{H}$  conduit à des sites octaédriques), puisque la symétrie  $\text{T}_\text{d}$  est également un sous groupe de site octaédrique  $\text{O}_\text{h}$  (empilement  $1\text{H}$ ) [15, 26]. Par conséquent, l'anion adopte sa géométrie à la symétrie du site interfoliaire, et s'organise en fonction de cette géométrie, à l'opposé des phases obtenues directement par coprécipitation, pour lesquelles la symétrie de l'anion dicte la structuration du matériau [15, 26].

Les paramètres de maille cristallographique  $a$  et  $c$  sont reportés **Tableau IV-3**.

**Tableau IV-3 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  contenant différents anions interfoliaires.**

| Anions                     | $\text{Cl}^-$ | $\text{CO}_3^{2-}$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{ClO}_4^-$ |
|----------------------------|---------------|--------------------|-----------------|------------------|
| Paramètre $c$ (Å)          | 23,065        | 22,773             | 26,820          | 27,480           |
| Paramètre $c_0$ (Å)        | 7,688         | 7,591              | 8,940           | 9,160            |
| Distance interfoliaire (Å) | 3,228         | 3,131              | 4,480           | 4,700            |
| Paramètre $a$ (Å)          | 3,051         | 3,048              | 3,047           | 3,054            |

La valeur du paramètre  $c$  est clairement influencée par la nature de l'anion interfoliaire. Ainsi, il n'est pas étonnant de constater que l'anion  $\text{ClO}_4^-$  émanant d'une symétrie  $\text{T}_\text{d}$  possède une distance interfoliaire plus grande. Plus étonnant, le paramètre  $c$  des phases HDL nitratées est bien plus grand que celui des phases HDL carbonatées alors que la symétrie de ces anions est identique. En comparant la dimension de l'anion carbonate avec la distance interfoliaire, il a été montré que l'ion carbonate s'oriente parallèlement au plan du feuillet [27]. Ce raisonnement ne peut être effectué pour l'ion nitrate car, bien que sa taille soit similaire à celle du carbonate, la distance interfoliaire est plus grande de 1,35 Å. Ainsi, plusieurs hypothèses ont

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

été proposées [28]. De façon similaire au carbonate, les anions nitrates resteraient plan dans l'espace interfoliaire, mais leurs plus faibles densités de charge les déplaceraient de part et d'autre du plan central de l'espace interfoliaire. Auquel cas, la symétrie du nitrate devrait être assez proche de la symétrie  $D_{3h}$ . Une autre hypothèse est que les anions s'orientent avec leurs axes  $C_3$  parallèles au plan du feuillet.

### IV.4.2. Spectroscopie vibrationnelle

Un avantage des spectroscopies vibrationnelles dans l'étude des matériaux réside dans le gamme d'énergie qu'elles peuvent explorer. Ainsi, ce sont des outils de choix pour l'analyse des interactions fortes (covalentes ou ionocovalentes) ou faibles (liaisons hydrogène). Dans le cas des phases HDL, ces deux types d'interactions se situent dans le domaine des basses fréquences, puisqu'elles impliquent des atomes lourds (pour les liaisons ionocovalentes du feuillet) ou des forces faibles (pour les liaisons hydrogène entre le feuillet et le domaine interfeuillet).

Selon la théorie des groupes, dans le cas d'une symétrie  $D_{3d}$  et en fonction des sites de Wickoff occupés, il est possible de déterminer les modes de vibration du réseau (**Annexe E**). L'assignement de ces modes de vibration est généralement déterminé par comparaison avec les modes de vibration de la brucite  $Mg(OH)_2$ , dont la phase HDL dérive. Cette approche basée sur la théorie des groupes s'avère efficace si la distribution des cations au sein du feuillet est parfaitement ordonnée. En effet, la présence de désordre structural peut conduire à des brisures de symétrie (et des règles de sélection) qui conduit à l'activation de mode normalement interdit en spectroscopie infrarouge et Raman. C'est pourquoi de nombreuses études comparatives couplant la modélisation moléculaire et l'analyse expérimentale par spectroscopie conduisent à des différences importantes en termes de nombre de bandes observées. Afin de faciliter l'interprétation des spectres, notre étude suit les interprétations préliminaires proposées par Richardson et Brateman, Wang *et al.*, Vieira *et al.* et Kagunya *et al.* [29-32]. Par une étude systématique en faisant varier à la fois la nature des cations du feuillet, sa charge et la nature anionique de l'interfeuillet, nous tenterons d'affiner les interprétations précédemment effectuées. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur la région  $50 - 650 \text{ cm}^{-1}$  (domaine infrarouge lointain, et Raman) afin d'étudier comment la nature anionique de l'interfeuillet influence ces modes basses fréquences.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.4.2.1. Infrarouge lointain (LIR)

Les modes impliquant des vibrations de réseau (modes de vibration externes) sont généralement de faibles énergies et sont situés dans la partie infrarouge lointain du spectre vibrationnel. Il existe peu d'études bibliographiques dans cette gamme spectrale qui se focalise sur les mouvements impliquant les groupements hydroxyles du feuillet et les translations des cations. Comme spécifié par Wang *et al.*, des mouvements translationnels ou rotationnels du réseau anionique et des molécules d'eau sont également observables [30].

L'analyse des modes de vibration en appliquant la théorie des groupes montre qu'une grande partie des signaux vibrationnels provient des modes de translation du réseau impliquant les groupements hydroxyles couplés au déplacement des cations [29] (**Annexe E**). Les modes impliquant uniquement les mouvements des cations sont de très faibles intensités et sont attendus vers les plus basses fréquences (100-300  $\text{cm}^{-1}$ ). Les modes de vibration les plus intenses observés à 390  $\text{cm}^{-1}$ , 455  $\text{cm}^{-1}$  et 560  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux mouvements de translation du réseau hydroxyle (couplé également à des déplacements des cations) dans le plan (ab) de symétrie  $E_{u(T)}$  (390 et 455  $\text{cm}^{-1}$ ) et dans la direction d'empilement, *c*, de symétrie  $A_{2u(T)}$  (560  $\text{cm}^{-1}$ ) respectivement (**Figure IV-8**). Ces modes de vibration ne semblent pas influencés par la nature anionique de l'espace interfoliaire, puisque leurs fréquences restent inchangées. Cette observation implique que l'énergie de la liaison M-OH des hydroxyles structuraux n'est pas affectée par les interactions entre le feuillet cationique et les anions interfoliaires. A plus bas nombre d'onde, dans la zone 100 – 300  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons noter des changements notables de position des bandes en fonction de la nature de l'anion. La présence de cette bande de vibration pour les ions  $\text{Cl}^-$  intercalés (ne possédant aucun mode de vibration) implique que ces mouvements de vibration sont liés vraisemblablement à des translations du réseau anionique seul selon la direction *c*. La position de cette bande de vibration se déplace vers les plus bas nombres d'onde dans le sens  $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Cette série n'est pas proportionnelle à la masse des atomes. Nous suggérons que la position de cette bande permet d'évaluer la force du réseau de liaisons hydrogène entre l'eau interfoliaire, les groupements hydroxyles et l'anion intercalé.

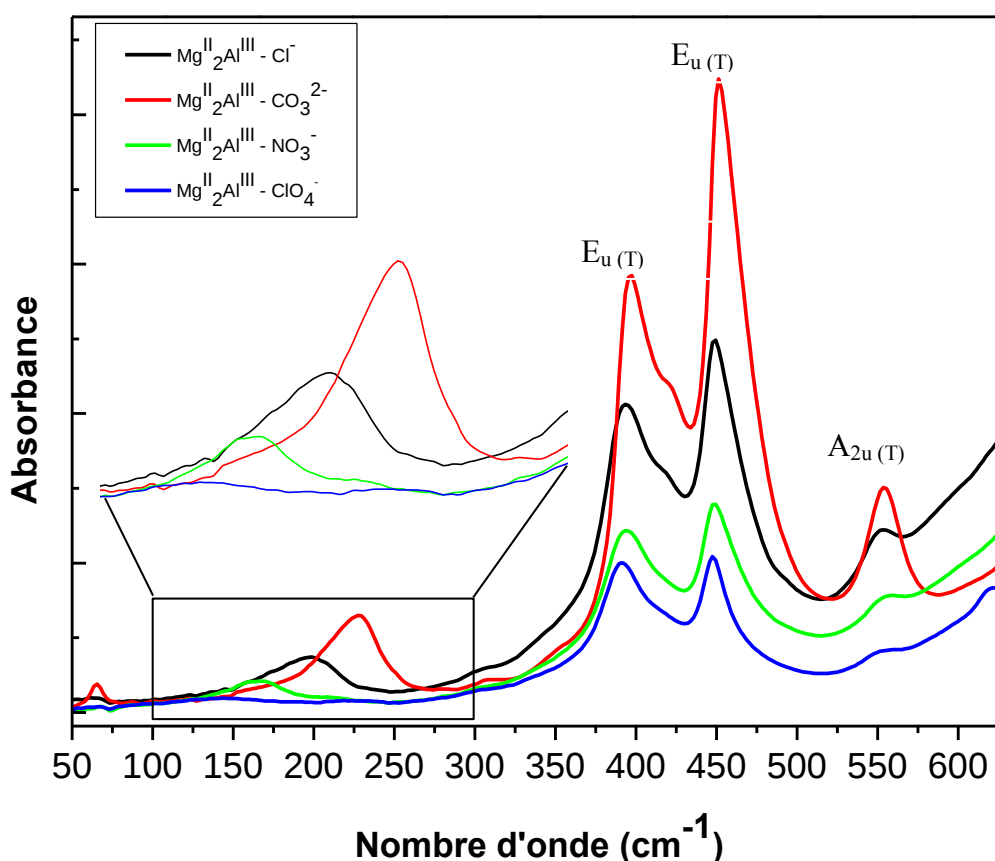


Figure IV-8 : Spectres LIR des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillelet}} = 0,33$  contenant différents anions interfoliaires.

### IV.4.2.2. Spectroscopie Raman

Nous avons reporté sur la **Figure IV-9** les spectres Raman des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  contenant les différents anions intercalés.

Nous devons dans un premier temps nous affranchir des modes de déformation des anions que nous avons identifiés dans la partie précédente. Les autres modes de vibration dans cette gamme spectrale correspondent plus spécifiquement aux modes du réseau brucitique. Les modes à  $395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $482 \text{ cm}^{-1}$  et  $557 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de translation du réseau hydroxyles  $A_{1g(T)}$  ( $397$  et  $482 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $E_{g(T)}$  ( $557 \text{ cm}^{-1}$ ). Comme pour l'analyse infrarouge, la position de ces bandes est inchangée sous l'effet de la nature anionique de l'interfeuillelet, confortant l'hypothèse d'un découplage total entre les modes du réseau brucitique et ceux de l'anion interfoliaire. Nous pouvons également identifier un mode à très basse fréquence qui semble se déplacer dans le même sens que le mode de translation du réseau anionique observé précédemment par spectroscopie infrarouge.

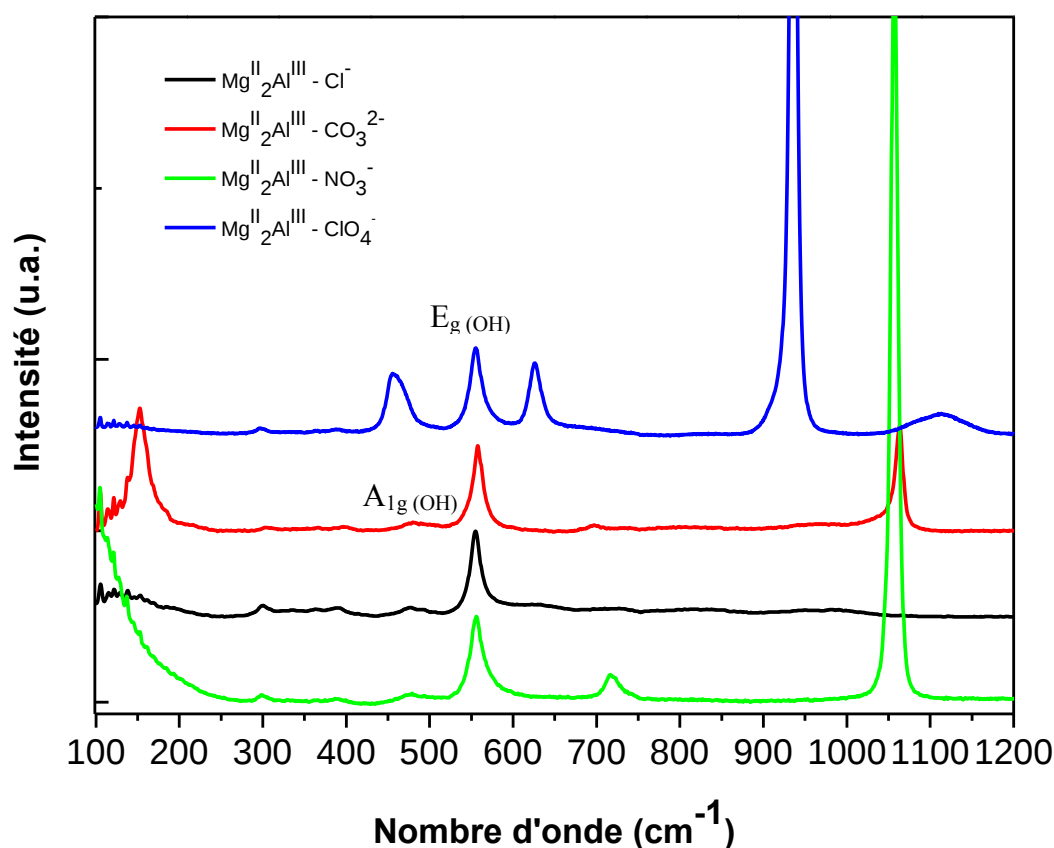


Figure IV-9 : Spectres Raman des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x = 0,33$  contenant différents anions interfoliaires.

### IV.5. Structuration du matériau en fonction de la nature des cations du feuillet.

Parmi les nombreuses interactions gouvernant la stabilité des phases HDL, les interactions iono-covalentes sont responsables de la cohésion du feuillet brucitique. Les interactions dans l'espace interfeuillet étant moins fortes (liaisons hydrogène), elles génèrent l'empilement de ces feuillets et elles dépendent des espèces présentes dans le milieu interfoliaire [15, 26]. La stabilité structurale des HDL provient à la fois des interactions coulombiennes entre les charges du feuillet et l'anion interfoliaire et aussi des interactions par liaisons hydrogène entre le feuillet et/ou entre les espèces interfoliaires. L'interaction coulombienne ne dépend que de la charge du feuillet, et par conséquent, ne dépend pas de la nature des cations impliqués dans le feuillet. En revanche, les liaisons hydrogène pourraient dépendre de la nature des cations selon le modèle du pouvoir polarisant détaillé dans le **Chapitre III**. La différence majeure entre ces deux forces est la façon dont elles agissent. La

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

force coulombienne n'est pas directionnelle, ni vraiment localisée puisque le cation est contraint dans des octaèdres hydroxyles. Inversement, les liaisons hydrogène sont complètement localisées et fortement directionnelles. La formation des liaisons hydrogène dépend de l'orientation des groupements hydroxyles du feuillet, et de la géométrie des sites interfoliaires.

### IV.5.1. Diffractions des Rayons X

Bien que la charge du feuillet soit identique pour toutes ces phases HDL, nous pouvons noter des variations significatives des paramètres de maille en fonction de la nature des cations du feuillet. Comme nous l'avons vu au **Chapitre III**, le paramètre de maille  $a$ , dépend de la taille des cations impliqués dans le feuillet. Ainsi, il évolue peu en fonction de la nature anionique (**Tableau IV-4**). Le paramètre  $c$  évolue fortement en fonction de la nature anionique, mais également en fonction de la nature des cations du feuillet. Par conséquent, la densité de charge du feuillet n'est pas le seul paramètre influençant mais d'autres interactions dépendantes des cations doivent être prises en compte. Ainsi, pour les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , situés au centre de l'espace interfoliaire, nous notons que le paramètre  $c$  est systématiquement plus faible lorsque le cation trivalent est  $\text{Al}^{\text{III}}$  par rapport à  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Des interactions plus fortes semblent se développer, que l'on pourrait attribuer au pouvoir polarisant de ces cations, et à leurs effets sur la force de la liaison hydrogène comme il a été décrit dans le **Chapitre III**. Pour les autres anions monochargés, les différences de paramètre de maille sont nettement moins importantes, indiquant un plus faible degré de liberté dans l'espace interfoliaire.

**Tableau IV-4 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL avec  $x = 0,33$  et une composition cationique variable.**

|                    | R2MgAl                                              | R2MgFe                                              | R2NiAl                                              | R2NiFe                                              | R2CoAl                                              | R2CoFe                                              |
|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{Cl}^-$      | $c = 23,065 \text{ \AA}$<br>$a = 3,051 \text{ \AA}$ | $c = 23,823 \text{ \AA}$<br>$a = 3,097 \text{ \AA}$ | $c = 23,254 \text{ \AA}$<br>$a = 3,028 \text{ \AA}$ | $c = 23,453 \text{ \AA}$<br>$a = 3,090 \text{ \AA}$ | $c = 23,189 \text{ \AA}$<br>$a = 3,073 \text{ \AA}$ | $c = 23,498 \text{ \AA}$<br>$a = 3,132 \text{ \AA}$ |
| $\text{CO}_3^{2-}$ | $c = 22,773 \text{ \AA}$<br>$a = 3,048 \text{ \AA}$ | $c = 23,171 \text{ \AA}$<br>$a = 3,102 \text{ \AA}$ | $c = 22,788 \text{ \AA}$<br>$a = 3,026 \text{ \AA}$ | $c = 22,848 \text{ \AA}$<br>$a = 3,082 \text{ \AA}$ | $c = 22,663 \text{ \AA}$<br>$a = 3,066 \text{ \AA}$ | $c = 22,877 \text{ \AA}$<br>$a = 3,120 \text{ \AA}$ |
| $\text{NO}_3^-$    | $c = 26,820 \text{ \AA}$<br>$a = 3,047 \text{ \AA}$ | $c = 26,503 \text{ \AA}$<br>$a = 3,105 \text{ \AA}$ | $c = 26,769 \text{ \AA}$<br>$a = 3,018 \text{ \AA}$ | $c = 26,669 \text{ \AA}$<br>$a = 3,083 \text{ \AA}$ |                                                     |                                                     |
| $\text{ClO}_4^-$   | $c = 27,480 \text{ \AA}$<br>$a = 3,054 \text{ \AA}$ | $c = 27,772 \text{ \AA}$<br>$a = 3,108 \text{ \AA}$ | $c = 27,799 \text{ \AA}$<br>$a = 3,010 \text{ \AA}$ | $c = 27,779 \text{ \AA}$<br>$a = 3,071 \text{ \AA}$ |                                                     |                                                     |

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.5.2. Spectroscopie vibrationnelle

#### IV.5.2.1. Région 50 – 650 $\text{cm}^{-1}$

Etant donné que la nature anionique de l'interfeuillet n'affecte pas directement les modes de vibration du réseau cationique, nous nous sommes limités aux échantillons carbonatés et chlorurés pour l'Infrarouge, et seulement aux échantillons carbonatés pour le Raman (car ce sont les phases précurseurs). Alors que deux modes  $E_{u(T)}$  sont complètement résolus dans le cas de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  (400  $\text{cm}^{-1}$  et 460  $\text{cm}^{-1}$ ), des bandes larges en fort recouvrement sont observées pour les autres cations (**Figure IV-10**). Richardson *et al.* ont postulé que la présence de ces deux modes distincts provient de couplage entre groupements hydroxyles chimiquement similaires (les deux modes représenteraient des mouvements en phase et en antiphase), impliquant la notion d'ordre cationique [29]. En effet, dans une structure ordonnée (deux cations trivalents ne peuvent se situer dans deux octaèdres voisins), un seul type de groupement OH doit être observé pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ ,  $\text{Mg}_2\text{AlOH}$ , rendant tous les OH équivalents. Une telle hypothèse serait uniquement dépendante de  $x_{\text{feuillet}}$ , et non de la nature des cations dans le feuillet. Etant donné que cette allure spectrale est propre aux cations  $\text{Mg}^{\text{II}}$  et  $\text{Al}^{\text{III}}$ , c'est probablement au niveau de leurs propriétés atomiques/électroniques que des explications doivent être trouvées. Dans leurs états ionisés, la configuration électronique de ces deux ions est identique, la population électronique sur les couches de valence étant nulle. Par conséquent, la densité électronique est fortement localisée autour de chaque cation. Cela pourrait conduire à un découplage complet des modes de vibration impliquant uniquement des déplacements du cation divalent, et ceux impliquant uniquement des déplacements du cation trivalent. Lorsque des éléments de transition sont impliqués dans le feuillet, ce découplage tend à disparaître du fait de la forte délocalisation électronique induite par la population des orbitales d de ces éléments. Par conséquent, les modes de vibrations impliquent des déplacements simultanés des cations divalents et trivalents, dont l'intensité est variable. C'est pourquoi les bandes sont généralement larges et présentent plusieurs composantes. Cette analyse est confortée par le spectre Raman, pour lequel le couple  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  présente une bande fine et symétrique (**Figure IV-11**). Pour les autres couples, il est impossible de distinguer les mouvements des cations divalents et trivalents séparément et par conséquent, des bandes larges et fortement asymétriques sont observées.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

La variation des fréquences de vibration du réseau en fonction de la nature des cations du feuillet, peut s'expliquer par deux contributions :

- variation dûe à la masse moléculaire : plus les atomes sont lourds, plus les bandes seront déplacées vers les bas nombres d'onde.
- variation dûe au rayon ionique des cations : plus le rayon ionique est petit (liaisons plus fortes), plus les bandes seront déplacées vers les plus hauts nombres d'onde.

Dans notre étude, la masse du cation évolue dans le même sens que son rayon ionique. Pour un même cation divalent, les modes  $E_{u(T)}$  sont déplacés vers les plus hautes fréquences lorsque le cation trivalent est  $Al^{III}$  ( $m_{Al(III)} < m_{Fe(III)}$ ). De même, pour un même cation trivalent, ces modes sont déplacés vers les plus bas nombres d'onde lorsque le cation divalent est  $Ni^{II}$  ( $m_{Ni(II)} > m_{Mg(II)}$ ). Par conséquent, cette variation en fréquence provient majoritairement de la masse des atomes impliqués dans le feuillet.

Nous avons vu précédemment que la partie inférieure du spectre renseigne sur la force du réseau de liaison hydrogène, et est donc directement dépendante de la nature des anions interfoliaires. En considérant l'anion  $CO_3^{2-}$ , nous observons que ce mode de translation à  $225\text{ cm}^{-1}$  pour  $Mg^{II}/Al^{III}$  est déplacé à  $215\text{ cm}^{-1}$  pour  $Mg^{II}/Fe^{III}$  (**Figure IV-10**). Une variation similaire est également observable pour  $Ni^{II}/Fe^{III}$  et  $Ni^{II}/Al^{III}$ . Cette tendance indique que la force du réseau de liaison hydrogène est plus importante lorsque le cation trivalent est  $Al^{III}$ . En comparant les cations divalents entre eux pour un même cation trivalent, cette bande se déplace vers les plus hauts nombres d'onde lorsque le cation divalent est  $Ni^{II}$ . Cette observation peut être corrélée au pouvoir polarisant de ces cations comme nous l'avons démontré au **Chapitre 3**. En résumé, plus le pouvoir polarisant du cation est important, plus les liaisons hydrogènes établies sont fortes. Par conséquent, l'interaction anion-feuillet serait plus forte avec  $Al^{III}$ , induisant une diminution du paramètre de maille  $c$  comme démontré par l'analyse DRX. Sur le spectre Raman, un mode de translation est également observable vers  $150\text{ cm}^{-1}$  (**Figure IV-11**). Ce mode n'évolue pas en fréquence en fonction de la nature des cations du feuillet, mais son intensité est plus intense lorsque le cation trivalent est  $Al^{III}$ . Ainsi, ce mode ne caractérise pas uniquement des mouvements translationnels de l'anion interfoliaire, mais également des mouvements complexes du réseau cationique et anionique ou encore de l'eau interfoliaire [33].

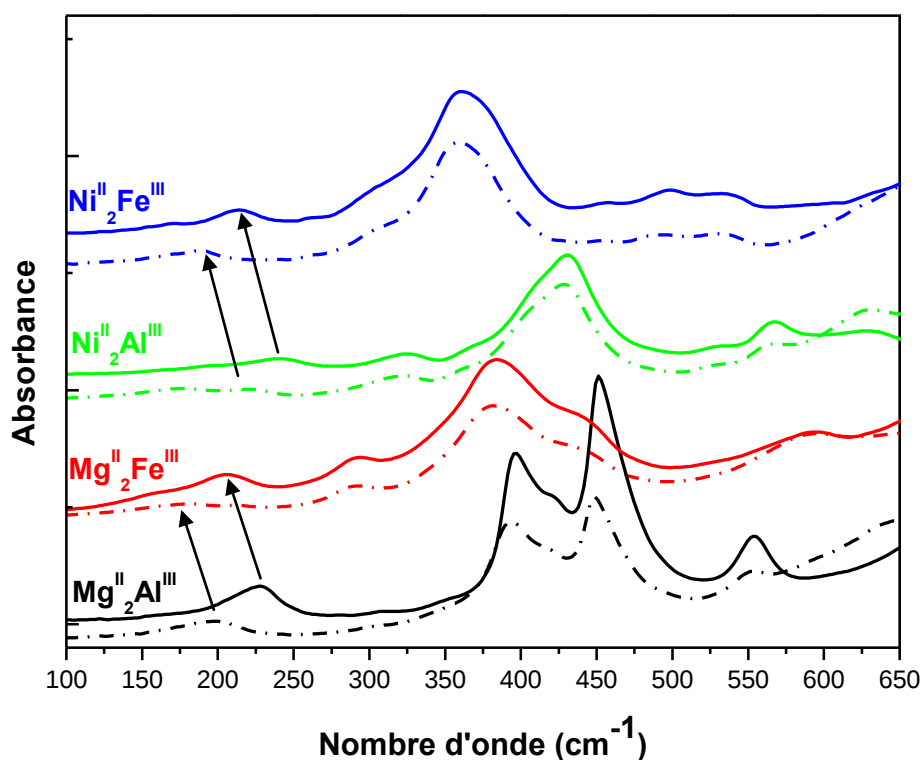


Figure IV-10 : Spectres LIR de phases HDL avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  et de compositions cationiques variables contenant des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  (traits pleins) et  $\text{Cl}^-$  (traits pointillés).

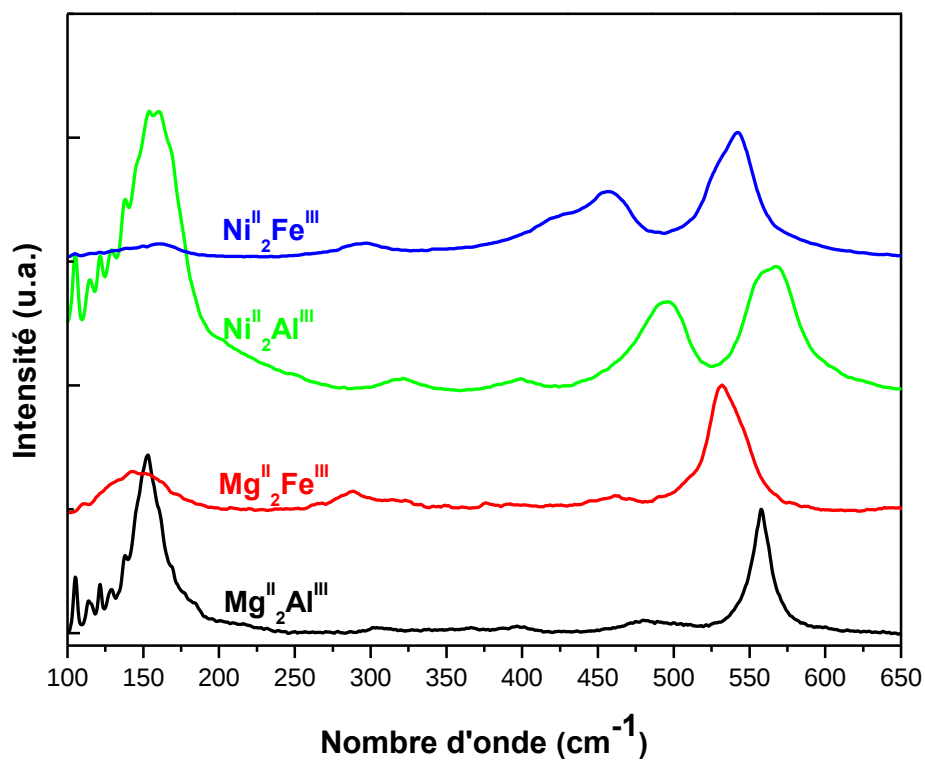


Figure IV-11 : Spectres Raman de phases HDL avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  et de compositions cationiques variables contenant des anions  $\text{CO}_3$  (traits pleins)

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.5.2.2. Région 650 – 4000 $\text{cm}^{-1}$

Les spectres dans la région infrarouge moyen sont présentés **Figure IV-12** et **Figure IV-13**. Globalement, la position des bandes de vibration de l'anion interfoliaire est indépendante de la nature du cation divalent et/ou trivalent du feuillet, signifiant que les forces dépendantes de la nature des cations sont de très faibles intensités comparées aux interactions coulombiennes qui gouvernent davantage l'orientation de l'anion. Par opposition, la position des bandes dans la région 650-900  $\text{cm}^{-1}$ , relatives aux mouvements de librations des groupements hydroxyles (modes  $E_{u(R)}$  et  $E_{g(R)}$  actifs en infrarouge et Raman respectivement) et des molécules d'eau intercalées, semble être davantage affectée par la nature des cations du feuillet que par celle de l'anion interfoliaire. En effet, bien que ces modes n'impliquent pas de mouvements de translation des cations, leurs caractères polarisants ( $Z/r^2$ ) affectent la force de cette liaison M-OH, et par conséquent, leurs fréquences de vibration. Ainsi, le cation  $\text{Al}^{\text{III}}$  étant plus polarisant, ces bandes de vibration sont déplacées vers les plus hauts nombres d'onde comparés au cation  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Ce même raisonnement peut être appliqué aux cations divalents  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}$ , dont le pouvoir polarisant de ce dernier est plus faible.

Les élongations des groupements hydroxyles de l'eau et du feuillet sont observables dans la région 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont larges et témoignent des multiples interactions entre ces différents groupements hydroxyle et l'anion interfoliaire. La nature des cations joue un rôle très secondaire. Lorsqu'un groupement hydroxyle est donneur de proton, sa fréquence de vibration est diminuée, résultant de la diminution de sa constante de force. Ainsi, plus l'anion sera facilement accepteur de proton, plus la fréquence de vibration des groupements hydroxyle sera basse. Nous étudierons cette région spectrale plus en détail dans les parties suivantes.

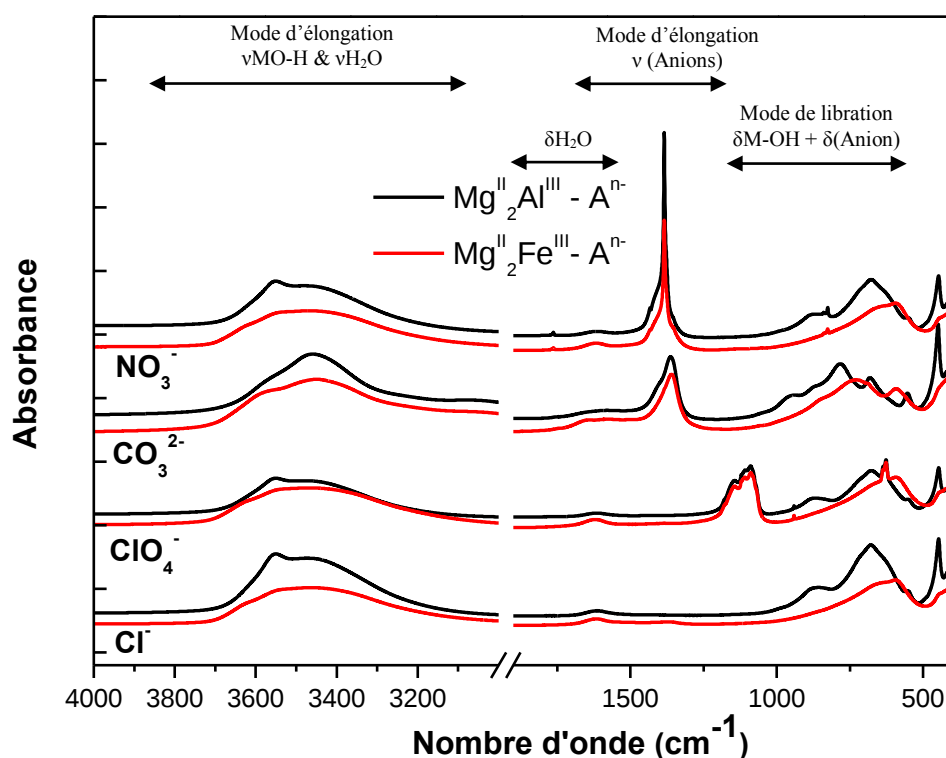


Figure IV-12 : Spectres MIR des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  contenant divers anions intercalés.

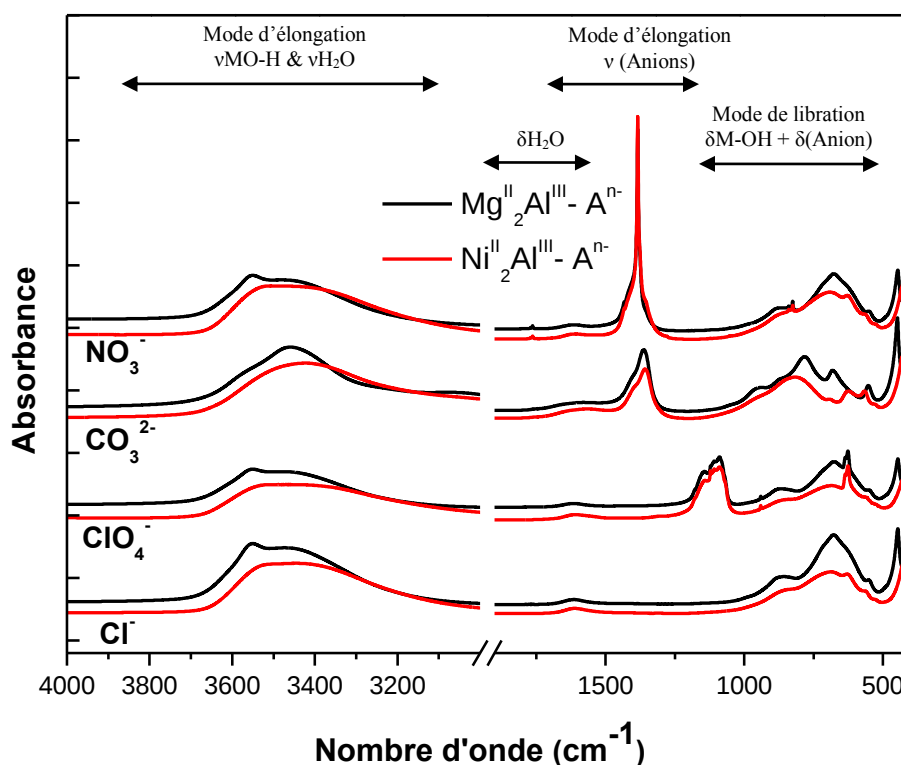


Figure IV-13 : Spectres MIR des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  contenant divers anions intercalés.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.6. Structuration du matériau en fonction de la charge du feuillet.

La charge du feuillet détermine la quantité d'anions présents dans l'espace interfoliaire. Etant donné que la stabilité structurale du feuillet provient majoritairement des interactions électrostatiques entre le feuillet chargé positivement et l'anion interfoliaire chargé négativement, la modulation de la charge induit une réorganisation de l'espace interfoliaire, afin de favoriser ces interactions. La contribution des liaisons hydrogène ne doit pas non plus être négligée car elle devrait influencer la structure de l'espace interfoliaire (anions, molécules d'eau).

Afin d'obtenir un aperçu détaillé de l'organisation de l'espace interfoliaire et des interactions mises en jeu, il est nécessaire d'effectuer une analyse multi-échelle. La diffraction des rayons X nous permet de déterminer l'espace occupé par l'anion et son orientation par rapport au feuillet. Les analyses vibrationnelles nous renseignent sur les interactions que l'anion subit et par conséquent, sur sa géométrie dans l'espace interfoliaire.

#### IV.6.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des différentes phases échangées ne présentent aucune variation en terme d'empilement en fonction de la densité de charge ou encore de la nature des cations (**Annexe D**). Par conséquent, nous n'avons reporté ici que l'évolution du paramètre de maille  $c$ , en fonction de la fraction molaire de cations trivalents dans le feuillet,  $x_{\text{feuillet}}$ , i.e. la charge du feuillet (**Figure IV-14**). Nous remarquons aisément que l'allure de ces différentes courbes est davantage guidée par la nature anionique que par la nature des cations du feuillet. Cette observation conforte l'hypothèse selon laquelle les forces coulombiennes dictent l'orientation de l'anion interfoliaire. Les évolutions du paramètre de maille en fonction de la nature anionique peuvent se diviser en trois groupes d'anions :

- Les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  : Quelle que soit la nature des cations du feuillet, l'évolution est comparable. Nous observons une contraction du domaine interfeuillet lorsque la charge lamellaire augmente. Ainsi, le volume de l'anion ne semble pas contraindre les interactions électrostatiques entre le feuillet chargé et l'anion intercalé. Ces deux anions sont pourtant très différents : l'anion  $\text{Cl}^-$  est très polarisable puisque il est très volumineux ( $r_{\text{Cl}} = 1,67 \text{ \AA}$ ) pour une faible charge, alors qu'au contraire, l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  est très polarisant, avec sa symétrie plane et sa charge double.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

- L'anion  $\text{NO}_3^-$  : Contrairement aux anions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ , l'évolution du paramètre de maille présente un profil atypique : une contraction de l'espace interfoliaire intervient lorsque la charge diminue. Par conséquent, une importante réorganisation du domaine interfoliaire est attendue.
- L'anion  $\text{ClO}_4^-$  : cet anion tridimensionnel (symétrie  $T_d$  pour l'anion libre) adopte un profil encore différent. La variation de la charge du feuillet ne conduit qu'à de très faibles variations du paramètre de maille  $c$ . La stabilité de cet anion provient plus vraisemblablement de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles du feuillet plutôt que des interactions coulombiennes. Ceci expliquerait la difficulté de synthétiser des phases HDL- $\text{ClO}_4$  pures.

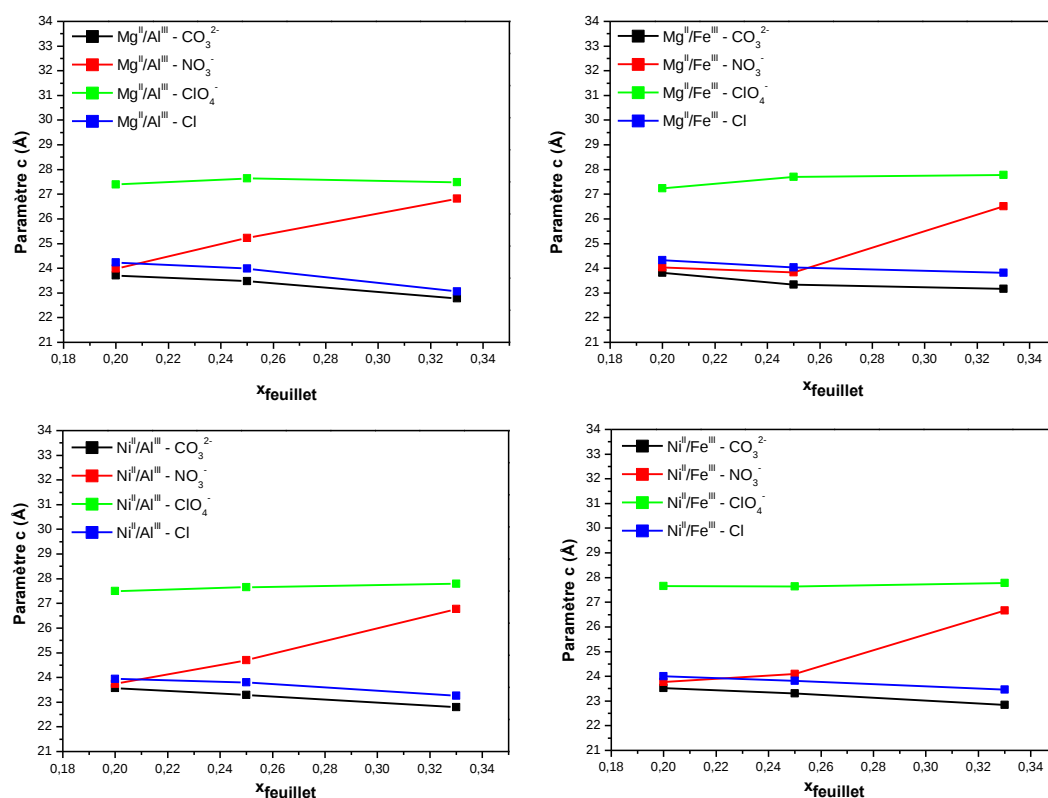


Figure IV-14 : Evolution du paramètre  $c$  en fonction de la nature anionique de l'interfeuillet et de la nature des cations du feuillet.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### IV.6.2. Spectroscopie vibrationnelle

Au regard des modifications des paramètres de maille en fonction de la nature des cations et de la charge du feuillet, la symétrie de l'anion joue un rôle très important dans l'organisation de l'espace interfoliaire. Dans la partie précédente, nous avons souligné que la structuration de l'interfeuillet est davantage guidée par les forces coulombiennes, et que la nature des cations joue un rôle plus mineur puisqu'elle influence la force du réseau de liaisons hydrogène. Aussi, nous discuterons exclusivement sur le couple  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ .

#### IV.6.2.1. Effet de la charge sur le réseau cationique et anionique.

D'importantes modifications du réseau cationique sont induites par la diminution de la quantité de cations trivalents dans le feuillet (**Figure IV-15**). Les principaux changements spectraux sont observables dans la région des librations des groupements hydroxyle structuraux ( $300 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous observons que les deux modes  $E_{u(T)}$  complètement résolus à  $390$  et  $450 \text{ cm}^{-1}$  pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , conduisent à une bande très large centrée à  $425 \text{ cm}^{-1}$  pour les  $x_{\text{feuillet}}$  plus faibles. Nous avons émis l'hypothèse que la présence de ces deux modes  $E_{u(T)}$  provenait à la fois des propriétés électroniques des cations, mais également de la présence d'un ordre cationique au sein de la maille. Ceci conduisait alors à séparer les modes externes impliquant les cations  $\text{Mg}^{\text{II}}$  de ceux impliquant les cations  $\text{Al}^{\text{III}}$ . Lorsque la charge du feuillet diminue, ces deux modes semblent mélangés. Cette particularité pourrait provenir de la présence de différents types de groupements hydroxyles structuraux, sans nécessairement rompre l'ordre cationique. Par exemple, dans une structure cationique ordonnée avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , nous pouvons nous attendre à la présence de 75% de groupements  $\text{Mg}_2\text{AlOH}$  et 25% de  $\text{Mg}_3\text{OH}$  (**Tableau IV-5**).

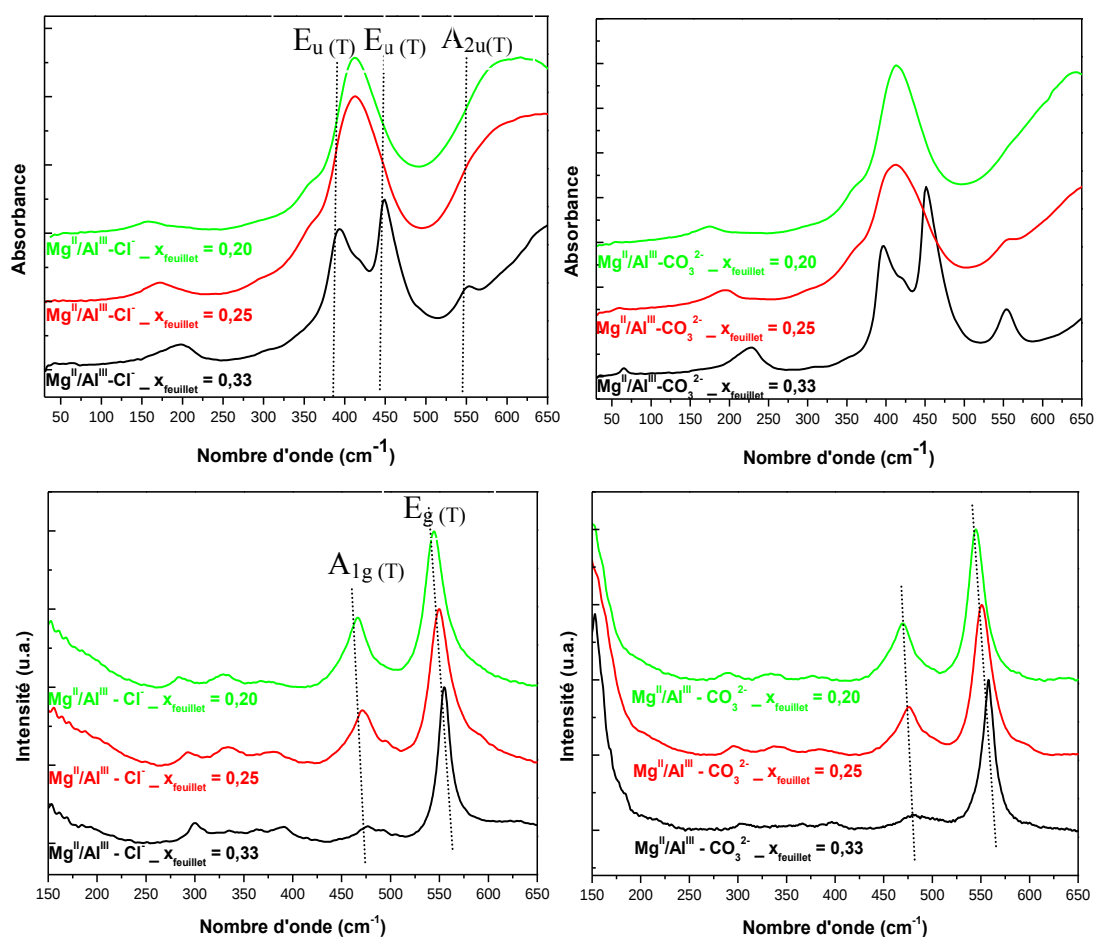
**Tableau IV-5 : Quantités théoriques des différents groupements OH en assumant un ordre cationique [34].**

| Nature des groupements hydroxyles | $\text{Mg}_3\text{OH}$ | $\text{Mg}_2\text{AlOH}$ |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| $x_{\text{feuillet}} = 0.33$      | 1                      | 99                       |
| $x_{\text{feuillet}} = 0.25$      | 25                     | 75                       |
| $x_{\text{feuillet}} = 0.20$      | 43                     | 57                       |

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

Alors que ces modes  $E_{u(T)}$  n'évoluent pratiquement pas en nombre d'onde lorsque  $x_{\text{feuillelet}}$  diminue, la fréquence des modes  $E_g$  et  $A_{1g}$  actifs en Raman décroît lorsque la charge du feuillet diminue.

La baisse de la quantité de cations trivalents dans le feuillet induit également des changements importants sur la force et la densité du réseau de liaisons hydrogène. En effet, nous notons une diminution du nombre d'onde du mode de translation du réseau anionique de  $200\text{ cm}^{-1}$  à  $160\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $x_{\text{feuillelet}}$  diminue de 0,33 à 0,25, impliquant une force moindre des liaisons hydrogène. La diminution de l'intensité de ces bandes est vraisemblablement corrélée à la diminution de la quantité d'anion interfoliaire, induit par la diminution de la charge du feuillet.



**Figure IV-15 : Spectre LIR des phases HDL  $Mg^{II}/Al^{III}$  de charge variable contenant des anions  $Cl^-$  ou  $CO_3^{2-}$ .**

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### IV.6.2.2. Structuration de l'anion interfoliaire en fonction de la charge du feuillet

$\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33, 0,25$  et  $0,20$

#### Considération structurale

Les interactions entre les espèces interfoliaires et le feuillet sont fortement dépendantes de la dimension du domaine interfoliaire, et par conséquent, de la charge du feuillet. Ainsi, il convient de comparer la dimension de l'espace interfoliaire à la dimension de l'anion. Dans le cas d'un anion monoatomique et sphérique, nous devons considérer son rayon ionique ( $r_{\text{Cl}} = 1,67 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, la place que cet anion occupe dans l'espace interfoliaire est de  $3,34 \text{ \AA}$  (Tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Comparaison entre la distance interfoliaire expérimentale et la taille de l'anion en fonction de la densité de charge dans le feuillet.

| $x_{\text{feuillet}}$                             | 0,33 | 0,25 | 0,20 |
|---------------------------------------------------|------|------|------|
| $d_{\text{int}} (\text{exp}) (\text{\AA})^*$      | 3,23 | 3,54 | 3,62 |
| $d_{\text{int}} - \text{anion Cl}^- (\text{\AA})$ | 3,34 | 3,34 | 3,34 |

Nous constatons que l'espace interfoliaire est très proche du diamètre de l'anion. L'anion occupe vraisemblablement le centre de l'espace interfoliaire.

#### Analyse vibrationnelle

De par sa nature monoatomique, l'anion  $\text{Cl}^-$  permet aisément d'identifier les vibrations propres au réseau cationique, dans la gamme spectrale  $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-16 et Figure IV-17). Les vibrations propres au feuillet brucitique se situent jusqu'à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . La partie du spectre couvrant la plage  $650 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  caractérise les modes de libration des groupements hydroxyles du feuillet ( $E_{g(R)}$  et  $E_{u(R)}$ ) et des molécules d'eau interfoliaire. Nous pouvons noter que tous ces modes sont sensibles à la fraction molaire de trivalent. Les liaisons intrafeuillets étant beaucoup plus fortes que les liaisons intermoléculaires (entre le feuillet, et les espèces interfoliaires), nous avons noté que les modes basses fréquences ( $250 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ) étaient insensibles à la nature des espèces interfoliaires (eau et anion). La région des mouvements de libration n'implique pas de mouvements des cations du feuillet, et par conséquent, la force de la liaison M-OH pourrait être dépendante des interactions avec le milieu

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

interfoliaire. Notons que la majorité des modes de librations est déplacée vers les plus basses fréquences, alors que certains modes deviennent plus intenses. Ces changements spectraux proviennent de la diminution de la quantité de cations trivalents dont le pouvoir polarisant est plus important, et de la quantité d'anions dans le milieu interfoliaire.

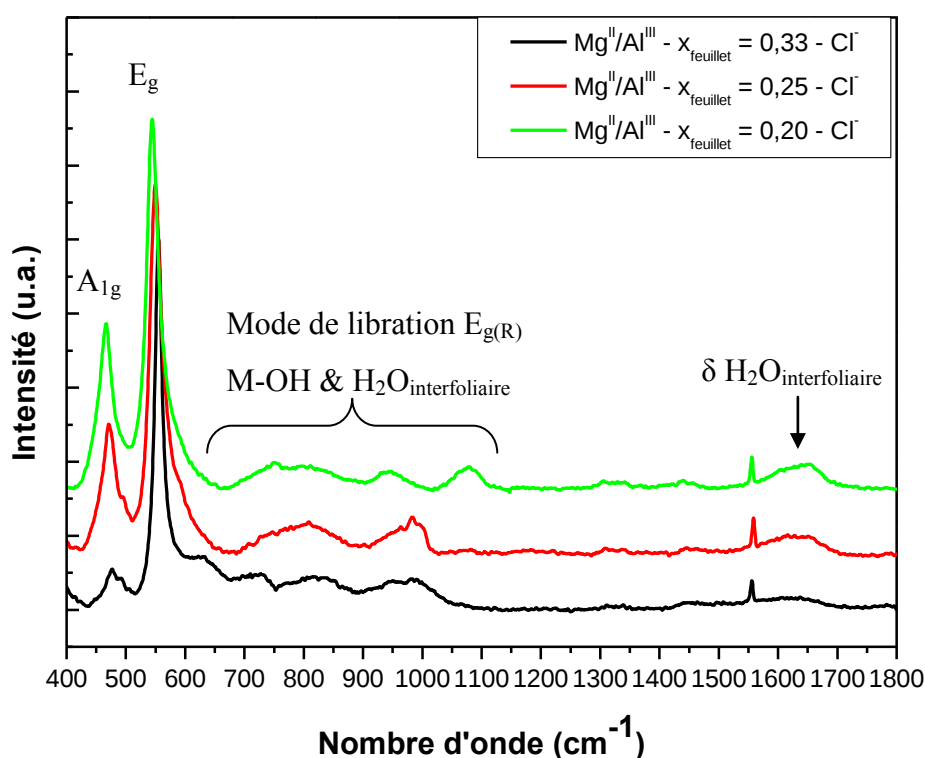


Figure IV-16 : Spectres Raman dans la région 400-1800 cm<sup>-1</sup> des échantillons Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>-Cl avec différentes charges du feuillet.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

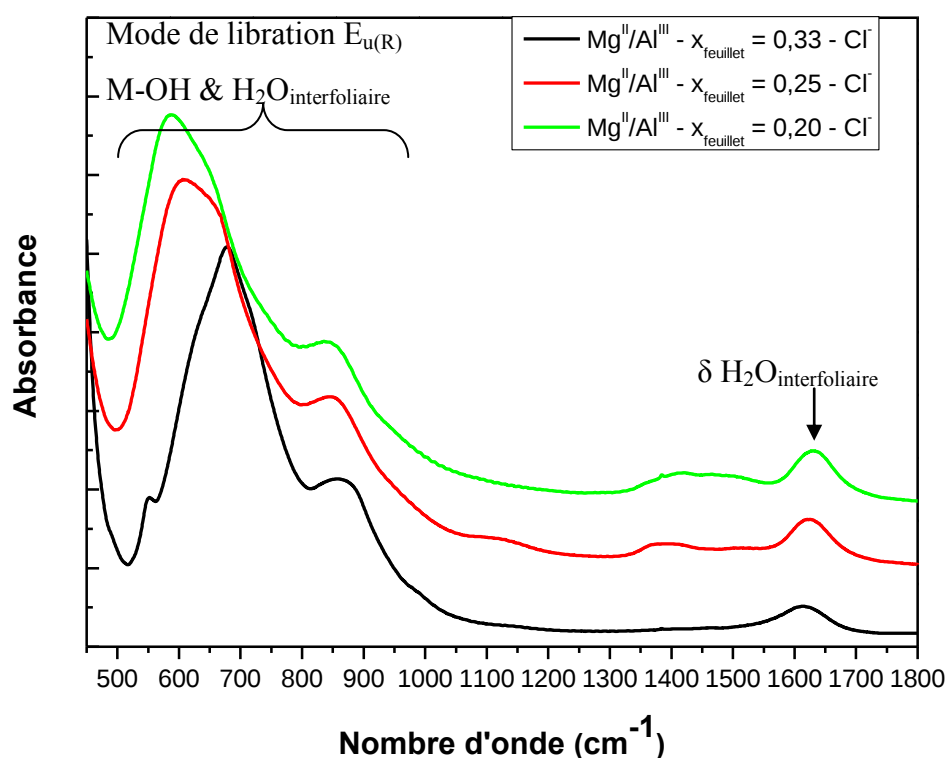


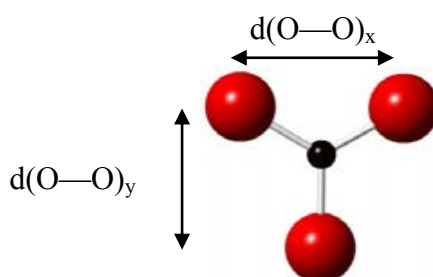
Figure IV-17 : Spectres IR dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  avec différentes charges du feuillet.

$\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33, 0,25$  et  $0,20$

### Considération structurale

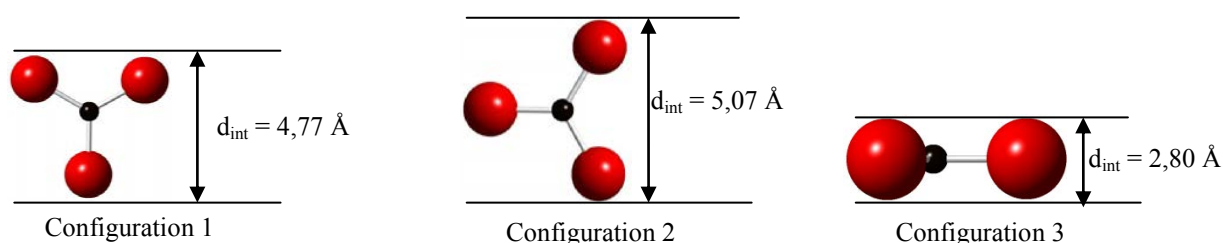
Dans le cas de molécules non sphériques, il n'existe pas réellement de données dans la littérature pour estimer la dimension de l'anion interfoliaire. Les seules données tabulées sont généralement les longueurs des distances C-O ( $d(\text{C-O}) = 1,31 \text{ \AA}$ ). Nous pouvons calculer la distance séparant deux plans d'oxygène selon les équations :

- $d(\text{O-O})_x = 3/2 d(\text{C-O}) = 1,97 \text{ \AA}$
- $d(\text{O-O})_y = \sqrt{3} d(\text{C-O}) = 2,27 \text{ \AA}$



## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

Afin de rendre compte de la place occupée par les anions, il convient de considérer le rayon de van der Waals de ces atomes. Etant donné que seuls les atomes d'oxygène sont susceptibles d'interagir avec le feuillet, nous devons ajouter deux fois le rayon de van der Waals de l'oxygène soit  $2 \times 1,40 = 2,80 \text{ \AA}$ . Nous pouvons calculer l'espacement interfoliaire théorique pour trois configurations présentées **Figure IV-18**.



**Figure IV-18 : Représentation des distances interfoliaires selon les orientations adoptées par l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$ .**

Le **Tableau IV-7** permet de comparer les valeurs théoriques calculées ci-dessus aux valeurs obtenues à partir des diffractogrammes. Nous constatons que la seule orientation possible est la configuration 3, pour laquelle la taille de la molécule est légèrement inférieure à la taille du domaine interfoliaire. Lorsque la charge du feuillet diminue, la distance interfoliaire augmente, passant de  $3,13 \text{ \AA}$  pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  à  $3,44 \text{ \AA}$  pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ . Cette augmentation n'est pas suffisante pour passer à une autre configuration.

**Tableau IV-7 : Comparaison entre la distance interfoliaire expérimentale et la distance interfoliaire théorique selon les trois configurations de l'anion en fonction de la densité de charge dans le feuillet.**

| $x_{\text{feuillet}}$                                  | 0,33 | 0,25 | 0,20 |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|
| $d_{\text{int}} (\text{exp}) (\text{\AA})^*$           | 3,13 | 3,36 | 3,44 |
| $d_{\text{int}} - \text{Configuration 1} (\text{\AA})$ | 4,77 | 4,77 | 4,77 |
| $d_{\text{int}} - \text{Configuration 2} (\text{\AA})$ | 5,07 | 5,07 | 5,07 |
| $d_{\text{int}} - \text{Configuration 3} (\text{\AA})$ | 2,80 | 2,80 | 2,80 |

\* distance interfoliaire = paramètre  $c_0$  – épaisseur d'un feuillet ( $4,3 \text{ \AA}$ )

### Analyse vibrationnelle

Pour le feuillet le plus chargé, nous constatons un écart relativement important entre la distance interfoliaire expérimentale et celle calculée ( $\Delta = 0,33 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, le carbonate n'est pas complètement plan dans l'espace interfoliaire, mais son plan moléculaire pourrait être légèrement incliné. Cette configuration explique la présence de deux modes  $\nu_3$  à  $1363 \text{ cm}^{-1}$  avec un léger épaulement vers  $1405 \text{ cm}^{-1}$ . La symétrie du carbonate est donc légèrement

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

différente de sa symétrie libre  $D_{3h}$  (**Figure IV-19**). Ces observations concordent avec bon nombre de spectres de la littérature [35-38]. La bande IR initialement à  $1363\text{ cm}^{-1}$  se déplace à  $1373\text{ cm}^{-1}$  puis  $1391\text{ cm}^{-1}$  et diminue en intensité, laissant apparaître un épaulement vers  $1405\text{ cm}^{-1}$  lorsque la charge du feuillet diminue. Parallèlement, une bande supplémentaire est observable à  $1504\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $x_{\text{feuillet}} = 0.20$ . Ces changements spectraux témoignent d'un important abaissement de symétrie. L'apparition de la bande supplémentaire vers  $1504\text{ cm}^{-1}$  provient de la localisation de la charge électronique le long des liaisons OCO au dépend de la troisième liaison CO. Ainsi, l'anion carbonate présente un éclatement de son mode d'élongation antisymétrique donnant lieu à deux bandes bien distinctes à  $1394\text{ cm}^{-1}$  et  $1504\text{ cm}^{-1}$  alors que le mode d'élongation symétrique est présent à  $1063\text{ cm}^{-1}$ . Lors du traitement thermique de phases carbonatées, ce même profil spectral est observé et est généralement attribué à l'établissement de liaison covalente entre le feuillet et l'anion interfoliaire. La force motrice d'une telle réorganisation est la déshydratation du milieu interfoliaire [25, 39, 40]. Dans notre cas, cette interprétation ne peut être satisfaisante puisque le domaine interfeuillet est hydraté, et l'anion carbonate ne devrait pas établir de liaison chimique covalente avec le feuillet. Ces changements spectraux observés en IR s'accompagnent également de changements spectraux en Raman (**Figure IV-20**). La fréquence du mode d'élongation symétrique  $\nu_1$  à  $1063\text{ cm}^{-1}$  est relativement proche de la fréquence du carbonate en solution aqueuse, indiquant que la liaison C-O subit davantage les liaisons hydrogène de l'eau que celles du feuillet. Lorsque le mode  $\nu_3$  présente deux bandes à  $1373$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , une seconde bande  $\nu_1$  apparaît vers  $1022\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman. Une telle fréquence est distinctive d'une espèce carbonate en très faible interaction avec son environnement. En admettant que la force des liaisons hydrogènes données par les molécules d'eau est fonction de celles que les molécules d'eau subissent de la part du feuillet, l'augmentation de l'espace interfoliaire conduirait à une force plus faible des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les anions. Par conséquent, l'élongation symétrique vibre à une fréquence inférieure. La bande  $\nu_1$  à  $1063\text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'une espèce dans un environnement proche de celui pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ . Enfin, l'éclatement important de la bande  $\nu_3$ , avec la présence de bande à  $1391\text{ cm}^{-1}$  et  $1504\text{ cm}^{-1}$  s'accompagne d'une bande supplémentaire vers  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande proviendrait de fortes interactions entre le carbonate et les groupements OH structuraux du feuillet. L'augmentation de l'espace interfoliaire, en conséquence de la diminution de la charge du feuillet, conduit à la présence d'anion dans des environnements différents, contribuant au désordre structural.

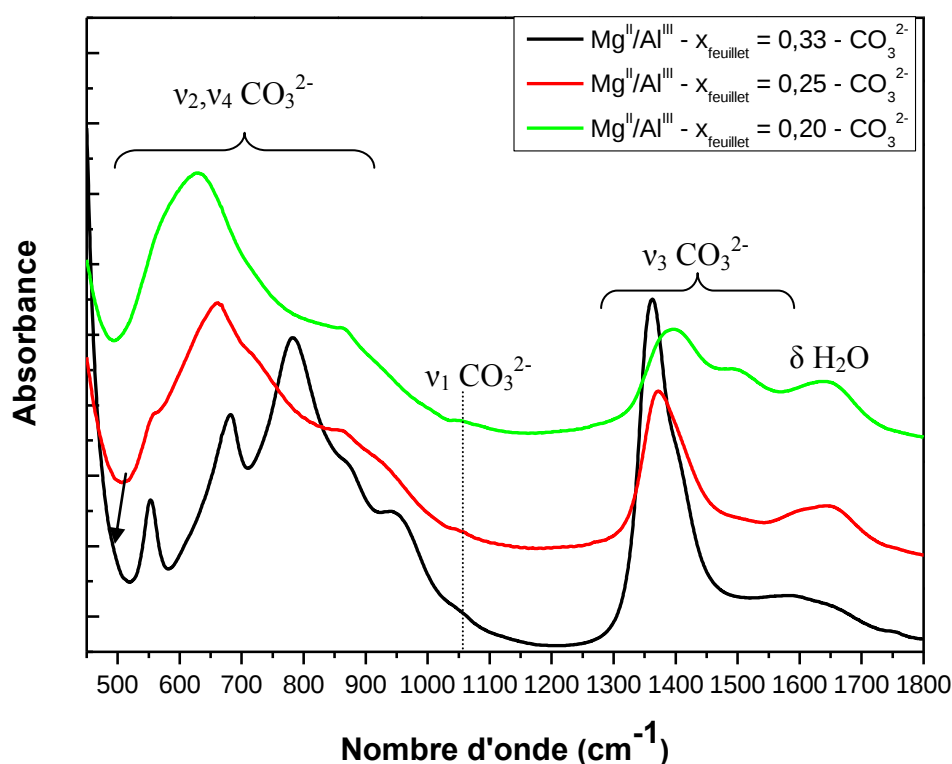


Figure IV-19 : Spectres IR dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}-\text{CO}_3$  avec différentes charges du feuillet.

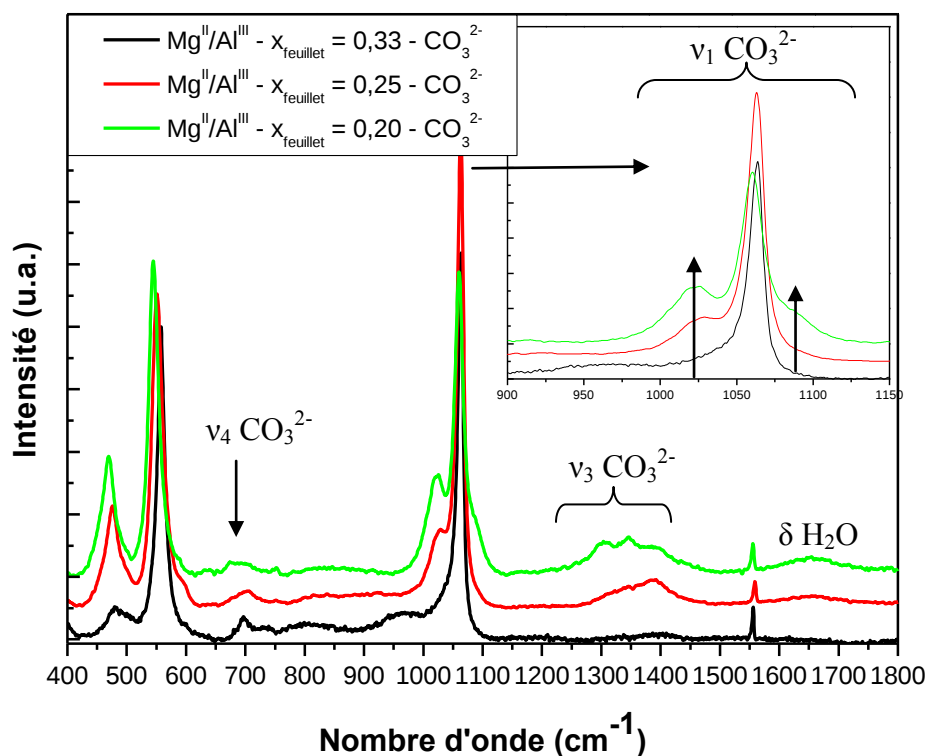


Figure IV-20 : Spectres Raman dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}-\text{CO}_3$  avec différentes charges du feuillet.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>-NO<sub>3</sub> avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33, 0,25 \text{ et } 0,20$

### Considération structurale

La géométrie de l'ion nitrate étant similaire à celle du carbonate, les mêmes orientations peuvent être envisagées, en prenant  $d(\text{N-O}) = 1,26 \text{ \AA}$ . Les valeurs théoriques de l'espace interfoliaire suivant ces trois configurations sont reportées dans le **Tableau IV-8**. En comparant ces valeurs aux données expérimentales, nous constatons que les configurations 1 et 3 peuvent convenir. Ainsi, deux modèles ont été proposés dans la littérature (**Figure IV-21**). Un modèle « tilt lying » dans lequel le nitrate se situe dans la configuration 1, mais son plan moléculaire est légèrement incliné, et un modèle « flat-lying », dans lequel le nitrate suit la configuration 3 formant deux couches, dans le milieu interfoliaire [3, 28, 41] .



**Figure IV-21 : Illustration des deux configurations adoptées par l'anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon [28].**

L'analyse vibrationnelle permet de différencier ces deux formes. Dans le cas du modèle « flat-lying », la géométrie du nitrate devrait être conservée, gardant une symétrie proche de D<sub>3h</sub>. En revanche, dans le modèle « tilt-lying », la géométrie du nitrate serait davantage perturbée, et beaucoup plus contrainte. Remarquons que la distance interfoliaire pour  $x_{\text{feuille}} = 0,20$  est très proche de celle obtenue pour les échantillons carbonatés, pour cette même charge de feuillet. Par conséquent, l'orientation de l'anion devrait être équivalente.

**Tableau IV-8 : Comparaison entre la distance interfoliaire expérimentale et la taille de l'anion en fonction de la densité de charge dans le feuillet.**

| $x_{\text{feuille}}$                         | 0,33        | 0,25        | 0,20        |
|----------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Dimension interfoliaire (Å)*</b>          | <b>4,48</b> | <b>3,95</b> | <b>3,54</b> |
| <b>d<sub>int</sub> - Configuration 1 (Å)</b> | <b>4,67</b> | <b>4,67</b> | <b>4,67</b> |
| <b>d<sub>int</sub> - Configuration 2 (Å)</b> | <b>4,98</b> | <b>4,98</b> | <b>4,98</b> |
| <b>d<sub>int</sub> - Configuration 3 (Å)</b> | <b>2,80</b> | <b>2,80</b> | <b>2,80</b> |

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### Analyse vibrationnelle.

Comme pour les anions carbonate, nous pouvons aisément identifier que la symétrie du nitrate est plus proche de  $C_{2v}$  que de  $D_{3h}$ . Par conséquent, un éclatement du mode  $\nu_3$  est observé en IR et Raman (**Figure IV-22** et **Figure IV-23**). Au moins 4 composantes peuvent être identifiées sur le spectre IR impliquant au moins deux espèces nitrate non équivalentes au sein de la maille (également indiqué par la présence de deux mode  $\nu_2$  ( $A''_2$ ) sur le spectre IR). Ainsi, nous identifions les elongations antisymétriques dans la gamme  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , l'elongation symétrique  $\nu_1$  est observable vers  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, l'intensité IR du mode  $\nu_1$  est extrêmement faible, impliquant que la symétrie du nitrate est légèrement différente de  $C_{2v}$ . Une symétrie parfaitement  $C_{2v}$  correspondrait à la configuration 2 de la **Figure IV-18**. Dans notre cas, le model « tilt-lying », où les nitrates sont légèrement inclinés, est en meilleure adéquation avec nos observations expérimentales. Etant donné la dimension de l'espace interfoliaire, nous pouvons nous attendre à ce que les trois liaisons NO établissent des liaisons hydrogène directes avec le feuillet.

La diminution de la charge du feuillet à  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  et la forte contraction de l'espace interfoliaire impliquent nécessairement une réorganisation du milieu interfoliaire. La fréquence des différentes bandes du mode  $\nu_3$  reste inchangée, en IR comme en Raman. Par conséquent, l'anion  $\text{NO}_3$  devrait interagir de la même façon. Les changements les plus importants concernent le mode d'elongation symétrique  $\nu_1$  entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$ , actif en Raman. La fréquence de ce mode diminue d'environ  $15\text{ cm}^{-1}$  lors de la diminution de la charge, résultant de l'augmentation de la distance N-O. Notons que la fréquence de ce dernier mode ( $1045\text{ cm}^{-1}$ ) est très proche de celle de l'ion nitrate en solution, et par conséquent, ne devrait pas établir de liaison hydrogène directe avec le feuillet, mais via des molécules d'eau ( $\text{NO-OHO}$ ). Ce rôle pontant des molécules d'eau pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  et  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$  peut expliquer l'augmentation de la largeur de bande de la déformation angulaire de l'eau sur le spectre Raman ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Notons également la présence d'une bande à  $1060\text{ cm}^{-1}$  pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , dont la fréquence est exactement identique à celle obtenue pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ . Remarquons que la distance interfoliaire pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , est environ la moyenne des distances interfoliaires pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  et  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ . De plus, nous constatons que les raies (003) et (006) du diffractogramme de ces phases nitratées sont dédoublées, alors que nous avons exclu la possibilité de l'existence d'une phase carbonatée. Ces deux orientations du nitrate semblent provenir d'une interstratification formant deux domaines interfeuillets d'organisation différente. Cette alternance de la configuration interfoliaire consiste en un domaine où les

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

anions nitrate sont orientés selon le modèle tilt-lying, et un domaine où les anions nitrate sont orientés horizontalement dans le milieu interfoliaire.

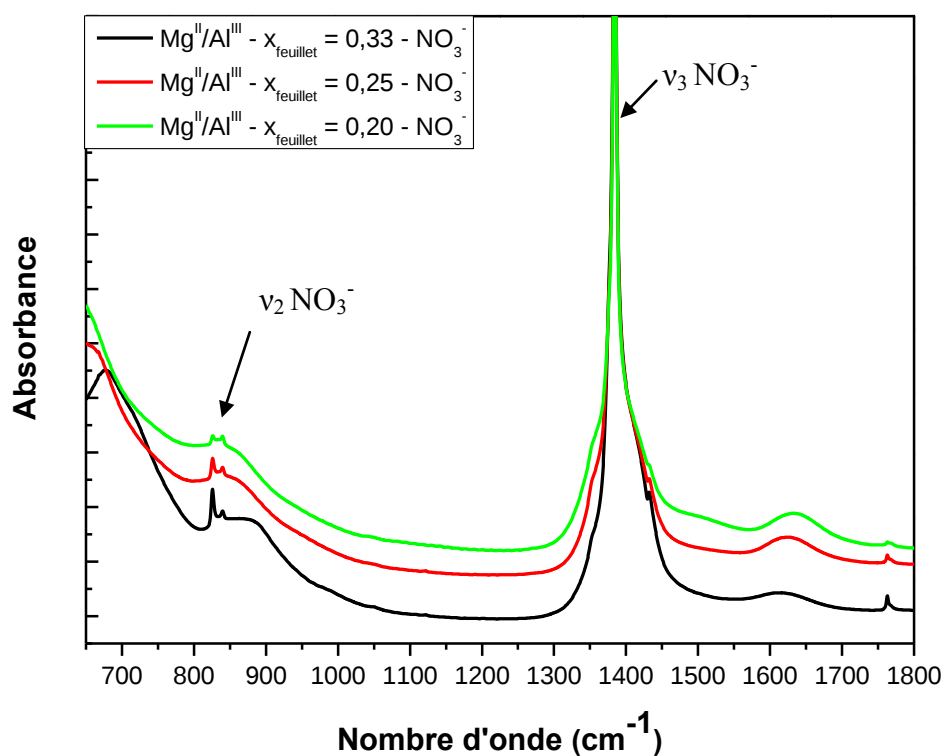


Figure IV-22 : Spectres IR dans la région 650-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}-\text{NO}_3$  avec différentes charges du feuillet.

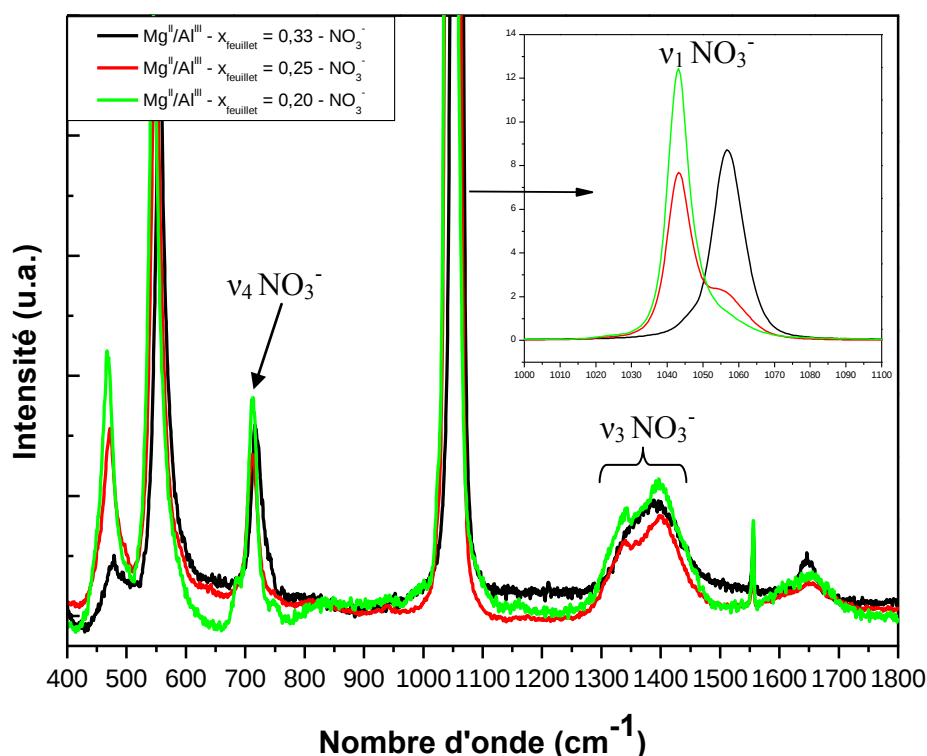


Figure IV-23 : Spectres Raman dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-NO}_3$  avec différentes charges du feuillet.

$\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33, 0,25$  et  $0,20$

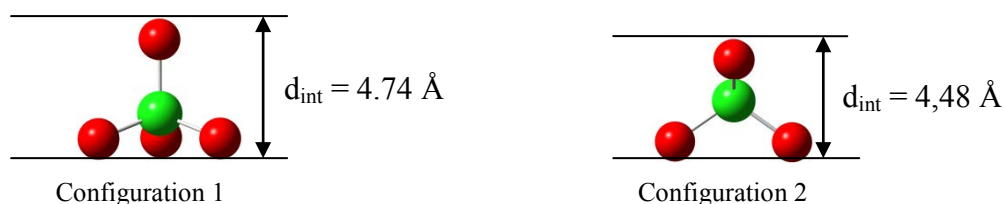
### Considération structurale

Les ions  $\text{ClO}_4^-$  libres appartiennent au groupe de symétrie  $T_d$ . Deux configurations différentes peuvent être envisagées : les trois oxygènes des anions  $\text{ClO}_4^-$  pointent vers un feuillet hydroxyle alors que le quatrième oxygène pointe vers l'autre feuillet hydroxyle (configuration 1) ou alors deux oxygènes pointent vers un feuillet hydroxyle et les deux autres vers le second feuillet (configuration 2). En considérant une structure tétraédrique, dont la distance  $d(\text{Cl-O}) = 1,45 \text{ \AA}$ , nous pouvons calculer la distance entre les deux plans d'oxygène (c'est-à-dire, la hauteur de la molécule) :

- Configuration 1 :  $d(\text{O-O}) = 4/3 d(\text{Cl-O}) = 1,94 \text{ \AA}$
- Configuration 2 :  $d(\text{O-O}) = 2/\sqrt{3} d(\text{Cl-O}) = 1,68 \text{ \AA}$

Les distances interfoliaires attendues en considérant ces deux configurations sont fournies **Figure IV-24** et résumées dans le **Tableau IV-9**.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire



**Figure IV-24 : Représentation des distances interfoliaires selon les configurations adoptées par l'anion  $\text{ClO}_4^-$ .**

Il est surprenant de constater que la distance interfoliaire expérimentale n'est quasiment pas perturbée par la charge du feuillet, alors que les interactions coulombiennes sont fortement diminuées. Par conséquent, le choix de la configuration des anions dans l'interfoliaire est difficile à entreprendre.

**Tableau IV-9 : Comparaison entre la distance interfoliaire expérimentale et la distance interfoliaire théorique selon les trois configurations de l'anion en fonction de la densité de charge dans le feuillet.**

| $x_{\text{feuillet}}$                        | 0,33 | 0,25 | 0,20 |
|----------------------------------------------|------|------|------|
| $d_{\text{int}} (\text{exp}) (\text{\AA})^*$ | 4,70 | 4,75 | 4,67 |
| $d_{\text{int}} - \text{configuration 1}$    | 4,74 | 4,74 | 4,74 |
| $d_{\text{int}} - \text{configuration 2}$    | 4,48 | 4,48 | 4,48 |

### Analyse vibrationnelle

L'analyse des spectres IR et Raman révèle un abaissement de symétrie des ions  $\text{ClO}_4^-$ . (**Figure IV-25** et **Figure IV-26**). La présence du mode  $\nu_1$  ( $A_1$ ) dans les spectres infrarouge provient d'un abaissement de symétrie de  $T_d$  à  $C_{2v}$ . Par conséquent, un éclatement des modes triplement dégénérés ( $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) est observé sur les spectres IR. Cependant, nous constatons que le massif  $\nu_3$  présente 6 composantes impliquant la présence de deux espèces différentes au sein de la maille. Toutes les fréquences des modes relatifs aux ions  $\text{ClO}_4^-$  restent inchangées quelle que soit la charge du feuillet : les interactions anion – eau – feuillet sont quasiment de même nature. Ces faibles changements de la coordination des anions en fonction de la charge impliquent que la stabilité structurale de ces phases est davantage soumise aux liaisons hydrogènes plutôt qu'aux interactions coulombiennes.

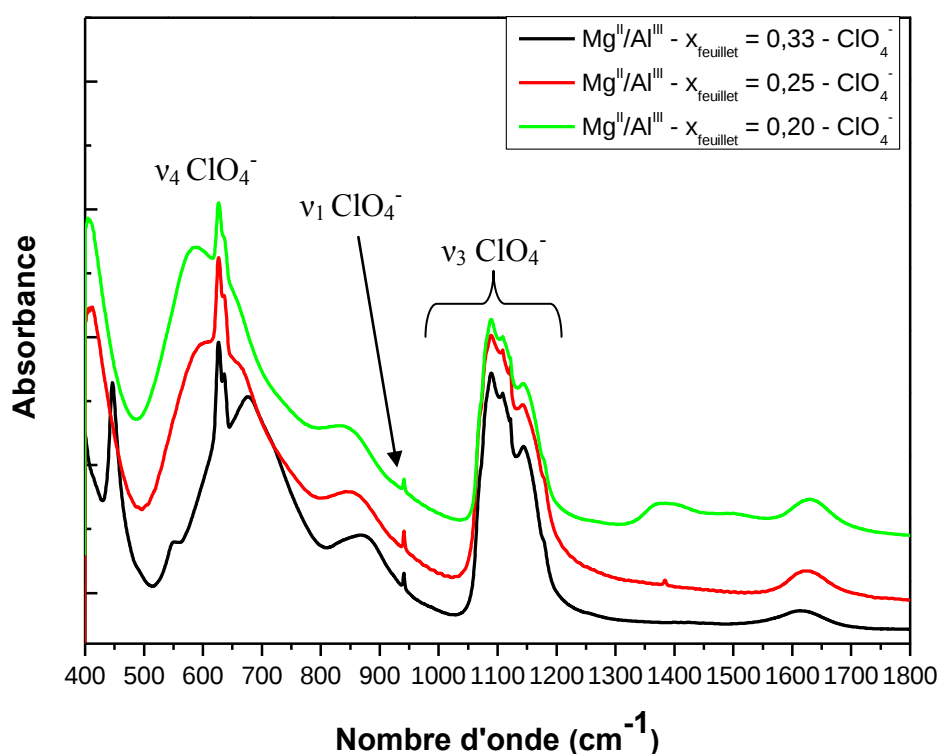


Figure IV-25 : Spectres IR dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  avec différentes charges du feuillet.

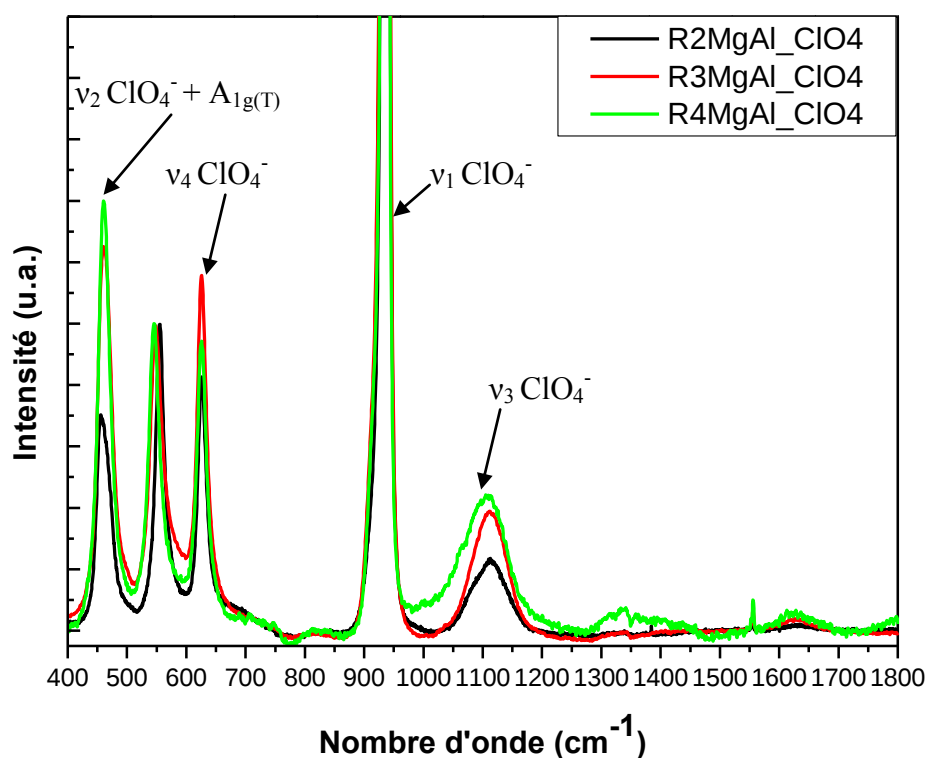


Figure IV-26 : Spectres Raman dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  avec différentes charges du feuillet.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### *IV.6.2.3. Interaction anion-feuillet-eau pour différentes charges du feuillet.*

Le fort pouvoir polarisant des cations du feuillet, est responsable de la polarisation de la densité électronique sur la liaison OH et la charge du feuillet en détermine l'intensité. Lorsque les vibrations des groupements OH du feuillet sont couplées aux déplacements des cations (région LIR), les modes de vibrations externes sont insensibles à la nature de l'anion interfoliaire, c'est-à-dire à la force du réseau de liaisons hydrogène. Par conséquent, pour obtenir des informations structurales sur l'organisation du réseau hydrogène, il convient de considérer les modes d'élongations des groupements OH. Dans le cas des élongations, la constante de force de l'oscillateur OH dépend de la polarisation de la liaison (c'est-à-dire, de la charge du feuillet) et des interactions faibles entre les OH structuraux et les espèces interfoliaires. Afin de s'affranchir de la contribution de la charge du feuillet, et de se focaliser sur la force du réseau de liaisons hydrogène, nous allons comparer les changements spectraux en fonction de la nature anionique avec une charge constante. Un second objectif de cette partie sera d'étudier les différents états de l'eau, en fonction de la nature anionique. Que ce soient les groupements OH de l'eau ou les groupements OH du feuillet, les modes fondamentaux interviennent sous forme de large bande dans la région  $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ . Dans l'objectif d'améliorer la dispersion en fréquence de ces différents groupements nous allons considérer la gamme proche infrarouge, PIR, caractéristique des modes harmoniques et de combinaison.

$\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

Lors des analyses LIR, nous avons montré que le mode de translation du réseau anionique permettait une estimation de la force du réseau hydrogène. De la même façon, les fréquences des élongations MO-H permettent de corroborer ces résultats. En effet, nous constatons que les bandes Raman/IR, dans la région  $3550-3750\text{ cm}^{-1}$ , se déplacent vers les plus haute fréquences dans le sens  $\text{CO}_3^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$  (**Figure IV-27** et **Figure IV-28**). Cette augmentation de fréquence traduit une augmentation de la constante de raideur de l'oscillateur MO-H provenant de l'affaiblissement des interactions hydrogènes avec les espèces interfoliaires. La forme symétrique de ces bandes MO-H supporte fortement l'idée d'ordre cationique dans ces phases HDL, puisque chaque OH possède le même environnement chimique, comme attendu selon le **Tableau IV-5**.

Les larges bandes en dessous de  $3500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations OH des molécules d'eau interfoliaire. De la même façon, une eau fortement liée (c'est-à-dire impliquée dans un réseau de liaisons hydrogène fort) possède une fréquence plus basse qu'une eau en

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

faible interaction. De par la complexité de la région MIR dans l'étude de l'eau, il convient plutôt de considérer la région proche infrarouge (PIR) (**Figure IV-29**) [42, 43]. En effet, dans cette région, les modes de combinaisons de l'eau ( $\nu_{OH} + \delta_{H_2O}$ ) sont complètement séparés de ceux des groupements MOH. Nous avons reporté dans le **Tableau IV-10**, les fréquences des modes de combinaison de l'eau en fonction de son état physique. Ainsi, nous pouvons observer que la fréquence de ce mode de combinaison diminue, lorsque les molécules d'eau sont fortement impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène denses.

**Tableau IV-10 : Fréquence des modes de combinaisons au maximum de la bande de l'eau en fonction de son état physique.**

| Etat physique de l'eau | $\nu_{OH} + \delta_{OHO}$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>Solide (glace)</b>  | 5030                                          |
| <b>Liquide</b>         | 5200                                          |
| <b>Gaz (vapeur)</b>    | 5330                                          |

D'importantes différences de ce mode de combinaison sont observées en fonction de la nature anionique. Une bande très large centrée vers 5040 cm<sup>-1</sup> est observée pour les ions Cl<sup>-</sup>. Cette relativement basse fréquence témoigne de fortes interactions entre l'anion et les molécules d'eau. Cet état « quasi-glace » de ces molécules d'eau provient du faible espacement interfoliaire observé (3,23 Å), contraignant alors leur mobilité, ce qui renforce la force des liaisons hydrogène qu'elles établissent. Dans le cas des anions carbonate, la bande de combinaison fait apparaître deux épaulements vers 5000 et 5180 cm<sup>-1</sup>. De façon identique aux anions Cl<sup>-</sup>, la bande à plus basse fréquence provient d'une eau de faible mobilité en forte interaction avec les anions carbonate. Compte-tenu de sa charge double, la quantité d'anion carbonate est moitié de celle de chlorure. Par conséquent, il existe des zones du domaine interfoliaire, où les molécules d'eau s'organisent entre elles, de façon quasi identique à l'eau liquide. Les anions nitrate sont orientés selon le modèle 'tilt-lying', dont les trois groupements NO interagissent directement avec le feuillet. Par conséquent, les molécules d'eau se retrouvent au centre du milieu interfoliaire, en faible interaction avec l'anion. Sa fréquence de combinaison est plus proche de l'eau liquide, et pointe à 5160 cm<sup>-1</sup>. Les ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> présentent la plus grande fréquence pour le mode de combinaison, observable à 5215 cm<sup>-1</sup>. La symétrie de cette bande ainsi, que sa fréquence, indique une eau en très faible interaction avec son environnement (feuillet et anion).

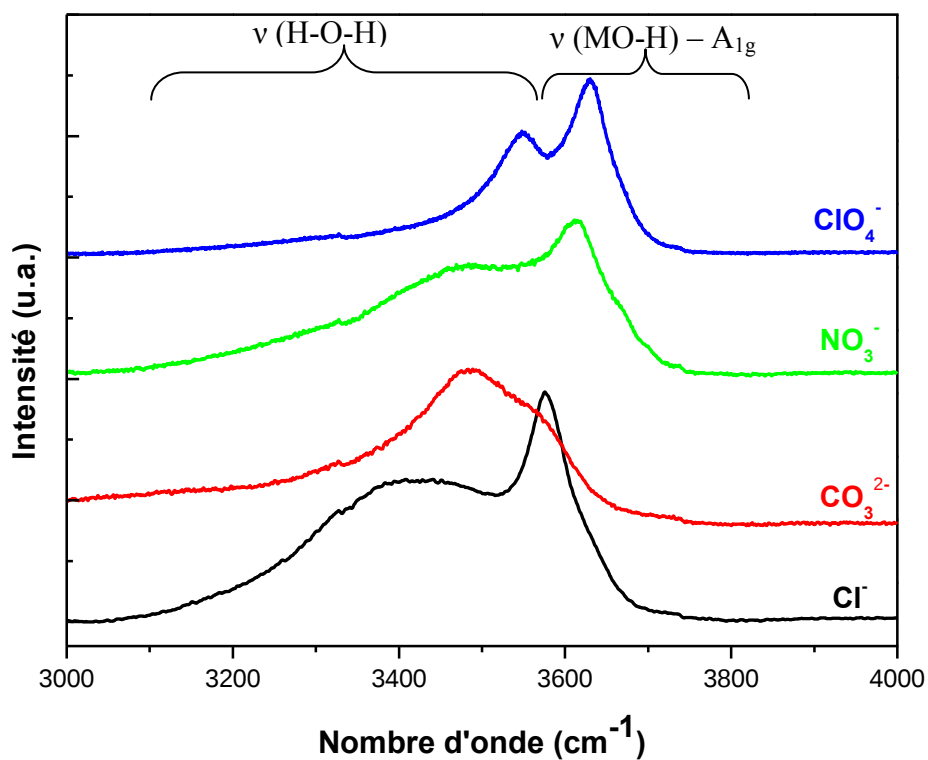


Figure IV-27 : Spectres Raman des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , intercalées avec différents anions.

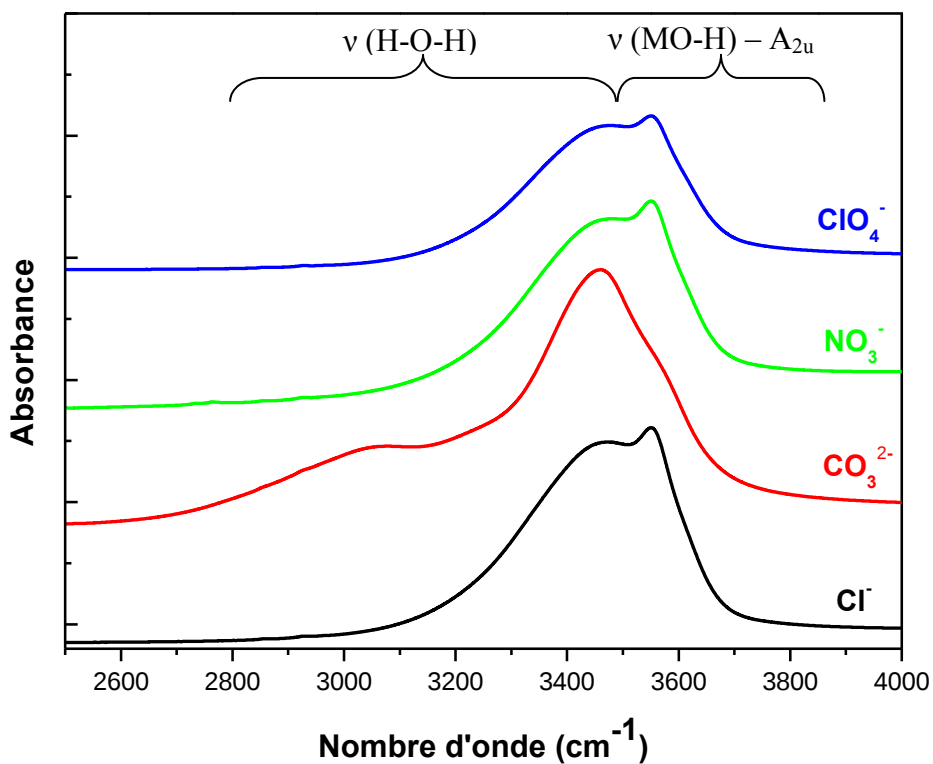


Figure IV-28 : Spectres MIR des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , intercalées avec différents anions.

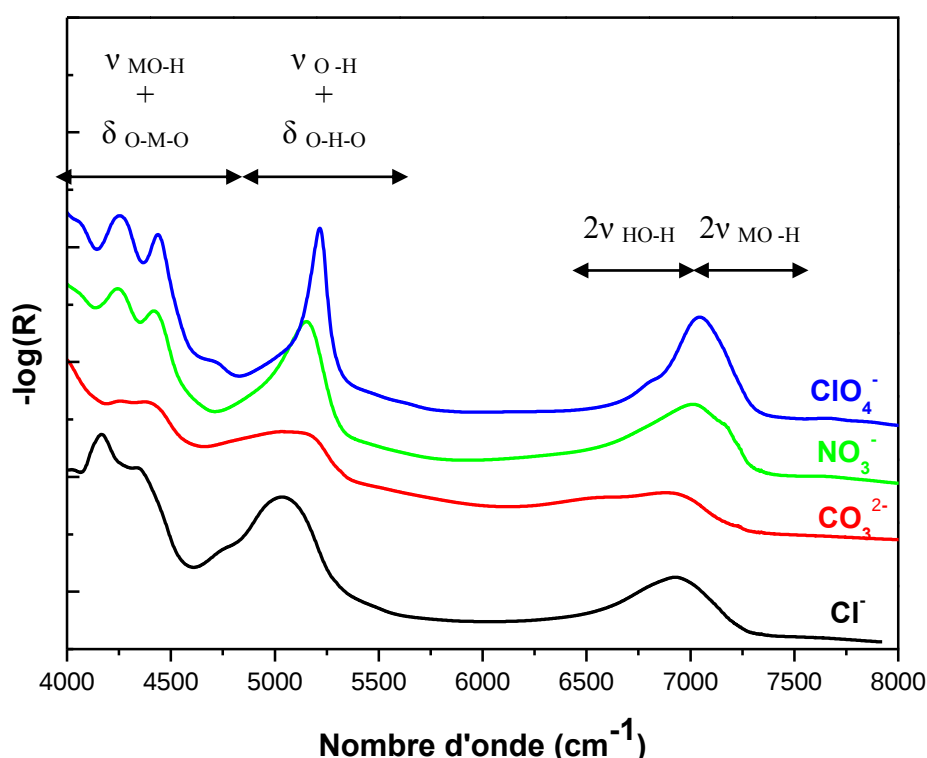


Figure IV-29 : Spectres PIR des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , intercalées avec différents anions.

### $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ avec $x_{\text{feuillet}} = 0,25$

Lorsque la charge du feuillet diminue, l'organisation des cations au sein du feuillet change. Nous avons vu dans le **Tableau IV-5**, que les groupements OH structuraux possèdent deux environnements différents,  $\text{Mg}_2\text{AlOH}$  et  $\text{Mg}_3\text{OH}$ , dans le cas de  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  et en considérant un ordre cationique. Ainsi, les bandes dans la région  $3600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  deviennent plus larges (**Figure IV-30** et **Figure IV-31**). Globalement, nous observons un déplacement des bandes relatives aux mouvements d'élongation des groupements OH structuraux vers les plus hautes fréquences. Cela peut provenir à la fois de la distribution des charges dans le feuillet, et également de la diminution de la quantité d'anion dans le milieu interfoliaire. Nous constatons globalement les mêmes déplacements en fréquence que dans le cas de  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  en fonction de la nature anionique, ce qui conduit à la même série qu'établie précédemment. Les anions  $\text{NO}_3^-$  présentent deux bandes bien séparées à  $3620\text{ cm}^{-1}$  et  $3670\text{ cm}^{-1}$  alors que dans le cas des autres anions, ces deux bandes apparaissent à des fréquences très proches. Ces deux bandes pourraient provenir de la présence des deux orientations du nitrate que nous avons notés précédemment lorsque la charge du feuillet est de 0,25.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

L'eau interfoliaire est également affectée par la diminution de la charge. Pour les anions  $\text{Cl}^-$ , la fréquence du mode de combinaison augmente de  $5040\text{ cm}^{-1}$  à  $5090\text{ cm}^{-1}$  (**Figure IV-32**). Cette augmentation traduit une augmentation de la mobilité des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Nous pouvons attribuer ce phénomène à la diminution de la quantité d'anion interfoliaire, et par conséquent, à l'augmentation des interactions eau-eau (de nature plus faible que l'interaction eau-anion). Concernant le carbonate, nous pouvons encore distinguer les deux épaulements. La bande initialement à  $5000\text{ cm}^{-1}$  garde la même fréquence alors que la bande à  $5180\text{ cm}^{-1}$  passe à  $5200\text{ cm}^{-1}$  et gagne en intensité. Ainsi, la diminution de la quantité de carbonate induit une augmentation de la quantité des interactions eau-eau, ce qui contribue à un réseau hydrogène plus lâche comme dans le cas du chlorure. En revanche, certaines molécules d'eau dans l'environnement proche du carbonate gardent leurs faibles mobilités. Le cas inverse est observé pour les anions nitrates. Une forte diminution de l'intensité de la bande à  $5160\text{ cm}^{-1}$  est notée avec l'apparition d'une bande supplémentaire à  $4940\text{ cm}^{-1}$ . Ces changements traduisent alors une plus faible mobilité de l'eau interfoliaire, en conséquence de la diminution de l'espace interfoliaire. Enfin, pour les HDL- $\text{ClO}_4^-$ , les molécules d'eau gardent leur état complètement libre dans l'interfeuillet, et ne sont pas affectées par la diminution de la quantité d'anion. Ces molécules sont alors en très faible interaction avec leur environnement.

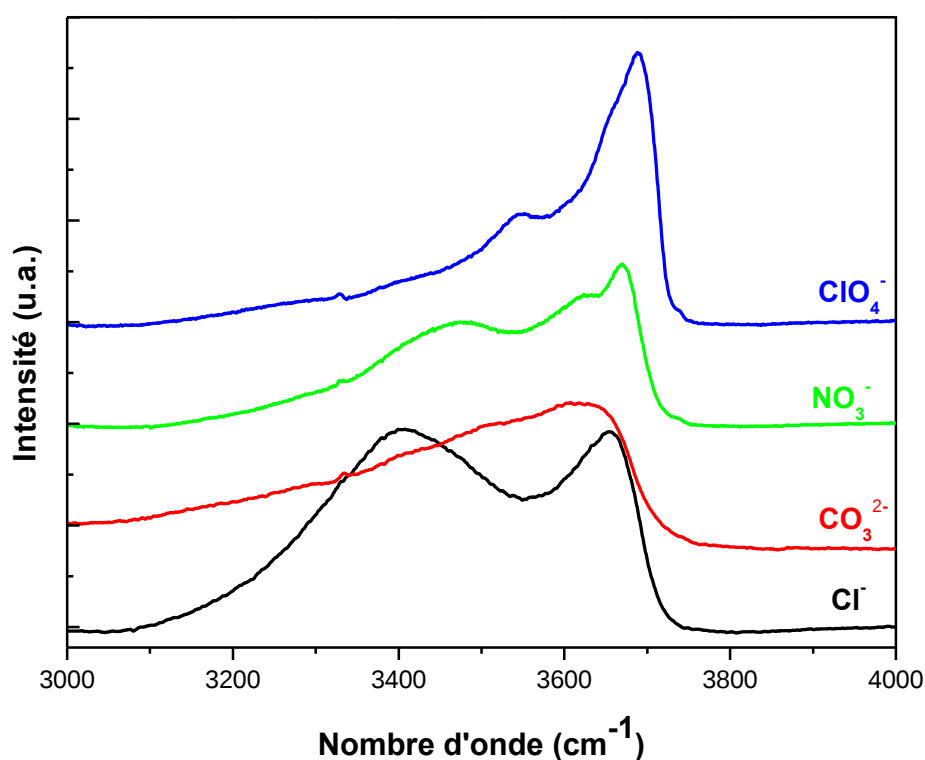


Figure IV-30 : Spectres Raman des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , intercalées avec différents anions.

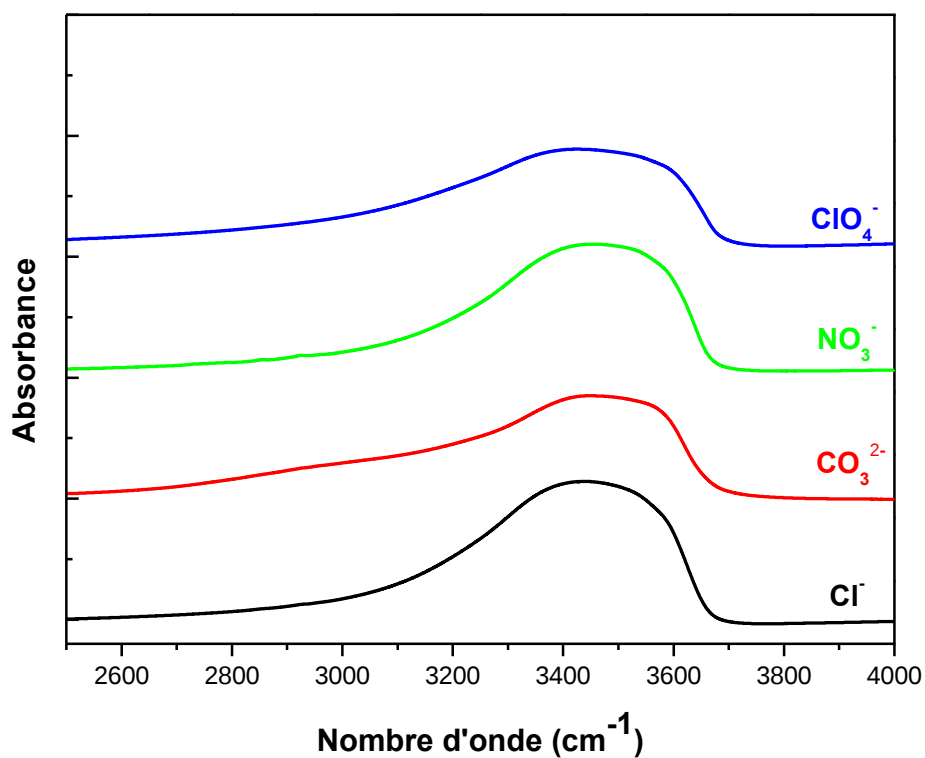


Figure IV-31 : Spectres MIR des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , intercalées avec différents anions.

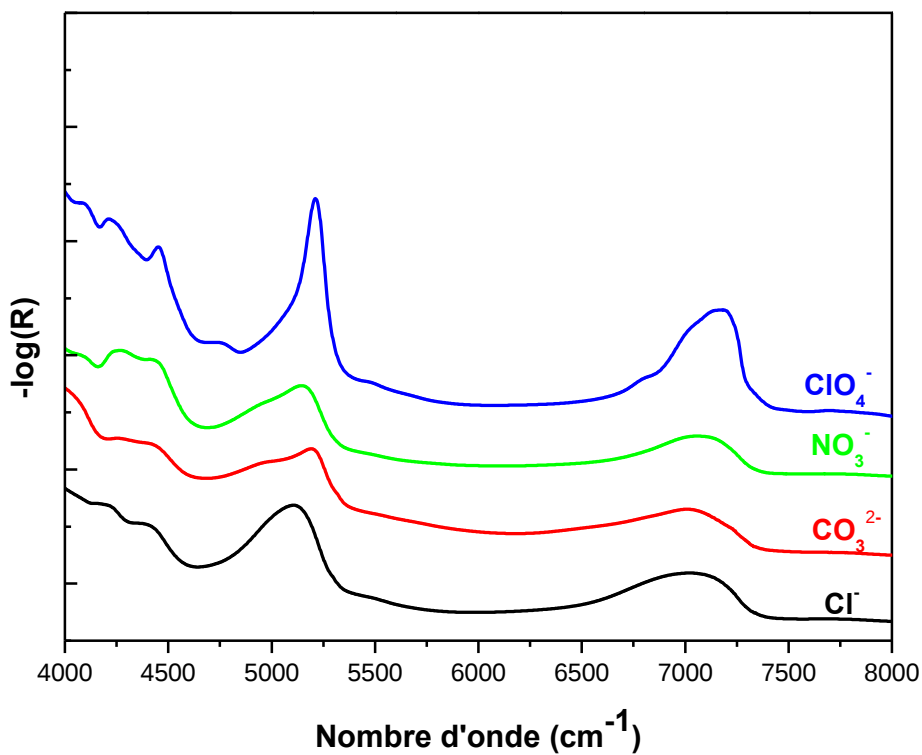


Figure IV-32 : Spectres PIR des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , intercalées avec différents anions.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

$\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,20$

Il y a globalement peu de différence entre les spectres des échantillons à  $x_{\text{feuille}} = 0,25$  et ceux à  $x_{\text{feuille}} = 0,20$ . Nous observons une augmentation des fréquences des mouvements d'élongations MOH ainsi que celles des combinaisons de l'eau, caractérisant un plus grand gain de liberté, conséquences de la diminution de la quantité d'anion interfoliaire (**Figure IV-33**, **Figure IV-34** et **Figure IV-35**). Cela implique que les plus grands changements relatifs à l'organisation du domaine interfeuille interviennent au passage d'une charge de  $x_{\text{feuille}} = 0,33$  à  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ . Ainsi, la distribution des charges du feuillet pourrait être la force motrice dictant l'organisation des espèces interfoliaires.

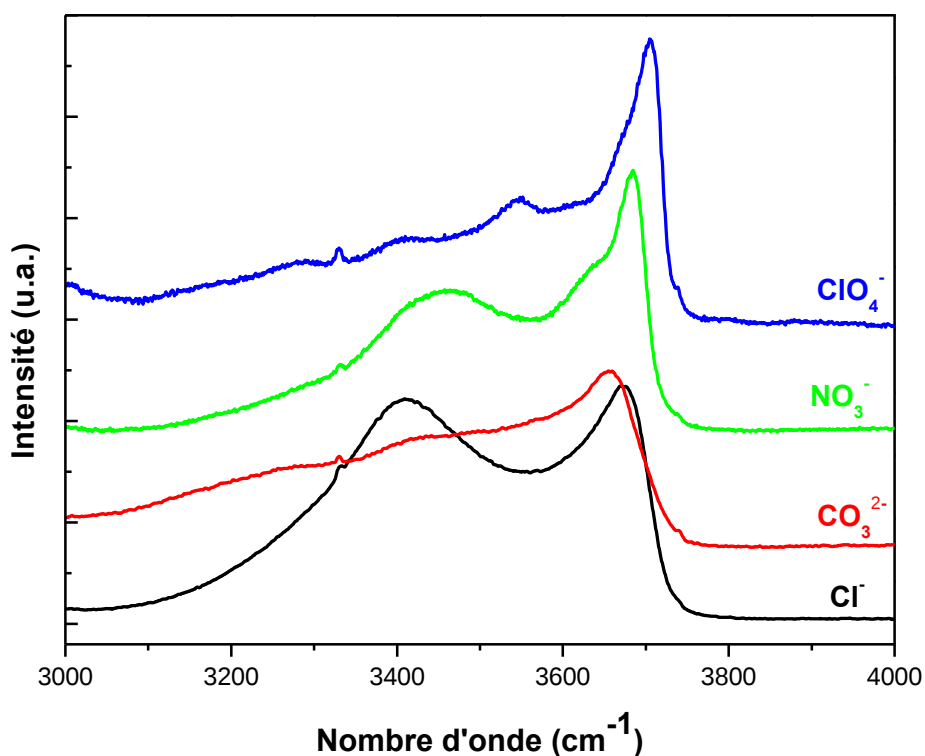


Figure IV-33 : Spectres Raman des phases  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,20$ , intercalées avec différents anions.

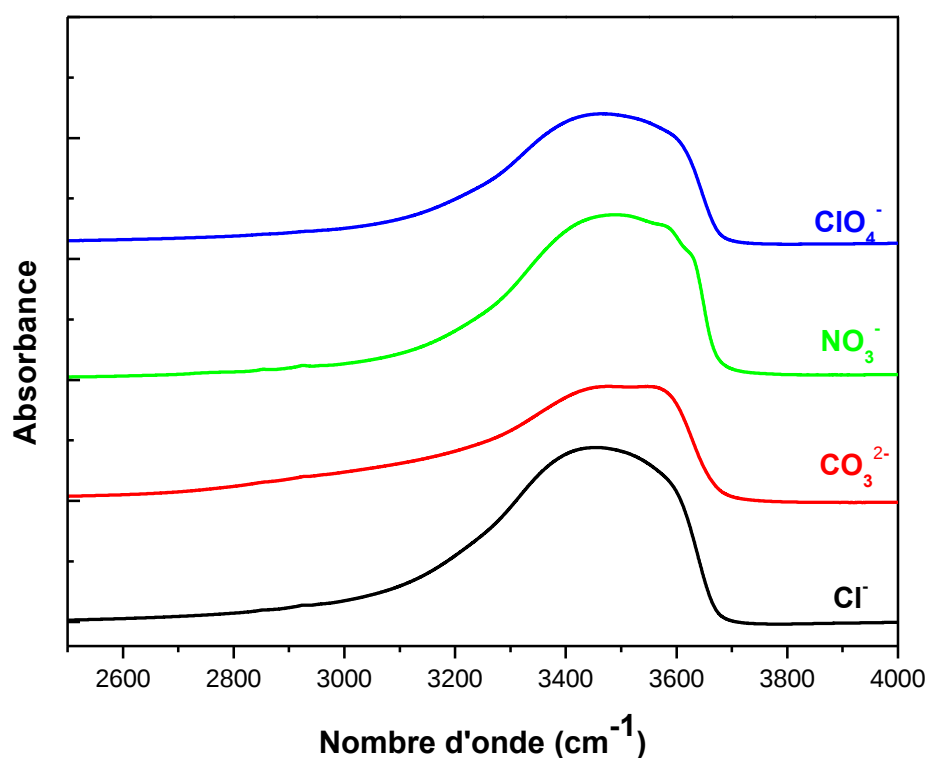


Figure IV-34 : Spectres MIR des phases Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ , intercalées avec différents anions.

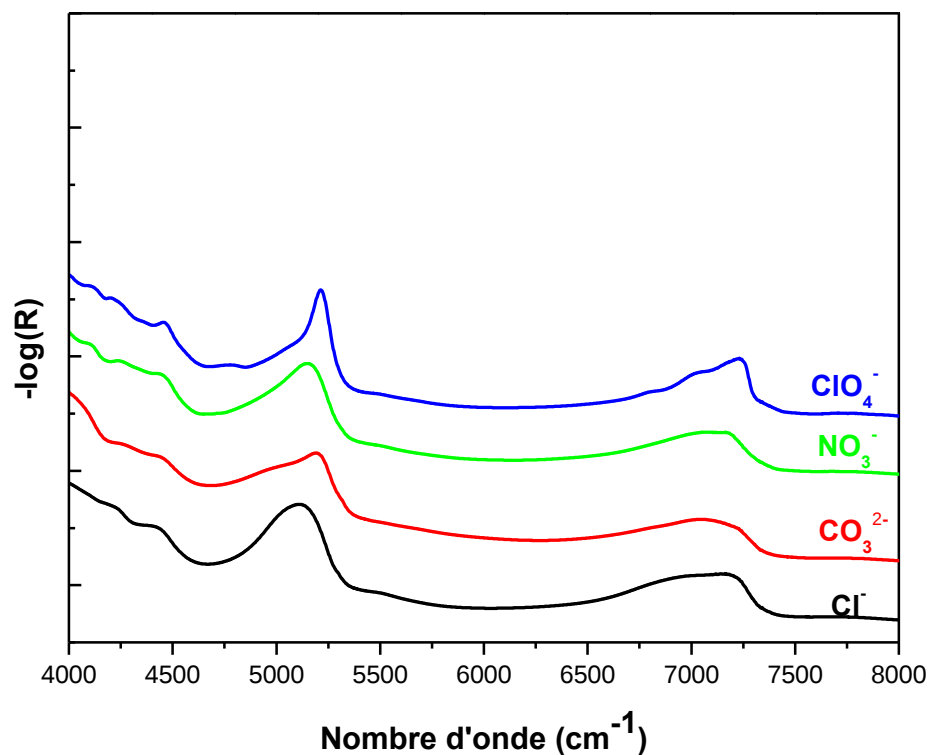


Figure IV-35 : Spectres PIR des phases Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ , intercalées avec différents anions.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

### IV.7. Etude de la déshydratation des phases HDL.

Dans les matériaux gonflants, la description de l'état de l'eau est délicate de par ses nombreuses interactions avec le feuillet ou les espèces interfeuillets. Ces interactions dépendent de la charge du feuillet, de sa nature cationique, et de la nature anionique dans l'interfeuillet. Ces paramètres dictent la mobilité et la structure de l'eau dans l'espace interfoliaire [44-46].

Bien que de nombreuses études sur l'hydratation des argiles telles que les smectites aient été publiées, peu d'études sont concernées par les hydroxydes double lamellaires. Généralement, sur ces matériaux, l'étude se limite à l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux d'hydratation [47-49]. Ces études mettent ainsi en avant le caractère gonflant de la phase lamellaire en relation avec la nature anionique. Ainsi, ils permettent de mieux comprendre comment se comportent ces phases en solution. La structure de l'eau dans l'espace interfoliaire ne peut être investiguée qu'au moyen de techniques moléculaires. En couplant les spectroscopies vibrationnelles à la diffraction des rayons X, la structuration de l'eau peut être davantage décrite. Cette partie se consacre alors à l'utilisation de ces techniques pour mettre en avant le rôle de l'eau dans ces phases HDL. Dans cet objectif, les échantillons ont été analysés à humidité ambiante (correspondant à une humidité relative (RH) de 25-30 %) et sous vide à  $10^{-4}$  mbar (correspondant à RH = 0%).

#### IV.7.1. $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{Cl}^-$ avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

##### IV.7.1.1. Adsorption d'eau.

L'isotherme d'adsorption d'eau pour les phases chlorurées est présenté **Figure IV-36**. Nous avons reporté en ordonnée le nombre de molécules d'eau par atome de chlore ainsi que le pourcentage de prise en masse de l'échantillon. Ces isothermes comprennent généralement trois zones. La première zone,  $0 < P/P_0 < 0,02$ , se caractérise par une prise rapide en eau, comblant les sites les plus énergétiques et accessibles. Ce saut brutal correspond au passage de 0 à 1 molécule d'eau par anion. La seconde zone,  $0,02 < P/P_0 < 0,85$ , se caractérise par une prise en eau régulière et linéaire, de 1 à 2 molécules d'eau par anion. Enfin, pour  $P/P_0 > 0,85$ , la saturation est atteinte, la prise très importante en eau étant due à la condensation intergranulaire. La courbe de désorption possède la même allure que celle d'adsorption, avec une très légère hystérèse, qui se poursuit jusqu'aux très basses pressions. Les phases HDL chlorurées ne sont que très peu affectées par la vapeur d'eau, leurs propriétés gonflantes

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

semblent limitées. Ainsi, le changement le plus brutal intervient dans la première zone de la courbe d'adsorption. Rappelons que les échantillons après échange sont placés pendant une nuit à 80 °C, afin de suivre la courbe d'adsorption (et non de désorption) lors de l'équilibre avec l'humidité ambiante. Ainsi, dans le cas des échantillons chlorurés, nous obtenons  $RH_{\text{ambiante}} = 25-30 \%$ , correspondant à 1,5 molécules d'eau par ion  $Cl^-$ .

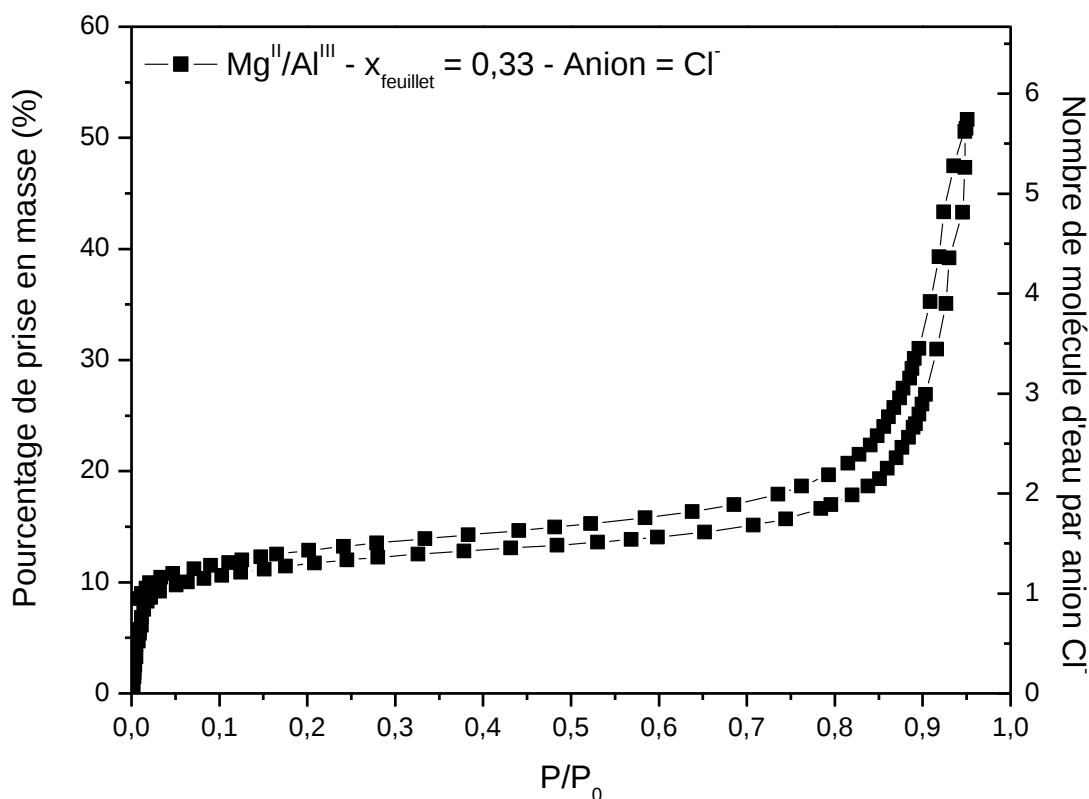


Figure IV-36 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote et de vapeur d'eau de  $Mg^{II}/Al^{III}-Cl$  de charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .

### IV.7.1.2. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des échantillons chlorurés sous humidité ambiante et sous vide sont présentés **Figure IV-37**, et les paramètres de maille sont reportés **Tableau IV-11**. La perte des molécules d'eau de l'espace interfoliaire implique un déplacement des pics basaux (003) et (006) vers les bas angles, indiquant une contraction de l'espace interfoliaire. La diminution de la densité électronique dans l'espace interfoliaire induit également une augmentation du ratio  $I(003)/I(006)$ . Notons aussi la présence d'un pic supplémentaire (100) à  $2\theta = 19,53^\circ$ , soit  $d_{(100)} = 4,54 \text{ \AA}$ . Dans le cas d'une structure parfaitement ordonnée avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , nous avons vu

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

dans le chapitre 1, que nous pouvions former une super-maille  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  de paramètre  $a_0 = \sqrt{3} \times a$ , avec  $a$  défini comme  $a = 2 \times d(110)$ . En prenant  $a = 1,524 \text{ \AA}$ , nous obtenons  $a_0 = 5,284 \text{ \AA}$ , proche de la distance correspondant à la réflexion (100) de la supermaille. Etant donné que le pouvoir diffusant des cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  est très similaire, la présence de cette réflexion proviendrait vraisemblablement d'un ordre anionique [50]. Cependant, un ordre anionique implique nécessairement un ordre cationique au sein du feuillet.

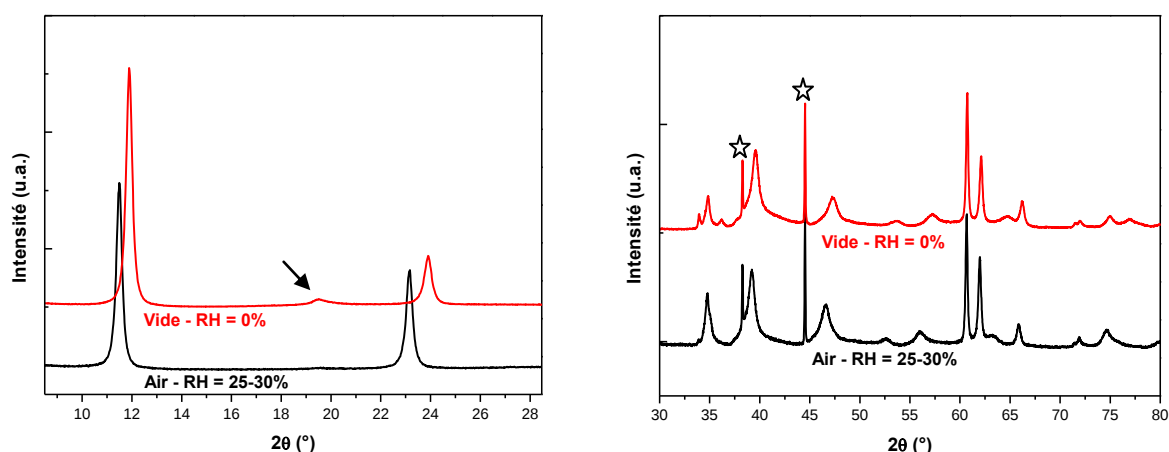


Figure IV-37 : Diffractogrammes de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  à RH = 25-30% et RH = 0 %. Les raies fines marquées d'une étoile, proviennent du porte échantillon.

Tableau IV-11 : Paramètres de maille de l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  en fonction de RH.

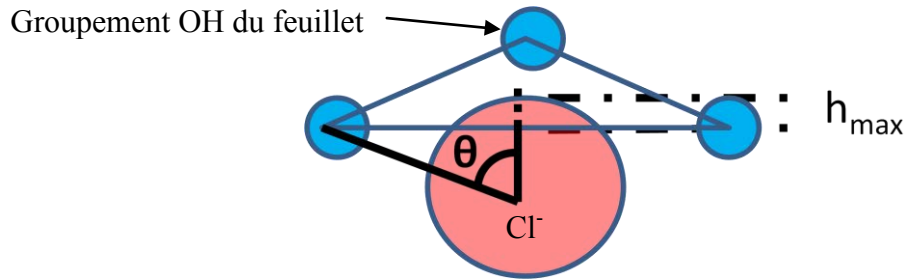
|                                          | RH 0%           | RH 25%          |
|------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Paramètre $c$ (Å)                        | 22,31           | 23,07           |
| Paramètre $c_0$ (Å)                      | 7,44<br>(7.45)* | 7,69<br>(7.70)* |
| Distance interfoliaire (Å)               | 2,98            | 3,23            |
| $d_{\text{int}} - \text{anion Cl}^-$ (Å) | 3,34            | 3.34            |

\* Ref [47]

Il est intéressant de comparer la distance interfoliaire, calculée comme la différence entre le paramètre  $c_0$  et l'épaisseur d'un feuillet,  $e$  ( $e = 4,46 \text{ \AA}$ ), et le diamètre de l'ion  $\text{Cl}^-$  (Tableau IV-11). Nous constatons que dans le cas du matériau hydraté, ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur signifiant que les molécules d'eau de l'espace interfoliaire sont situées dans le même plan que les ions  $\text{Cl}^-$ . Par contre, dans le cas du matériau déshydraté, le diamètre de l'ion  $\text{Cl}^-$  est supérieur de 11% à la dimension interfoliaire. Par conséquent, une

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

fraction de l'anion semble s'incorporer dans la poche trigonale des groupements hydroxyles du feuillet (**Figure IV-38**). Nous pouvons estimer le taux de pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans la poche trigonale en utilisant le modèle de sphère dure. Dans ce modèle, nous considérons un contact entre les trois groupements hydroxyles (rond bleu) et l'ion  $\text{Cl}^-$  (rond rose).



**Figure IV-38 : Schéma présentant la pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans la poche trigonale du feuillet.**

La valeur expérimentale de pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans la poche trigonale, noté  $h_{\text{exp}}$ , peut s'exprimer selon la relation :

$$h_{\text{exp}} = r_{\text{Cl}} - \frac{1}{2}(c_0 - e)$$

**Equation IV-1. : Formule de calcul du taux de pénétration expérimental des chlorures dans la poche trigonale,  $h_{\text{exp}}$**

Avec  $r_{\text{Cl}} = 1,67 \text{ \AA}$  correspondant au rayon des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $c_0 = 7,438 \text{ \AA}$ , étant le paramètre de maille et  $e = 4,46 \text{ \AA}$ , correspond à l'épaisseur d'un feuillet. Le calcul donne  $h_{\text{exp}} = 0,181 \text{ \AA}$ . En considérant le modèle de sphère dure, avec  $r_{\text{OH}} = a/2 = 1,525 \text{ \AA}$ , nous pouvons calculer la valeur maximale de pénétration,  $h_{\text{max}}$ , selon l'équation :

$$h_{\text{max}} = [r_{\text{Cl}} + r_{\text{OH}}](1 - \cos \theta)$$

$$\text{avec } \theta = \sin^{-1} \left[ \frac{2}{\sqrt{3} \left( 1 + \frac{r_{\text{Cl}}}{r_{\text{OH}}} \right)} \right]$$

**Equation IV- 2 : Formule de calcul du taux de pénétration maximal des chlorures dans la poche trigonale,  $h_{\text{max}}$ .**

La valeur maximale de pénétration des ions chlorures dans la poche trigonale est estimée à  $h_{\text{max}} = 0,529 \text{ \AA}$ . Par conséquent, nous en concluons que, dans le cas de l'échantillon

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

déshydraté, le taux de pénétration est de 34%. Le même raisonnement effectué sur les échantillons hydratés permet d'obtenir un taux de pénétration de 6%.

Des différences notables sont également observées sur le diffractogramme dans la région  $2\theta = 30-80^\circ$ . Les intensités des pics de diffraction sont tout à fait comparables, et la position des raies peut sans ambiguïté être attribuée à un polytype  $3R_1$ . Ainsi, les différences observées proviennent vraisemblablement de l'occupation des sites de Wickoff. Le site 6c, juste à l'aplomb du cation métallique, favorise des interactions purement coulombiennes, alors que le site 3b, à l'aplomb de deux groupements hydroxyles de deux feuillets subjacents, favorise des liaisons hydrogène. Très proche du site 3b, est situé le site 18h, offrant le meilleur compromis entre les interactions hydrogène et coulombienne (**Annexe D**) [51]. Dans le cas des phases HDL, les interactions électrostatiques sont les plus importantes, impliquant que seuls les sites 6c et 18h sont susceptibles d'être occupés [52]. Habituellement, les molécules d'eau sont placées dans les sites 18h, offrant la possibilité d'établir des liaisons hydrogène à la fois avec le feuillet hydroxyle mais également avec les anions situés au centre du site prismatique, c'est-à-dire, 6c. Le choix du site est évident dans les phases déshydratées puisque nous avons vu qu'une fraction des ions  $\text{Cl}^-$  est intégrée dans la poche trigonale formée par les groupements hydroxyles. Par conséquent, le seul site possible est ici 6c. Généralement, dans les matériaux hydratés, il est admis que les ions  $\text{Cl}^-$  partagent les sites 18h avec les molécules d'eau [15, 53]. Afin de vérifier ces hypothèses, les diffractogrammes ont été simulés à l'aide du logiciel DIFFaX [54] (**Annexe D**). DIFFaX n'est pas un logiciel d'affinement, mais permet de simuler des diffractogrammes à partir des coordonnées des atomes dans la maille et des paramètres de maille. La **Figure IV-39** compare les diffractogrammes simulés avec les diffractogrammes expérimentaux. Les différences d'intensité observées peuvent provenir de nombreuses sources telles que des paramètres de texture, d'orientation, ou encore de contrainte. Ici, nous proposons une approche qualitative basée sur la position des raies de diffraction et l'allure générale du spectre. Nous pouvons remarquer que le choix du site interfoliaire pour les anions influence majoritairement les raies à  $2\theta = 38^\circ$ . Par conséquent, la déshydratation induit une translation des ions  $\text{Cl}^-$  des sites 18h vers un site 6c. Des calculs quantique (DFT), effectués en collaboration avec le Pr. Dovesi, de l'université du Turin, ont également mis en évidence cette réorganisation structurale du domaine interfeuillet, sous l'effet de la deshydratation (**Annexe G**).

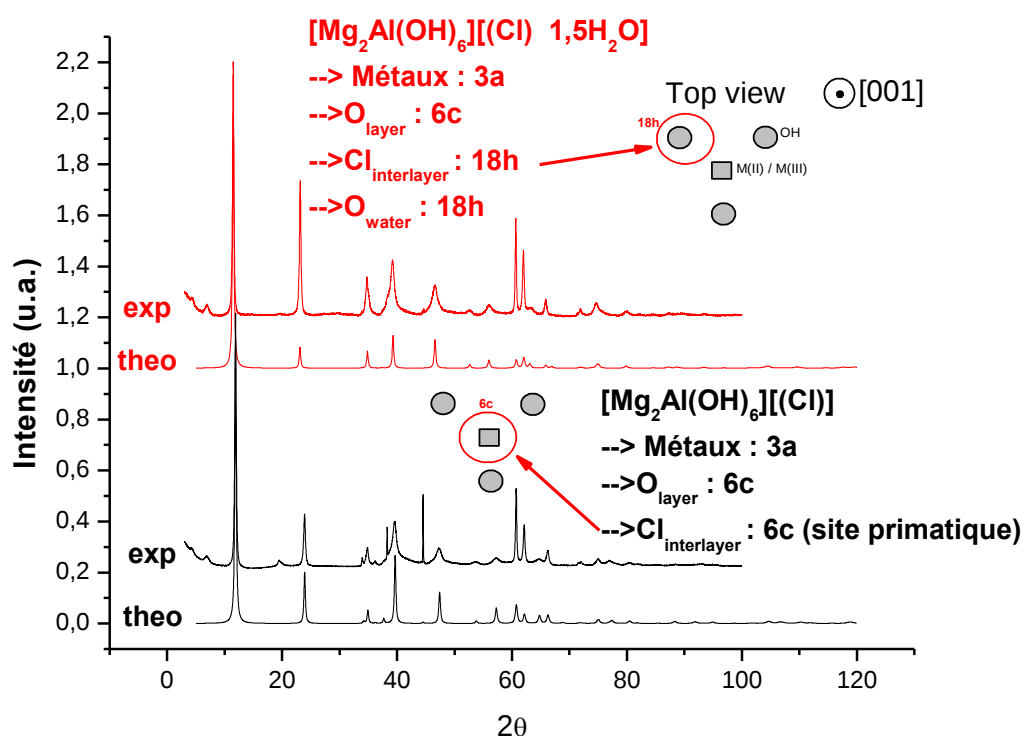


Figure IV-39 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés en fonction de la quantité d'eau interfoliaire.

### IV.7.1.3. Analyse Vibratoire Raman et Infrarouge

#### Région 30 – 650 cm<sup>-1</sup> : modes de réseau.

Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, les modes de réseau sont complètement insensibles au milieu interfoliaire (**Figure IV-40**). Cependant, notons que l'absence d'eau interfoliaire affine de manière générale les spectres infrarouges, résultant de la perte de liaisons hydrogène au sein de l'espace interfoliaire et/ou entre le feuillet et le milieu interfoliaire. Par exemple, une bande à très basse fréquence apparaît à 70 cm<sup>-1</sup> dans le cas du matériau déshydraté. Ce domaine de fréquence correspond au domaine des translations intermoléculaires, et cette bande à très basse fréquence provient de mouvements translationnels des ions Cl<sup>-</sup> dans le plan (xy), par opposition à la bande vers 200 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la translation selon la direction d'empilement (z). Cette dernière bande est déplacée vers les plus hautes fréquences, lors de la déshydratation, résultant d'une plus forte interaction avec les groupements hydroxyles du feuillet. Ce résultat n'est pas surprenant au regard des analyses DRX qui ont montré que les ions Cl<sup>-</sup> pénètrent de 34% dans la poche trigonale. Aucun

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

changement n'est observable dans la région  $300\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , que ce soit dans les spectres IR ou Raman.

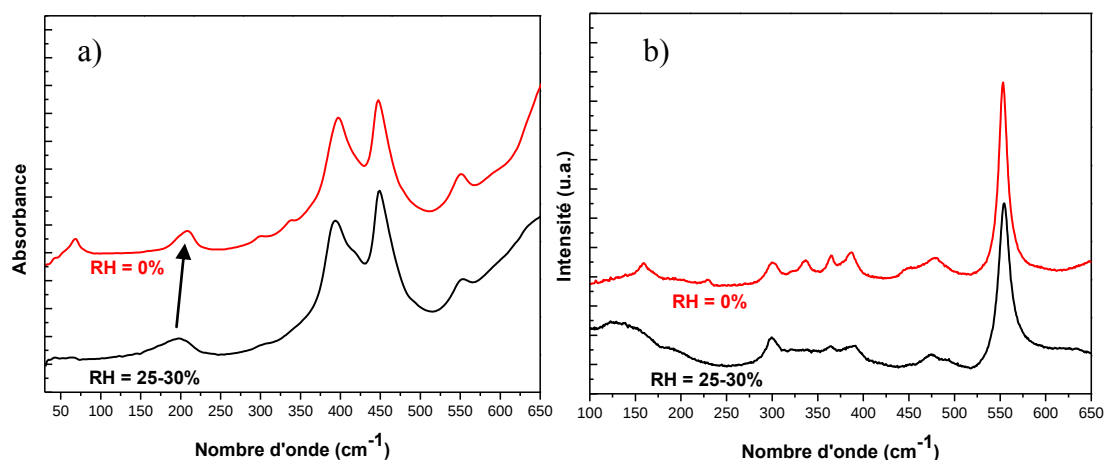


Figure IV-40 : Spectres FIR (a) et Raman (b) dans la région  $100\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{II}/\text{Al}^{III}\text{-Cl}$  hydraté et déshydraté.

### Région $650 - 1800\text{ cm}^{-1}$ : modes de libration des hydroxyles.

La région  $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  étant dédiée aux modes de libration des molécules d'eau et des groupements hydroxyles, nous observons d'importants changements en fonction de l'hydratation du matériau (**Figure IV-41**). Le spectre de différence permet d'apprécier davantage les évolutions spectrales (**Figure IV-41a**). Les bandes négatives proviennent principalement des modes de libration des molécules d'eau, alors que les bandes positives peuvent être assignées à des gains de liberté des groupements hydroxyle du feuillet, en raison de leurs désengagements envers les molécules d'eau. Nous observons également la disparition du mode de déformation des molécules d'eau en IR comme en Raman, indiquant une déshydratation totale du matériau lors de la mise sous vide (**Figure IV-41a** et **Figure IV-41b**).

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

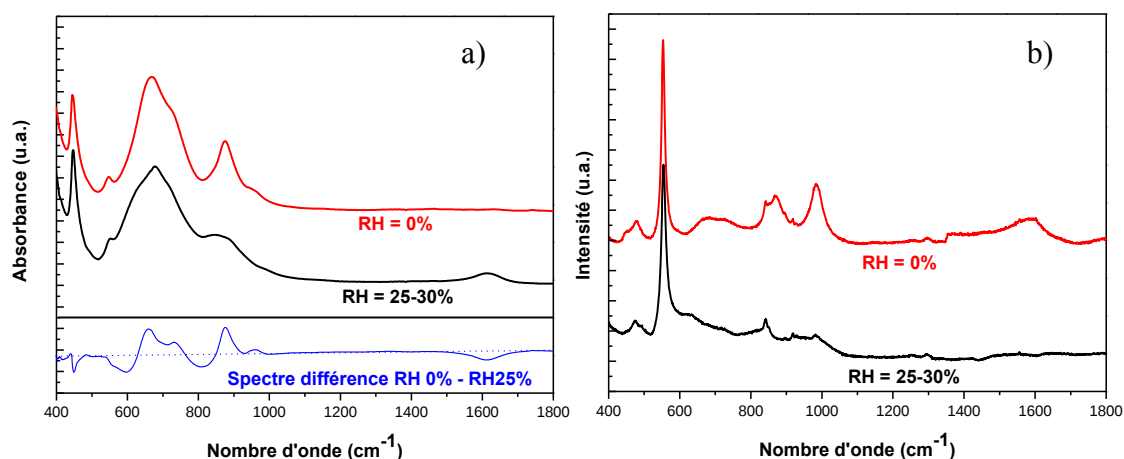


Figure IV-41 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région 400-1800 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>-Cl hydraté et déshydraté.

### Région 3000 – 8000 cm<sup>-1</sup> : modes d'élongation O-H, fondamental, harmonique et combinaison.

Des différences notables sont observables sur les spectres infrarouges lors de la déshydratation des phases chlorurées (**Figure IV-42a**). Le spectre de différence ne présente que des bandes négatives, et correspond à des pertes de signal lors du passage sous vide. Nous pouvons noter deux zones : la première zone qui s'étend de 3000-3500 cm<sup>-1</sup> provient de la perte des molécules d'eau et de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et l'anion. La seconde zone, entre 3500 cm<sup>-1</sup> et 3700 cm<sup>-1</sup>, correspond aux modes d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet brucitique. La valeur négative de la courbe de différence indique que les groupements hydroxyles sont davantage perturbés lors de la déshydratation. Parallèlement, les spectres Raman des élongations OH du feuillet apparaissent à plus basses fréquences et couvrent un important domaine spectral (**Figure IV-42b**). Les analyses structurales par DRX ont montré que les atomes de chlore migraient d'une position 18h vers une position 6c, où les anions sont ancrés dans la poche trigonale. Ceci contribue à une forte perturbation des OH structuraux. Dans la gamme du PIR, les modes de combinaison des groupements hydroxyle structuraux dans la région 4000-4500 cm<sup>-1</sup>, augmentent en intensité lors de la perte des molécules d'eau et corrobore l'analyse des modes de libérations (**Figure IV- 43**). La disparition complète de la bande de combinaison de l'eau dans la région 5000-5200 cm<sup>-1</sup> témoigne de la déshydratation totale du matériau lors de la mise sous vide. Dans la région des harmoniques des groupements OH structuraux, nous observons l'apparition d'une bande supplémentaire vers 7230 cm<sup>-1</sup> qui est corrélée à la bande fondamentale, observable en Raman vers 3700 cm<sup>-1</sup>. Celle-ci est attribuée à des groupements OH structuraux plus libres, initialement en interaction

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

avec des molécules d'eau. La bande harmonique vers  $7000\text{ cm}^{-1}$  provient de groupements OH du feuillet perturbés par la pénétration des ions chlorures dans la poche trigonale.

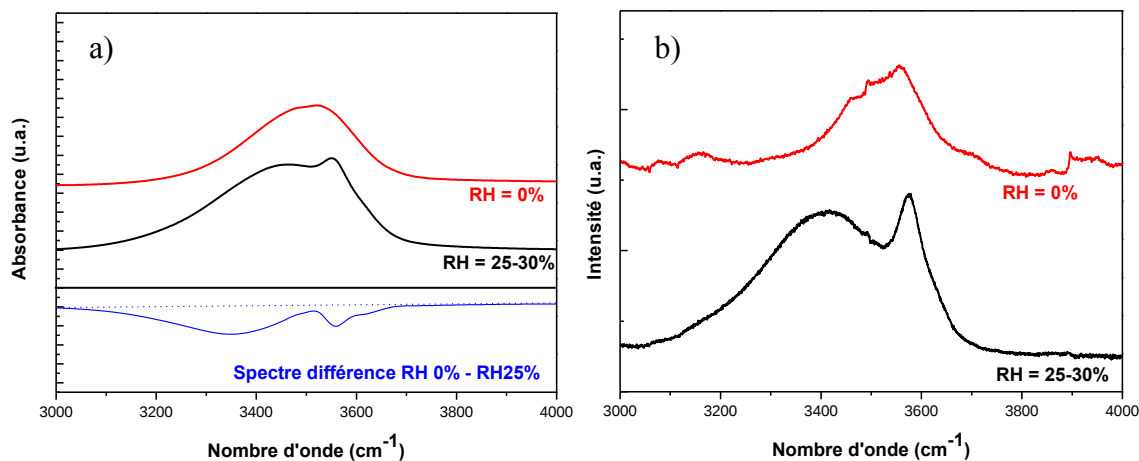


Figure IV-42 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  hydratés et déshydratés.

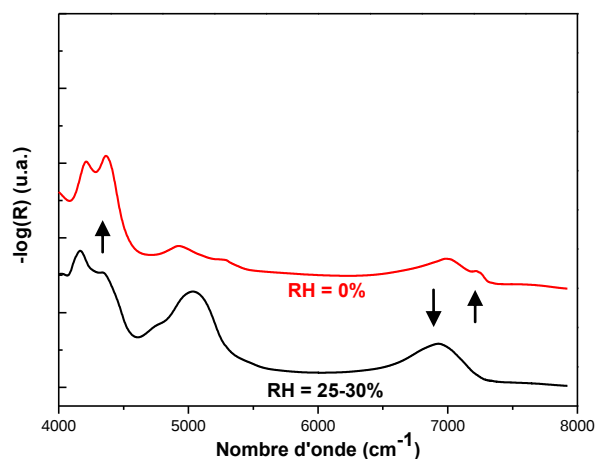


Figure IV- 43 : Spectre PIR dans la région  $4000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-Cl}$  hydratés et déshydratés.

### IV.7.1.4. Rôle de l'eau dans les phases HDL chlorurés

Il est étonnant de constater que les anions  $\text{Cl}^-$  ne sont pas au centre du site prismatique lorsque le matériau est hydraté, mais quasiment à l'aplomb de deux groupements hydroxyles de deux feuillets successifs. Le centre du site prismatique favorise grandement les interactions coulombiennes entre le feuillet et l'anion. Ce décalage lorsque l'échantillon est hydraté vers un site 18h signifie que les ions chlorure sont davantage stabilisés par des liaisons hydrogène. En effet, cette position favorise les liaisons hydrogène entre le feuillet et l'anion. Des simulations ont montré que les ions chlorures se trouvent en coordination octaédrique avec deux

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

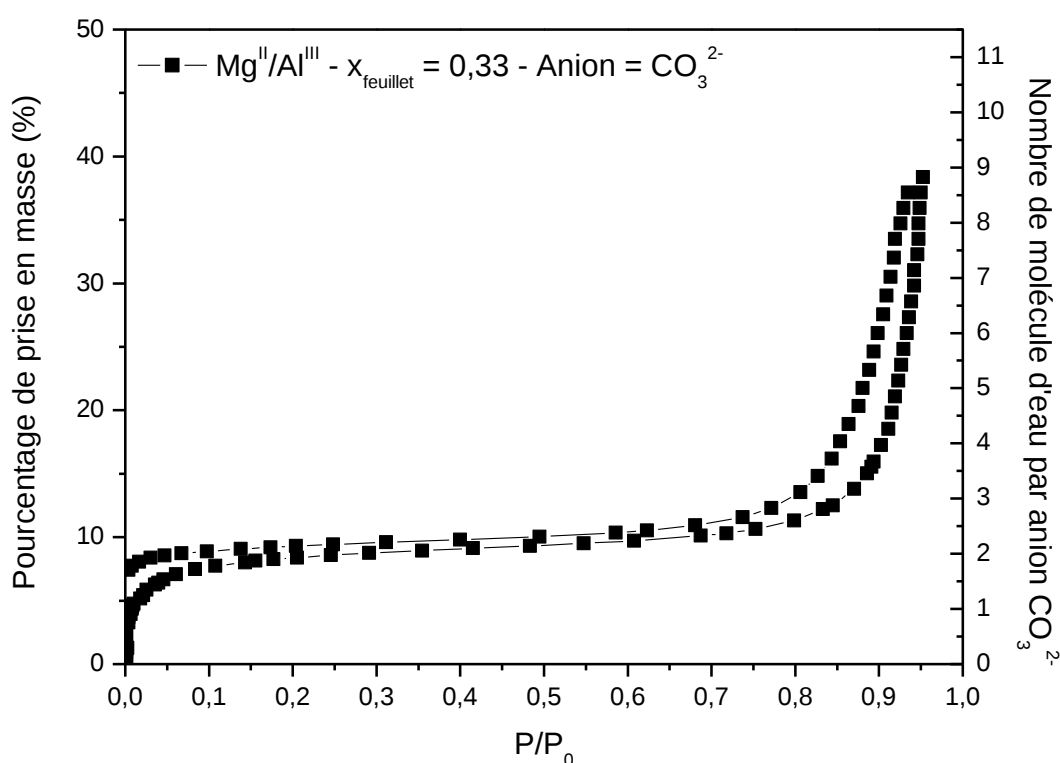
---

groupements hydroxyles du feuillet et 4 molécules d'eau (**Annexe G**). Les analyses vibrationnelles ont montré que les groupements OH structuraux établissent davantage de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau plutôt qu'avec les ions chlorure. Ainsi, le départ de celles-ci conduit à une migration des anions vers un site prismatique, à l'aplomb de charges cationique. Cette organisation particulière est probablement liée au faible pouvoir polarisant de l'anion, puisqu'il possède un rayon ionique important pour une faible charge. Par conséquent, les liaisons hydrogène joueraient un rôle plus important que les interactions coulombiennes dans la phase hydratée. Ce rôle structurant des molécules d'eau explique la forme symétrique et à basse fréquence de leur mode de combinaison vers  $5150\text{ cm}^{-1}$ .

### IV.7.2. $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{CO}_3^{2-}$ avec $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

#### IV.7.2.1. *Adsorption d'eau.*

L'allure de l'isotherme d'adsorption d'eau est tout à fait comparable à ce que nous avons obtenu dans le cas des phases chlorurées (**Figure IV-44**). Toutefois, l'intercalation de la première molécule d'eau intervient à  $P/P_0 = 0,01$ , correspondant à une humidité relative plus basse que celle observée pour les phases chlorurées. Ainsi, dans les phases carbonatées, les sites d'eau seraient plus énergétiques. Le début du palier se situe à  $P/P_0 = 0,06$  et correspond à l'intercalation de 1,5 molécules d'eau par anion. De manière analogue aux phases chlorurées, une molécule d'eau supplémentaire caractérise le palier entre  $0,06 < P/P_0 < 0,85$ . Ainsi, la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire, lorsque l'échantillon est soumis à l'air, est de 2 molécules d'eau par anion.



**Figure IV-44 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'eau de l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .**

### IV.7.2.2. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des échantillons carbonatés sont présentés **Figure IV-45** et les paramètres de maille sont reportés dans le **Tableau IV-12**. Le passage de 0 à 2 molécules d'eau par carbonate ne change que très légèrement les paramètres de maille  $c$ . Les molécules d'eau sont donc situées au centre de l'espace interfoliaire. La légère différence de paramètre de maille lors de la déshydratation limite la possible réorientation des anions carbonates. L'indexation du diffractogramme peut aisément s'effectuer dans le polytype  $3R_1$ . La perte de molécules d'eau change également légèrement le rapport des intensités  $I(003)/I(006)$ , mais de façon bien moindre que celui observé dans les phases chlorurées (les ions  $\text{Cl}^-$  occupant également le centre du domaine interfoliaire).

Notons également la présence d'une raie de diffraction supplémentaire aux bas angles, pouvant être attribuée à la formation d'une superstructure de paramètre  $a_0 = \sqrt{3} * a$ . Par conséquent, l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  se situe à l'aplomb des charges du feuillet [55].

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

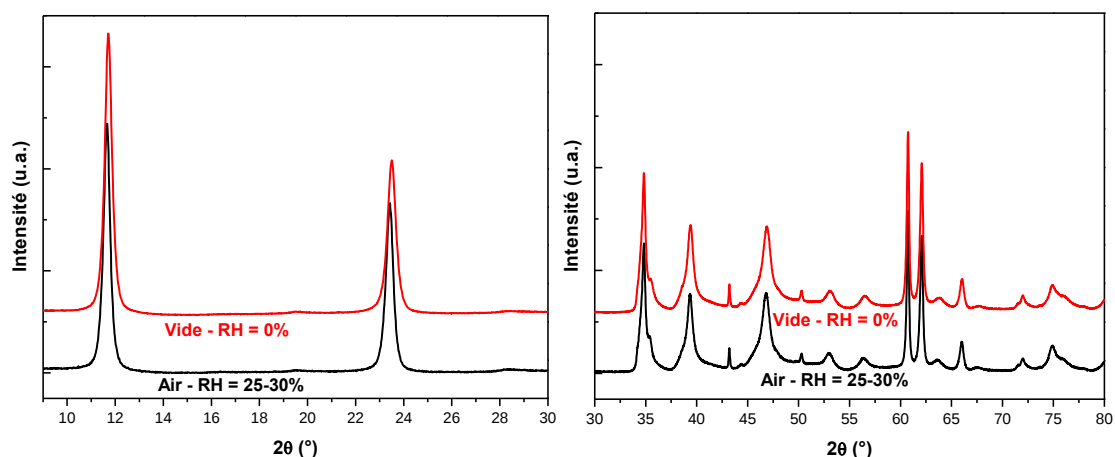


Figure IV-45 : Diffractogrammes de l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  à RH = 25-30% et RH = 0%

Tableau IV-12 : Paramètres de maille l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  en fonction de RH.

|                                        | RH 0%           | RH 25%          |
|----------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Paramètre c (Å)                        | 22,66           | 22,78           |
| Paramètre $c_0$ (Å)                    | 7,55<br>(7.57)* | 7,59<br>(7.58)* |
| Distance interfoliaire (Å)             | 3,09            | 3,13            |
| $d_{\text{int}}$ – Configuration 3 (Å) | 2,80            | 2,80            |

\* Ref [47]

### IV.7.2.3. Analyse Vibratoire Raman et Infrarouge

#### Région 30 – 650 $\text{cm}^{-1}$ : modes de réseau.

La mise sous vide n'engendre que très peu de variation dans le domaine basse fréquence (Figure IV-46). Les mouvements de translation des espèces interfoliaires à 225  $\text{cm}^{-1}$  et 160  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge et Raman, respectivement, gardent la même fréquence. Ainsi, la force du réseau hydrogène est faiblement influencée par la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire. Par conséquent, les oxygènes des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  interagissent directement avec le feuillet et les molécules d'eau. Les modes impliquant des déplacements des cations (250 – 600  $\text{cm}^{-1}$ ) ne sont pas du tout affectés par la nature des espèces interfoliaires et par conséquent, restent inchangés en infrarouge ou Raman.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

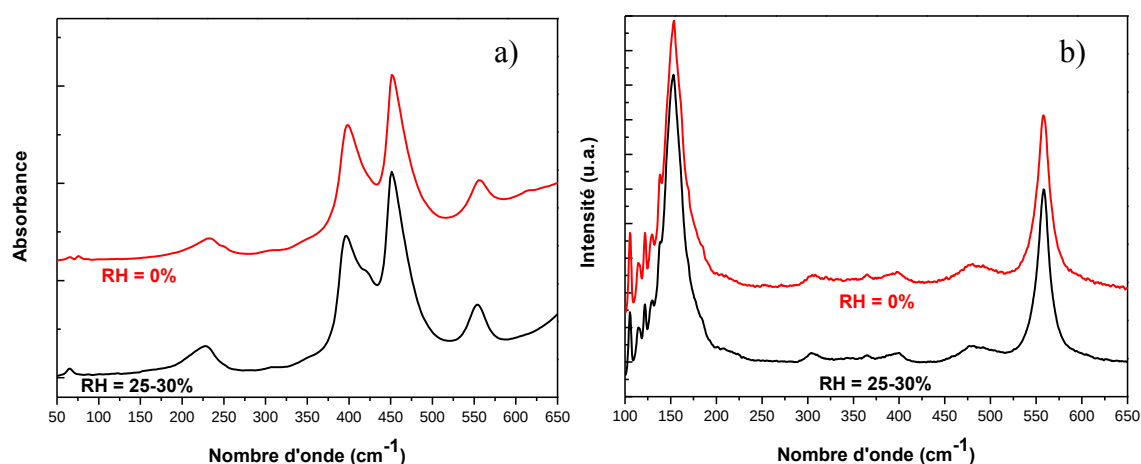


Figure IV-46 : Spectres FIR (a) et Raman (b) dans la région 100-650 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>-CO<sub>3</sub> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  à RH = 25-30% et RH = 0%

### Région 650 – 1800 cm<sup>-1</sup> : mode de libration des hydroxyles et modes de vibration des anions

La déshydratation des anions bichargés est généralement plus difficile que celle des anions monochargés. Bien que les techniques de transmission soient les plus pertinentes qualitativement et quantitativement, le pastillage des échantillons limite fortement la diffusion de l'eau. Dans le cas des phases carbonatées, il est impossible de déshydrater l'échantillon lorsqu'il est sous forme de pastille. Ainsi, nous avons opté pour la réflexion diffuse, qui permet d'analyser la poudre dans son état divisé. Cependant, cette technique exalte généralement les bandes de faibles intensités, et en contrepartie, écrase les bandes de fortes intensités. Cela explique l'allure légèrement différente des spectres obtenus en transmission et en réflexion. Nous avons suivi une cinétique de déshydratation à partir des spectres dans la gamme du proche infrarouge, pour un échantillon placé sous un vide de 10<sup>-4</sup> mbar. La bande de combinaison de l'eau permet de quantifier l'eau présente dans l'échantillon : son aire est proportionnelle à la teneur en eau. Lorsque le matériau est hydraté, l'aire de cette bande correspond à 2 molécules d'eau par anion (dédduit à partir de l'isotherme).

La cinétique de déshydratation met en évidence deux régimes d'évacuation de l'eau interfoliaire. Les molécules d'eau faiblement liées possédant une grande mobilité, sont expulsées de l'espace interfoliaire dès la mise sous vide. Le nombre de molécules d'eau par anion passe alors de 2 à 0,5. La déshydratation complète n'est atteinte que si l'échantillon est chauffé à 100 °C sous vide. Ces dernières molécules d'eau sont peu mobiles et doivent jouer un rôle structural important. Nous avons alors enregistré les spectres vibrationnels pour 2, 0,5 et 0 molécule d'eau par anion (MEPA) (**Figure IV-47**).

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

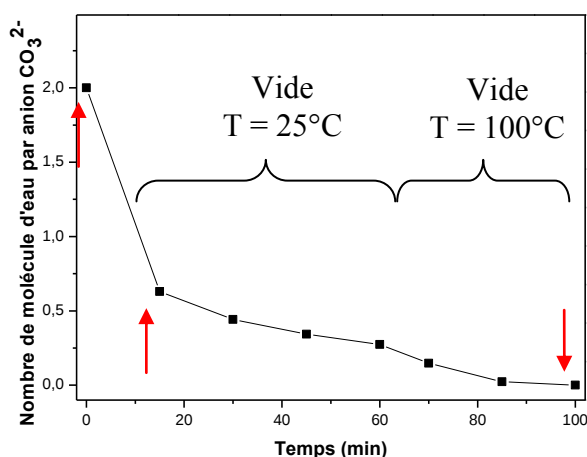


Figure IV-47 : Suivi cinétique de la déshydratation des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ .

Les spectres infrarouge et Raman dans la gamme  $550 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  sont présentés **Figure IV-48**, pour différentes quantités d'eau dans le milieu interfoliaire. Dans la région des librations des groupements OH, le départ des molécules d'eau les plus mobiles induit de très légères modifications. Les bandes infrarouges sont moins bien résolues et deviennent plus larges (**Figure IV-48a**). Ces caractéristiques peuvent s'expliquer par l'augmentation des interactions feuillet-anion en conséquences de la diminution des interactions feuillet-eau. La symétrie du carbonate en est légèrement perturbée par cette première phase de déshydratation. L'élongation antisymétrique conserve la levée de dégénérescence observée dans le cas de l'échantillon hydraté ( $1360 \text{ cm}^{-1}$  et  $1405 \text{ cm}^{-1}$ ), avec l'apparition d'une bande supplémentaire de faible intensité vers  $1553 \text{ cm}^{-1}$ . La présence de ces trois bandes indique que toutes les espèces carbonate ne sont pas équivalentes au sein de la maille, contribuant au désordre du milieu interfoliaire. La déshydratation totale du matériau conduit à l'obtention de bandes de libration très larges et mal résolues, résultant de groupements OH fortement perturbés. Cette interprétation est confirmée par les importants changements observés sur le mode d'élongation antisymétrique. La bande à  $1553$  devient alors beaucoup plus intense. L'élongation symétrique active en Raman n'est pas affectée par la déshydratation, puisque sa fréquence reste inchangée (**Figure IV-48b**).

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

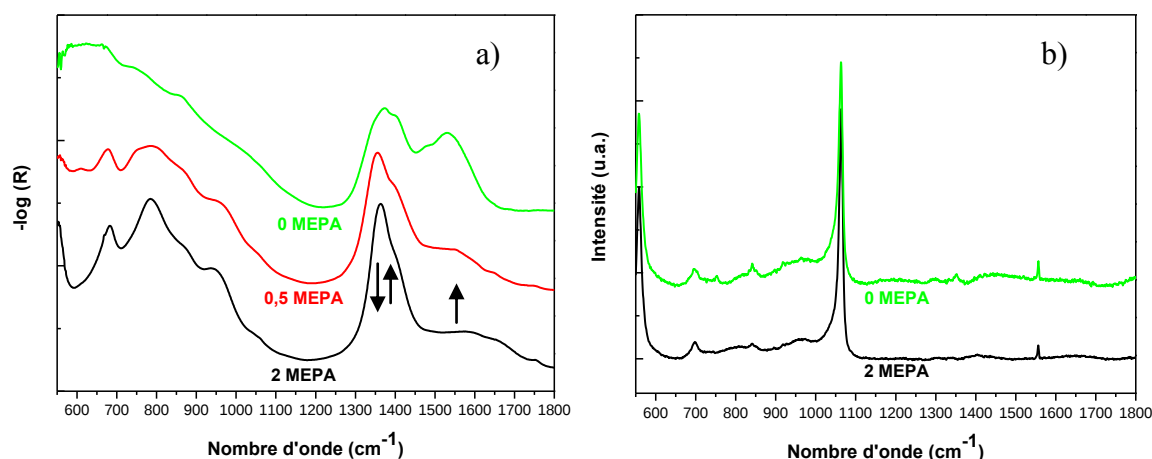


Figure IV-48 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région 550-1800  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

### Région 3000 – 8000 $\text{cm}^{-1}$ : modes d'élongation O-H, harmonique et combinaison.

Les spectres Raman sous vide n'ont pas pu être acquis dans cette gamme spectrale à cause d'un important fond de luminescence. Par conséquent, nous nous focaliserons davantage sur les spectres infrarouges.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le carbonate s'entoure de deux types de molécules d'eau pour  $\text{RH} = 25\text{-}30\%$ . Des molécules d'eau dans un état quasi-glace, dont la géométrie est fortement contrainte par les interactions avec le feuillet et le carbonate, et des molécules d'eau moins contraintes de l'espace interfoliaire. Ainsi, il n'est pas étonnant de constater que les molécules d'eau désorbées le plus rapidement soient celles les moins liées, comme le montre la diminution de la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  (**Figure IV-49b**). Le départ des molécules les plus libres dans l'espace interfoliaire, provoque la libération de groupements hydroxyles indiquée par les bandes fondamentales dans la région  $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ . De même, sur le spectre PIR, nous observons que les modes de combinaisons ( $4000\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ ) et harmoniques ( $7000\text{-}7300\text{ cm}^{-1}$ ) des groupements hydroxyles gagnent en intensité. Nous pouvons proposer que ces premières molécules d'eau interagissent principalement avec leur feuillet. Par conséquent, leur grande mobilité semble indiquer qu'elles sont en faibles interactions avec les anions carbonates. La déshydratation totale du matériau conduit à une augmentation des bandes harmoniques des OH structuraux, puisque de plus en plus d'OH deviennent libres. Cependant, nous notons que la bande fondamentale s'étale sur une grande gamme spectrale, montrant que certains groupements hydroxyles sont fortement perturbés de par la réorganisation de l'anion interfoliaire (**Figure IV-49a**). Rappelons que les intensités des

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

bandes fondamentales ne reflètent pas la quantité d'espèces contrairement aux bandes harmoniques.

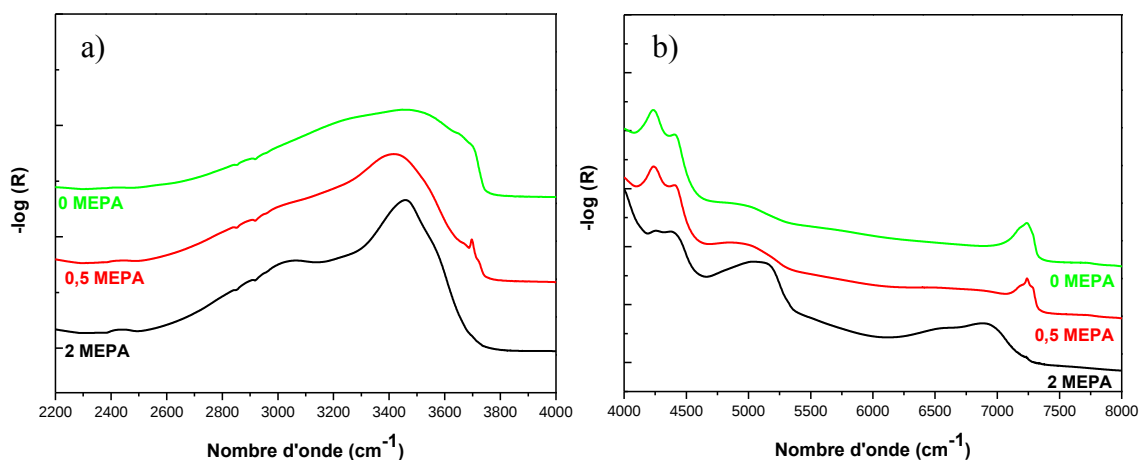


Figure IV-49 : Spectres IR (a) dans la région 2200-4000  $\text{cm}^{-1}$  et PIR (b) pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-CO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

### IV.7.2.4. Rôle de l'eau dans les phases HDL carbonatées

La symétrie de l'ion carbonate étant identique à celle de l'espace interfoliaire, il n'est pas étonnant qu'il soit situé au centre du site prismatique. La présence d'une charge double induit une forte contraction de l'espace interfoliaire. Par conséquent, les molécules d'eau possédant la même hauteur que les anions (leurs hauteurs correspondent au diamètre ionique de l'oxygène soit 2.8 Å), sont fortement comprimées dans l'espace interfoliaire. Cette contraction diminue leur mobilité dans le milieu interfoliaire, et agit fortement sur la force des liaisons hydrogène qu'elles établissent avec le carbonate. Ce faible degré de liberté est assimilable à une eau dans un état « glace » comme pour les phases chlorurées. Un second type d'eau plus libre a également été mis en évidence. Un vide à  $10^{-4}$  mbar permet à ces molécules d'eau de s'échapper de l'espace interfoliaire. Le caractère secondaire de ces molécules d'eau implique que le carbonate conserve sa symétrie, légèrement plus perturbée. Etant donné que les molécules d'eau restantes assurent le maintien de la géométrie du carbonate, nous pouvons penser qu'elles interagissent avec deux oxygènes du carbonate et deux hydrogènes du feuillet et adoptent une géométrie tétraédrique. Le départ de ces dernières molécules d'eau induit de fortes perturbations sur la symétrie du carbonate, dont les liaisons et les angles sont fortement perturbés de par les interactions avec le feuillet. Les spectres vibrationnels ont également montré que les groupements OH du feuillet sont davantage perturbés par l'eau que par l'anion.

## IV.7.3. $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{NO}_3^-$ avec $x_{\text{feuille}} = 0,33$

### IV.7.3.1. Adsorption d'eau.

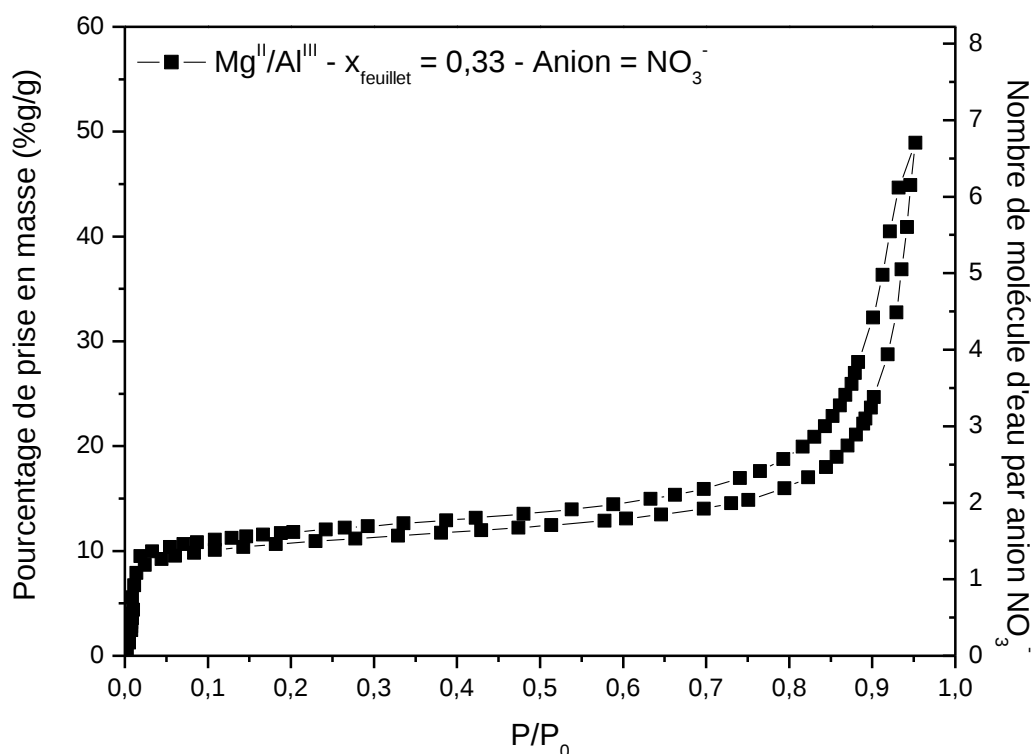


Figure IV-50 : Isotherme d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau de l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{NO}_3$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$ .

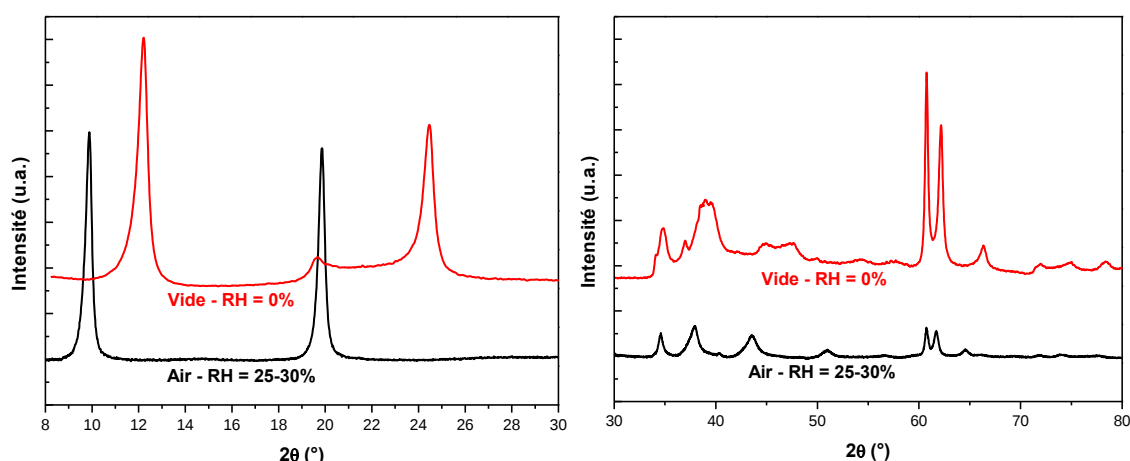
L'isotherme d'adsorption d'eau est présentée **Figure IV-50**. Elle se caractérise par une prise rapide d'une molécule d'eau par anion nitrate, dans la gamme  $0 < P/P_0 < 0,02$ . Le plateau se caractérise ensuite par la prise d'une molécule d'eau supplémentaire sur une gamme de pression  $0,02 < P/P_0 < 0,85$ . Enfin, la partie finale de la courbe, représentant la condensation capillaire, intervient pour des pressions  $P/P_0 > 0,85$ .

### IV.7.3.2. Diffraction des rayons X

La déshydratation des matériaux nitrates se caractérise par un déplacement important des raies de diffraction (003) et (006) indiquant une forte contraction de l'espace interfoliaire (**Figure IV-51**). Ainsi, l'espace disponible pour le nitrate diminue, évoluant de 4,48 Å à 2,80 Å (**Tableau IV-13**). Cette dernière valeur correspond exactement à la hauteur de la molécule de nitrate lorsque son plan moléculaire est strictement parallèle au feuillet.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

Nous pouvons également noter la présence de la réflexion de la supermaille  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , dont l'intensité est supérieure aux diffractogrammes des autres phases HDL. Une importante diminution du ratio d'intensité  $I(003)/I(006)$  est constatée. Dans la région  $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , des modifications importantes ont lieu. Les raies de diffractions dans cette région semblent se dédoubler lorsque le matériau est hydraté, alors que les raies de diffractions basales (003) et (006) ne le sont pas. Nous pouvons alors écarter l'hypothèse d'interstratification. L'explication la plus probable est la présence de différents polytypes au sein de la maille. Afin de vérifier ces hypothèses, les diffractogrammes de différents polytypes ont été simulés (**Figure IV-52**). Le choix des polytypes s'est porté sur  $3R_1$ ,  $3R_2$  et  $2H_1$  car ce sont généralement ces polytypes qui sont présents dans les minéraux naturels. Alors que les polytypes  $3R_1$  et  $2H_1$  forment des sites interfeuillets de symétrie prismatique, le polytype  $3R_2$  forme des sites octaédriques.



**Figure IV-51 : Diffractogrammes de l'échantillon  $Mg^{II}/Al^{III}-NO_3$  avec  $x_{feuillet} = 0,33$  à RH = 25-30% et RH = 0 %.**

**Tableau IV-13 : Paramètres de maille de l'échantillon  $Mg^{II}/Al^{III}-NO_3$  avec  $x_{feuillet} = 0,33$  à RH = 25-30% et RH = 0 %.**

|                                 | RH 0%           | RH 25%          |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| Paramètre c (Å)                 | 21,78           | 26,83           |
| Paramètre $c_0$ (Å)             | 7,26<br>(7.38)* | 8,94<br>(8.87)* |
| Distance interfoliaire (Å)      | 2,80            | 4,48            |
| $d_{int}$ - Configuration 1 (Å) | 4,67            | 4,67            |
| $d_{int}$ - Configuration 3 (Å) | 2,80            | 2,80            |

\* Ref [47]

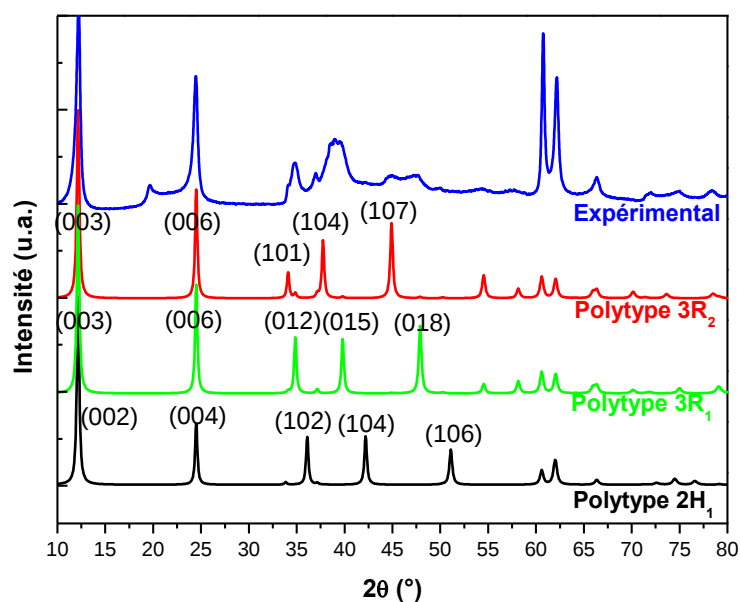
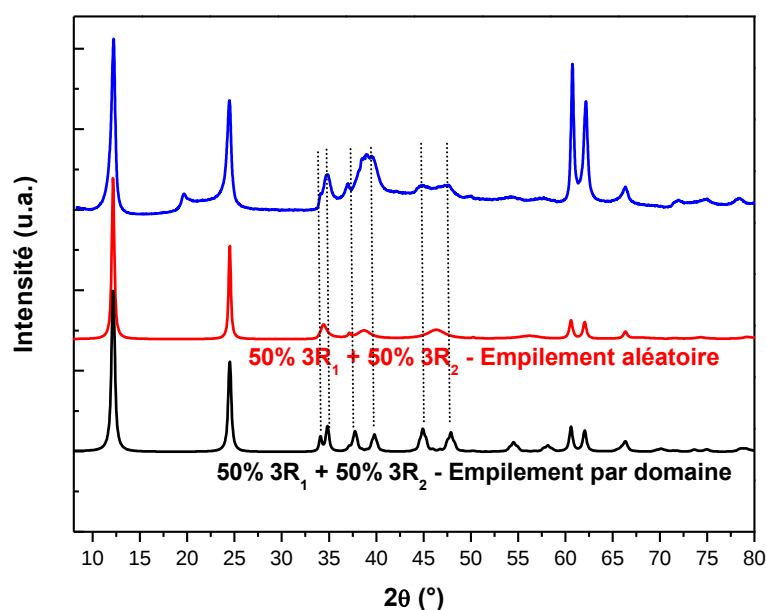


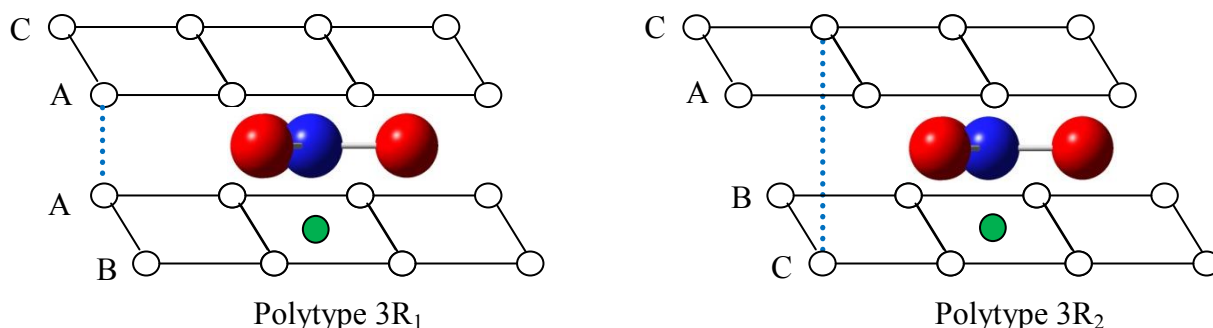
Figure IV-52 : Comparaison des diffractogrammes simulés de différents polytypes au diffractogramme expérimental.

En comparant les diffractogrammes simulés au diffractogramme expérimental, nous pouvons écarter la présence de polytype  $2H_1$ , dont la position des raies ne correspond pas (**Figure IV-52**). Ainsi, il semblerait que le diffractogramme expérimental comprenne à la fois le polytype  $3R_1$  et le polytype  $3R_2$ . Une nouvelle série de diffractogrammes a donc été simulée en considérant deux séquences d'empilement de ces deux polytypes. Nous avons considéré dans un modèle, que ces polytypes interviennent de façon aléatoire, contribuant à des défauts d'empilement. Le second modèle suppose que les polytypes s'organisent par domaine, c'est-à-dire, que les feuillets s'empilent de façon régulière dans un polytype donné, puis sont translatés pour former le second polytype. Bien entendu, ces différents domaines doivent comprendre une quantité suffisante de feuillets afin d'obtenir un signal cohérent en diffraction. Dans cette simulation, nous avons considéré 48 feuillets, et la translation d'un polytype  $3R_1$  à  $3R_2$  s'effectue tous les 12 feuillets. Les diffractogrammes de ces deux cas sont présentés **Figure IV-53**.



**Figure IV-53 : Effet de la séquence d'empilement des feuillets sur les diffractogrammes et comparaison avec le diffractogramme expérimental.**

Les différences entre les deux types d'empilement sont assez remarquables. De manière simple, un empilement aléatoire fournit une moyenne pondérée des deux polytypes, alors que l'empilement par domaine fournit un signal distinct des deux polytypes, dédoublant les raies de diffraction. Par conséquent, le diffractogramme expérimental s'apparente davantage à ce deuxième cas. En revanche, il est difficile d'évaluer si ces empilements interviennent au sein d'un même cristallite, ou s'il s'agit de deux familles de cristallites possédant chacun un polytype différent. Nous nous attendons donc à deux types de sites interfeuillets : des sites prismatiques et des sites octaédriques (**Figure IV-54**). Par conséquent, les interactions entre l'anion et le feuillet seront fonction de la nature du site.



**Figure IV-54 : Schéma des différents polytypes et influence sur l'anion  $\text{NO}_3^-$**

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### IV.7.3.3. Analyse Vibrationnelle Raman et Infrarouge

Région 30 – 650  $\text{cm}^{-1}$  : modes de réseau.

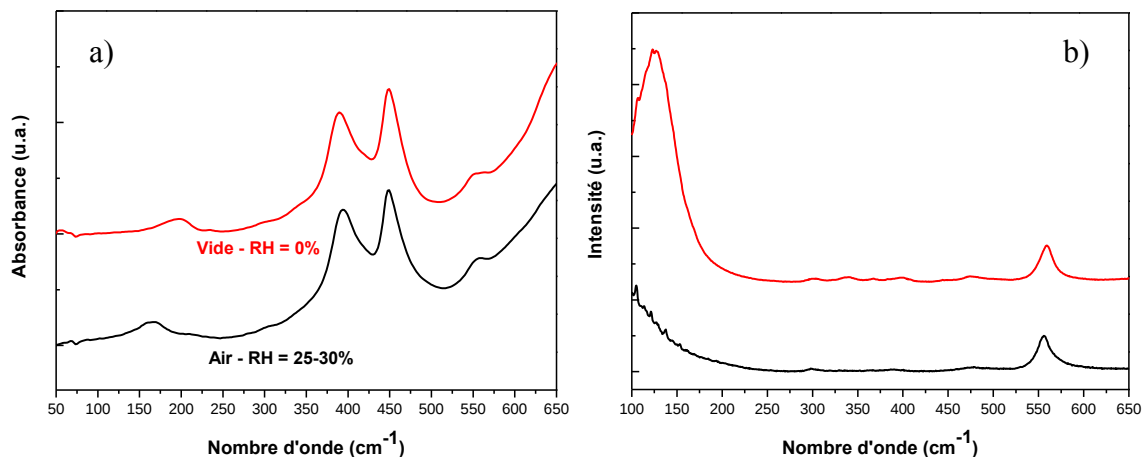


Figure IV-55 : Spectres FIR (a) et Raman (b) dans la région 100-650  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-NO}_3$  hydraté et déshydraté.

Comme pour les phases échangées précédentes, les fréquences des modes de vibration impliquant les mouvements des cations restent inchangés (**Figure IV-55**). Ces modes de vibration ne sont pas influencés ni par le type d'empilement, ni par la faible distance interfoliaire dans le matériau déshydraté, ce qui signifie que les feuillets peuvent être considérés indépendamment les uns des autres. Un déplacement vers les plus hautes fréquences est observé pour les modes de translation du réseau anionique ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ), à la fois en infrarouge et Raman. Ceci résulte d'interactions plus fortes avec le feuillet, comme attendu étant donné le faible espacement interfoliaire.

Région 650 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  : modes de libration des hydroxyles et modes de vibration des anions

La région des librations des hydroxyles du feuillet est assez comparable à celle des phases chlorurées (**Figure IV-56**). Des changements plus importants sont remarquables au niveau des vibrations de l'anion. Le spectre de différence permet d'apprécier les changements spectraux lors de la déshydratation. L'élongation asymétrique centrée à 1383  $\text{cm}^{-1}$  (IR) et 1368  $\text{cm}^{-1}$  (Raman) présente de multiples composantes liées à l'abaissement de symétrie et à la présence d'espèces non équivalentes. La forme de cette bande étant inchangée sous l'effet de la déshydratation, l'interaction de l'anion avec le feuillet devrait être de même nature. Le spectre de différence montre que les bandes à 1353  $\text{cm}^{-1}$  et 1434  $\text{cm}^{-1}$  sont corrélées et les intensités correspondantes augmentent lors de la déshydratation (**Figure IV-56a**). Ce changement

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

pourrait être induit par l'existence de deux sites interfoliaires de symétries différentes. Ainsi, la proportion des espèces nitrates non équivalentes dans le cas déshydraté augmente lors du départ des molécules d'eau, bien que leurs symétries soient conservées. Nous constatons que la fréquence des modes actifs en Raman diminuent lors de la déshydratation (**Figure IV-56b**). Par conséquent, la constante de force des liaisons N-O diminue suite aux tensions induites par les liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles du feuillet. Il est intéressant de constater la présence de deux bandes  $\nu_1$  sur le spectre Raman que nous pouvons attribuer à la présence des nitrates dans des sites interfoliaires de géométrie différente provoquée par les changements de polytype.

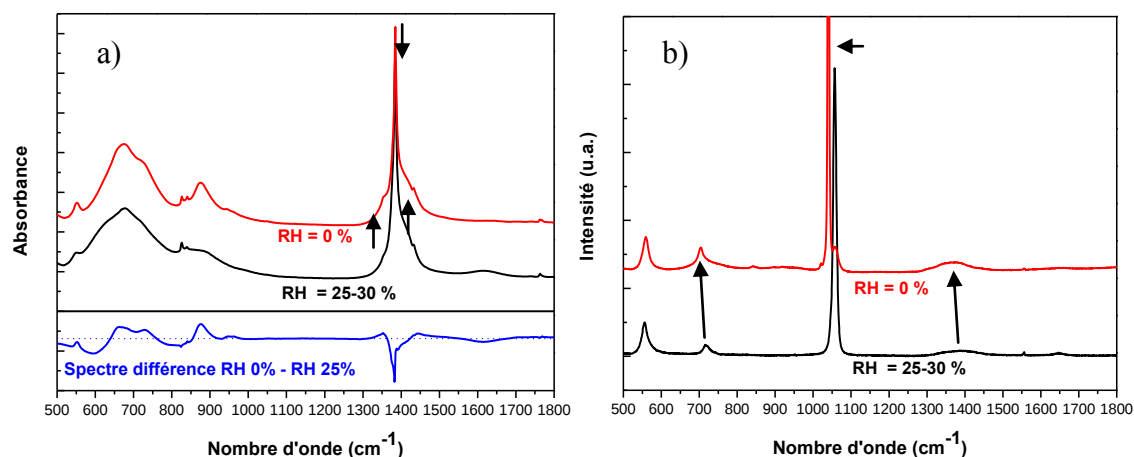


Figure IV-56 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région 500-1800  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-NO}_3$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , hydratés et déshydratés.

Région 3000 – 8000  $\text{cm}^{-1}$  : modes d'élongation O-H, fondamentaux, harmoniques et combinaisons.

Le spectre infrarouge dans la gamme 3000-3800  $\text{cm}^{-1}$  présente des différences notables (**Figure IV-57a**). La disparition de la large bande dans la gamme 3485–3000  $\text{cm}^{-1}$  provient de la perte des molécules d'eau, et du réseau de liaisons hydrogène établi avec l'anion. Dans la région des OH structuraux, nous constatons une plus forte perturbation des groupements hydroxyles du feuillet puisque les bandes Raman se déplacent globalement vers les plus basses fréquences. Les bandes harmoniques des groupements OH structuraux montrent qu'une grande majorité des OH du feuillet est perturbée par le départ des molécules d'eau (**Figure IV-57b**). Ce résultat n'est pas étonnant puisque nous avons noté que l'espace interfoliaire se contractait fortement et correspondait à la dimension de l'anion. Par conséquent, que ce soit dans le cas hydraté ou déshydraté, les interactions anions-feuillet sont prépondérantes par

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

rapport aux interactions eau-feuillet. Ceci est également confirmé par la bande de combinaison de l'eau vers  $5162\text{ cm}^{-1}$ , dont la fréquence est supérieure à celle des phases chlorurées ou carbonatées.

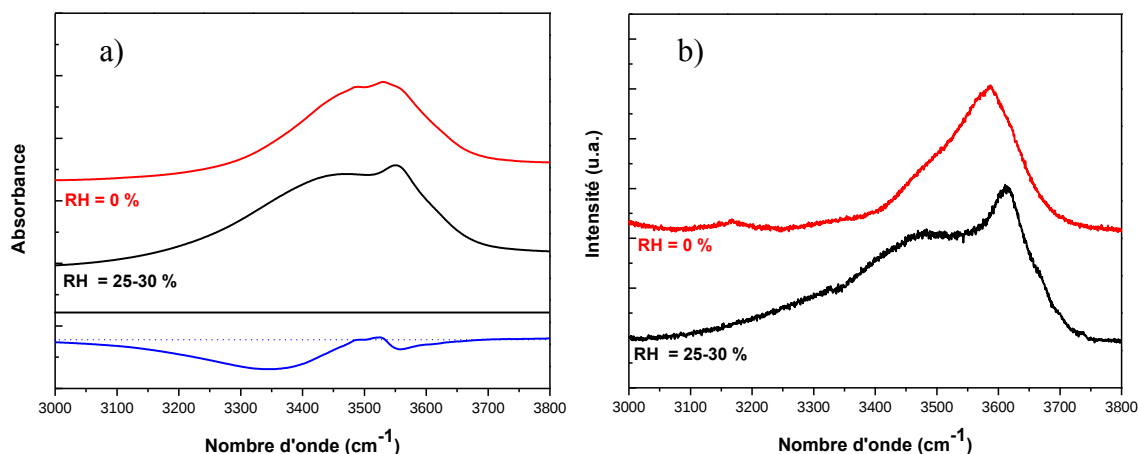


Figure IV-57 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-NO}_3$  hydraté et déshydraté.

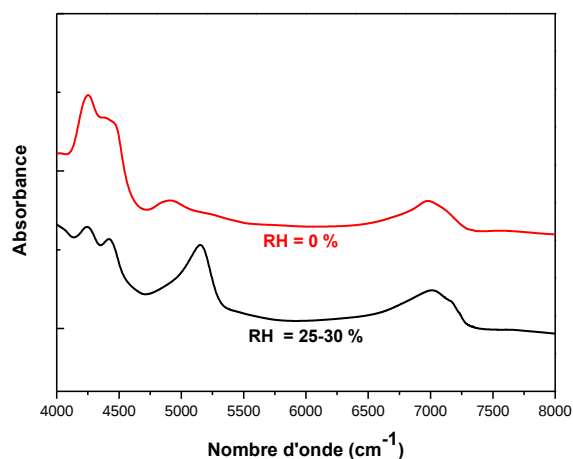


Figure IV-58 : Spectre PIR dans la région  $4000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-NO}_3$  hydraté et déshydraté.

### IV.7.3.4. Rôle de l'eau dans les phases HDL nitratées

La phase HDL hydratée possède un important espacement interfoliaire, forçant les ions nitrate à s'orienter selon un modèle « tilt-lying ». Les interactions entre le feuillet et les molécules sont moins fortes que dans le cas des anions précédents, et par conséquent, la force de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et le nitrate interfoliaire l'est également. Ces interactions plus faibles expliquent que la bande de combinaison de l'eau se situe à plus haute

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

fréquence que celles observées dans le cas des phases chlorurées ou carbonatées. De même, la forme symétrique de cette bande indique que les molécules d'eau sont relativement ordonnées dans l'espace interfoliaire, établissant des liaisons hydrogène de même force. Une mise sous vide pendant 15 minutes suffit à déshydrater complètement le matériau. Ceci reflète le caractère mobile de l'eau interfoliaire. La phase déshydratée présente une structure cristallographique différente : la présence de deux polytypes a été mise en évidence, et semble s'organiser par domaine. L'espacement interfoliaire disponible est équivalent à la dimension du nitrate. Par conséquent, les groupements OH du feuillet sont perturbés. Cette compacité induit de fortes tensions sur les liaisons N-O de l'anion, et explique que ces modes diminuent en fréquence. La faible dimension interfoliaire et les fortes interactions anion-feuillet, forcent les feuillets à se translater pour former un autre polytype.

### IV.7.4. $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{ClO}_4^-$ avec $x_{\text{feuille}} = 0,33$

#### IV.7.4.1. Adsorption d'eau.

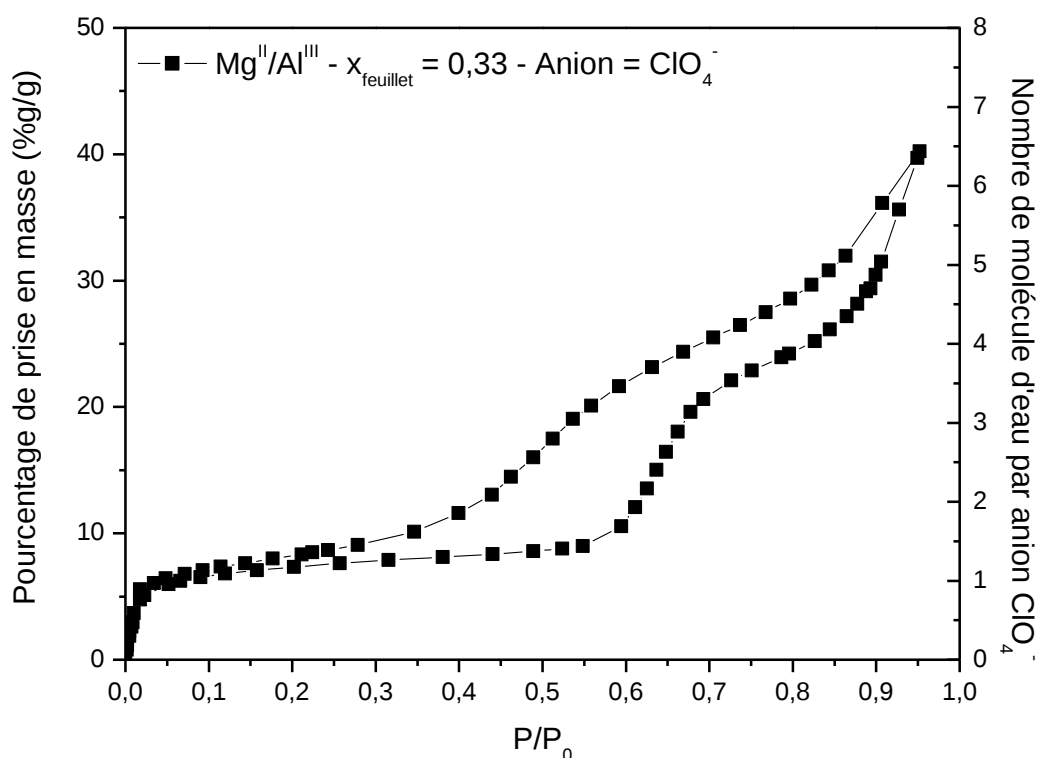


Figure IV- 59 : Isotherme d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}} - \text{ClO}_4^-$ .

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

L'allure de l'isotherme d'adsorption d'eau est différente de celui des autres anions (**Figure IV-58**). Une prise rapide en eau est observée vers les basses pressions, et correspond à 1 molécule d'eau par anion. La quantité d'eau interfoliaire est constante jusqu'à  $P/P_0 = 0,6$ . Puis, l'augmentation de la pression induit une importante prise d'eau, passant de 1 molécule d'eau par anion à 3 molécules d'eau par anion. Iyi *et al.* ont noté que cette prise d'eau s'accompagne d'une augmentation de la distance interfoliaire de 2,7 Å ce qui concorde avec l'existence d'une couche d'eau entre l'anion et le feuillet (le diamètre d'une molécule d'eau étant de 2,8 Å) [47]. La courbe de désorption se caractérise par une importante hystérèse et rejoint la courbe d'adsorption vers  $P/P_0 = 0,2$ .

### IV.7.4.2. Diffraction de rayons X

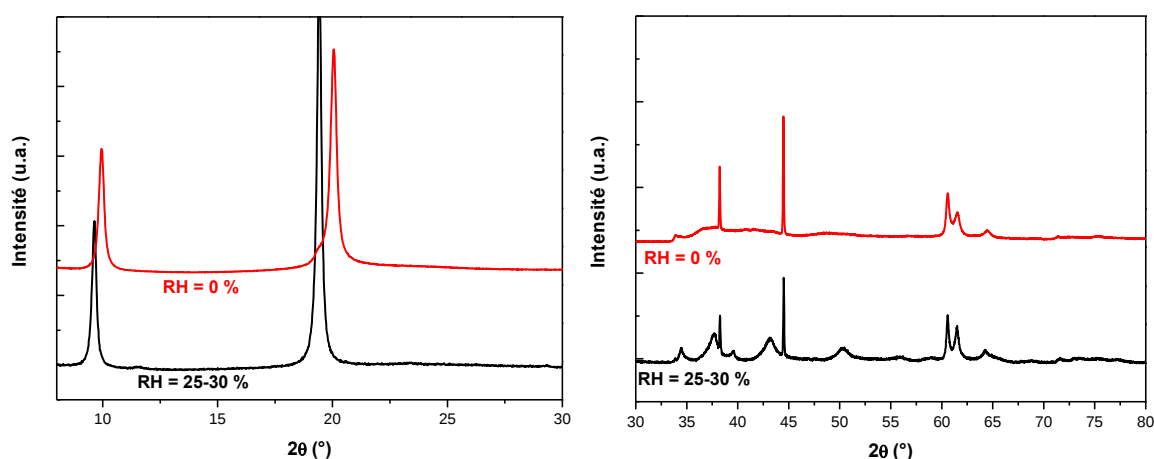


Figure IV-60 : Diffractogrammes des échantillons  $Mg^{II}/Al^{III}-ClO_4$  à  $RH = 25-30\%$  et  $RH = 0$

La déshydratation du matériau conduit à un déplacement des raies basales vers les plus hauts angles indiquant une contraction de l'espace interfoliaire (**Figure IV-60**). Le paramètre  $c$  évolue de 27,46 Å à 27,61 Å, offrant une distance interfeuillet de 4,69 Å et 4,41 Å, respectivement (

**Tableau IV-14**). Alors que la variation de la densité de charge du feuillet n'impliquait que de très faibles variations du paramètre  $c$ , la déshydratation du matériau induit une contraction du domaine interfeuillet de 0,28 Å. Comme pour les diffractogrammes des autres phases, une raie à 19,45 ° apparaît, indiquant également un arrangement périodique dans l'espace interfoliaire. Le réseau anionique forme alors une supermaille  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Notons également une légère diminution de la raie (006) qui conforte l'hypothèse que les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont dans le même plan que les atomes de chlore, et donc que leur départ diminue la

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

densité électronique dans ce plan. Dans la fenêtre angulaire  $30 < 2\theta < 80$ , nous obtenons des raies de diffraction larges lorsque le matériau est déshydraté qui pourrait s'expliquer par la présence de déformations turbostratiques.

**Tableau IV-14 : Paramètres de mailles de l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4^-$  en fonction de RH.**

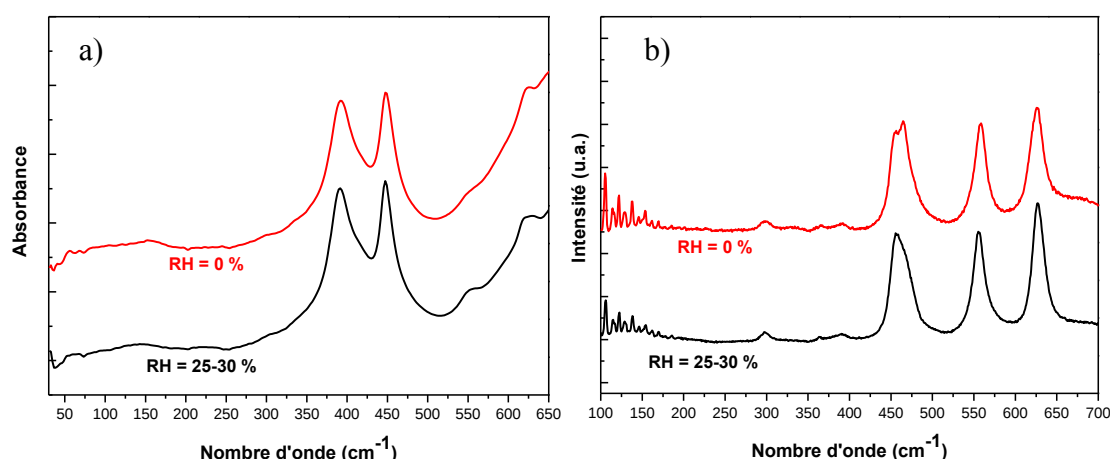
|                                        | RH 0%           | RH 25%          |
|----------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Paramètre c (Å)                        | 26,61           | 27,46           |
| Paramètre $c_0$ (Å)                    | 8,87<br>(8.81)* | 9,15<br>(9.13)* |
| Distance interfoliaire (Å)             | 4,41            | 4,69            |
| $d_{\text{int}}$ – configuration 1 (Å) | 4,74            | 4,74            |
| $d_{\text{int}}$ – configuration 2 (Å) | 4,48            | 4,48            |

\* Ref [47]

### IV.7.4.3. Analyse Vibrationnelle Raman et Infrarouge

Région  $30 - 650 \text{ cm}^{-1}$  : modes de réseau.

Les modes de translation du réseau anionique des ions  $\text{ClO}_4^-$  ne fournissent aucune bande vibrationnelle caractéristique dans cette gamme spectrale et sont probablement situés à plus basses fréquences. Ceci indique que les anions sont en faible interaction hydrogène avec le feuillet (**Figure IV-61**).

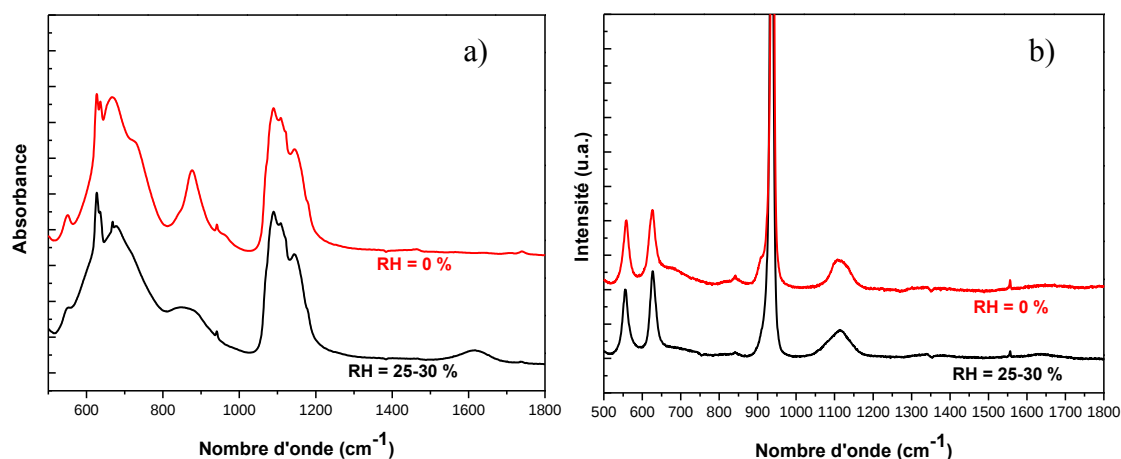


**Figure IV-61 : Spectres FIR (a) et Raman (b) dans la région  $100\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  hydraté et déshydraté.**

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

### Région 650 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ : modes de libration des hydroxyles et modes de vibration des anions

La symétrie de l'anion dans la phase hydratée est déjà fortement diminuée et correspond à une symétrie  $C_{2v}$ . Par conséquent, les angles O-Cl-O sont probablement plus grands étant donné le faible espace interfoliaire alloué à la molécule. Son caractère faiblement polarisant ainsi que sa géométrie impliquent la présence de plusieurs espèces non équivalentes au sein de la maille. Peu de changements sont observables lors de la déshydratation (**Figure IV-62**). Notons simplement une augmentation d'une seconde bande du mode  $\nu_1$  vers  $920 \text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes restent principalement inchangées, que ce soit en termes de fréquence ou d'intensité. Par conséquent, la déshydratation du matériau influence peu la géométrie de l'anion, qui se trouve déjà fortement perturbée par les interactions avec le feuillet.



**Figure IV-62 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région 550-1800  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  hydraté et déshydraté.**

### Région 3000 – 8000 $\text{cm}^{-1}$ : modes d'élongation O-H, harmonique et combinaison.

Les spectres des échantillons hydratés et déshydratés sont très semblables (**Figure IV-63**). La bande représentant les interactions entre l'eau et les anions interfoliaires vers  $3550 \text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement alors que celle à  $3630 \text{ cm}^{-1}$  se déplace vers les plus basses fréquences vers  $3620 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure IV-63b**). Ce déplacement indique que les forces d'interaction entre les groupements hydroxyles du feuillet et l'anion sont légèrement plus importantes. La disparition de la bande de l'eau ne s'accompagne pas de l'apparition de groupements hydroxyles libres, comme nous l'avons remarqué dans les phases précédentes (bande vers  $3700 \text{ cm}^{-1}$  ou dans la région des harmoniques vers  $7200 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure IV-64**). Etant donnée la faible réorganisation

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

de l'anion, nous pouvons en conclure que l'eau n'interagit quasiment pas avec le feuillet, ce qui est cohérent avec sa position dans le domaine interfeuillet. Cette faible interaction est également marquée par sa bande de combinaison très fine, positionnée à  $5215\text{ cm}^{-1}$ . Une telle fréquence implique une eau faiblement liée.

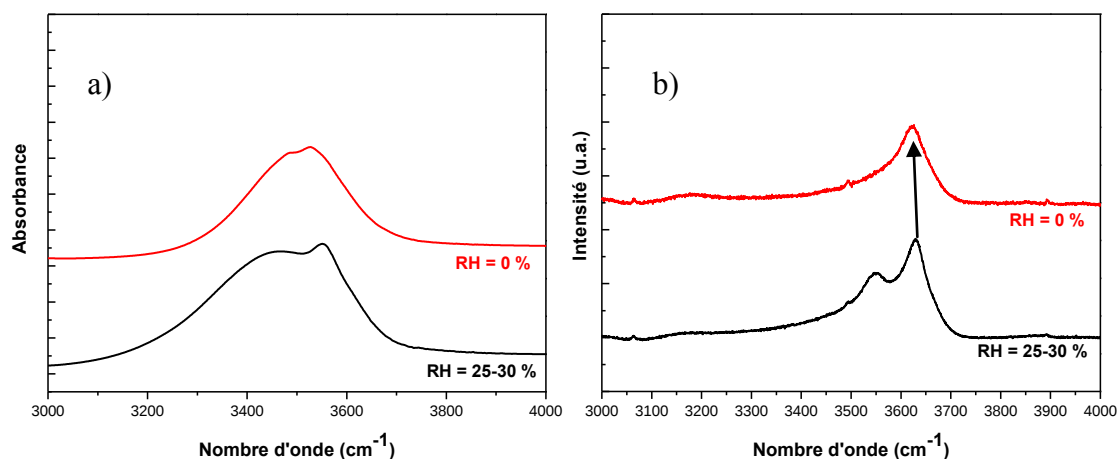


Figure IV-63 : Spectres IR (a) et Raman (b) dans la région  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  hydraté et déshydraté.

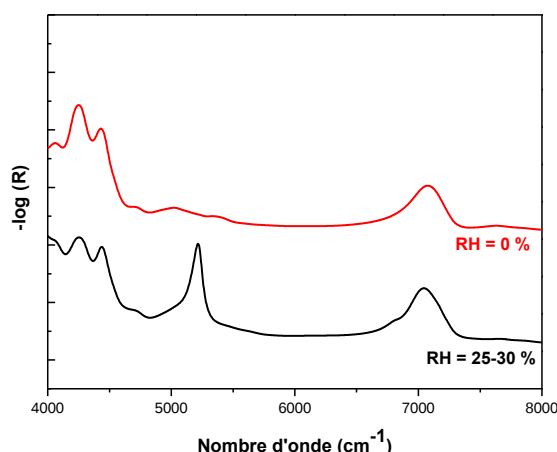


Figure IV-64 : Spectres PIR dans la région  $4000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-ClO}_4$  hydraté et déshydraté.

### IV.7.4.4. Rôle de l'eau dans les phases HDL perchloratées

L'eau des phases HDL perchloratées joue un rôle très secondaire, étant donné leurs liaisons faibles avec les anions ou le feuillet. Par conséquent, une mise sous vide conduit à la déshydratation totale et rapide du matériau. Les changements du paramètres  $c$  observés lors de la déshydratation proviennent vraisemblablement d'une perturbation plus grande du  $\text{ClO}_4$ , qui est comprimé dans l'espace interfoliaire. Ceci est possible par sa taille importante et sa densité de charge faible. Sa stabilité structurale implique davantage les liaisons hydrogènes que les

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

interactions coulombiennes, ce qui explique que l'espacement interfoliaire n'évolue pas en fonction de la densité de charge du feuillet. De plus, ces matériaux sont caractérisés par un faible taux d'hydratation, ce qui peut paraître surprenant étant donné la taille du domaine interfeuillet (seulement 5 % en masse alors que les autres anions sont proches de 10 %).

### IV.8. Conclusion

La méthode d'échange en milieu alcoolique proposée par Iyi *et al.* permet d'obtenir des phases HDL de compositions cationique et anionique variées. L'échange est total pour tous les couples et charges sondés et la cristallinité de la phase précurseur est conservée. Le succès de cette méthode d'échange nous a ouvert un champ d'investigation sur les changements structuraux observés dans le milieu interfoliaire en fonction de la nature cationique, de la charge du feuillet, et de la nature des anions intercalés.

Bien que de symétrie variée, les anions n'affectent pas la séquence d'empilement de la phase HDL précurseur. La stabilité de la phase HDL échangée est fonction des interactions coulombiennes et des liaisons hydrogène. Ainsi, nous avons montré que la force des liaisons hydrogène suit la même série que l'ordre d'affinité des anions pour la phase HDL. La force du réseau hydrogène est également fonction de la nature des cations du feuillet, confirmant le modèle du pouvoir polarisant.

La structuration des phases HDL est gouvernée par la densité de charge dans le feuillet. Pour les anions plans (de symétrie libre  $D_{3h}$ ), d'importantes réorganisations du domaine interfoliaire sont observées. En revanche, pour les anions plus volumineux, l'organisation du milieu interfoliaire semble indépendante de la charge. La quantité et la structuration de l'eau des phases HDL dépend de la densité de charge de l'anion, de son orientation dans le domaine interfoliaire et de sa capacité à recevoir des liaisons hydrogène. Il est ainsi difficile d'établir un comportement général pour les différentes phases étudiées, chacune se comportant de manière spécifique sous l'effet de la déshydratation.

Enfin, nous avons montré que les spectroscopies vibrationnelles sont des techniques parfaitement adaptées à une étude structurale fine de l'ordre cationique du feuillet, et des propriétés du domaine interfeuillet.

### IV.9. Références bibliographiques

1. Meyn, M., K. Beneke, and G. Lagaly, *Anion-exchange reactions of layered double hydroxides* Inorganic Chemistry, 1990. **29**(26): p. 5201-5207.
2. Meyn, M., K. Beneke, and G. Lagaly, *Anion-exchange reactions of hydroxy double salts*. Inorganic Chemistry, 1993. **32**(7): p. 1209-1215.
3. Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
4. Khan, A.I. and D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3191-3198.
5. Das, D.P., J. Das, and K. Parida, *Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(2): p. 213-220.
6. Das, J., et al., *Calcined Mg-Fe-CO<sub>3</sub> LDH as an adsorbent for the removal of selenite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **316**(2): p. 216-223.
7. Takagi, K., et al., *Controlled photocycloaddition of unsaturated carboxylates intercalated in hydrotalcite clay interlayers*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(10): p. 4339-4344.
8. Leroux, F. and J.-P. Besse, *Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3507-3515.
9. Choy, J.-H., et al., *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(22): p. 4041-4045.
10. Li, B., et al., *Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—intercalation and in vitro release of fenbufen*. Applied Clay Science, 2004. **27**(3-4): p. 199-207.
11. Bontchev, R.P., et al., *Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(A)<sub>x</sub>(A')<sub>2-x</sub>·4H<sub>2</sub>O (A, A' = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2 ≥ x ≥ 0) Derivatives*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(19): p. 3669-3675.
12. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
13. Châtelet, L., et al., *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **111**(3): p. 167-175.
14. Ramesh, T.N., M. Rajamathi, and P. Vishnu Kamath, *Anion mediated polytype selectivity among the basic salts of Co(II)*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2386-2393.
15. Radha, A.V., P.V. Kamath, and C. Shivakumara, *Conservation of order, disorder, and "crystallinity" during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(13): p. 3411-3418.
16. Hibino, T., *Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5482-5488.
17. Hibino, T. and W. Jones, *New approach to the delamination of layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(5): p. 1321-1323.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

18. Jaubertie, C., et al., *Structural Characterization and Delamination of Lactate-Intercalated Zn,Al-Layered Double Hydroxides*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(13): p. 3114-3121.
19. Weir, M.R., J. Moore, and R.A. Kydd, *Effects of pH and Mg:Ga Ratio on the Synthesis of Gallium-Containing Layered Double Hydroxides and Their Polyoxometalate Anion Exchanged Products*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(7): p. 1686-1690.
20. Iyi, N., et al., *Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid-Salt Mixed Solution*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2926-2932.
21. Iyi, N. and T. Sasaki, *Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **322**(1): p. 237-245.
22. Iyi, N., H. Yamada, and T. Sasaki, *Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions*. Applied Clay Science, 2011. **54**(2): p. 132-137.
23. Bookin, A.S., V.I. Cherkashin, and V.A. Drits, *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties*. Clays and Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 558-564.
24. Bookin, A.S. and V.A. Drits, *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features*. Clays & Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 551-557.
25. Vaysse, C., L. Guerlou-Demourgues, and C. Delmas, *Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions?* Inorganic Chemistry, 2002. **41**(25): p. 6905-6913.
26. Radha, S. and P.V. Kamath, *Polytype Selection and Structural Disorder Mediated by Intercalated Sulfate Ions Among the Layered Double Hydroxides of Zn with Al and Cr*. Crystal Growth & Design, 2009. **9**(7): p. 3197-3203.
27. Brindley, G.W., S. Kikkawa, and A. crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, *Al hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates*. American Mineralogist, 1979. **64**: p. 836-843.
28. Xu, Z.P. and H.C. Zeng, *Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite-like Compounds  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  as a Continuous Function of Nitrate Anions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(9): p. 1743-1749.
29. Richardson, M.C. and P.S. Braterman, *Infrared spectra of oriented and nonoriented layered double hydroxides in the range from 4000 to 250  $cm^{-1}$ , with evidence for regular short-range order in a synthetic magnesium-aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but not with Mg:Al = 3:1* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(11): p. 4209-4215.
30. Wang, J., et al., *Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: Far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling*. American Mineralogist, 2003. **88**(2-3): p. 398-409.
31. Vieira, A.C., R.L. Moreira, and A. Dias, *Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of  $Me_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$  (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and  $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$  Hydrotalcites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13358-13368.
32. Kagunya, W., et al., *Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives*. Chemical Physics, 1998. **236**(1-3): p. 225-234.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

33. Kolesov, B., *Raman spectra of single H<sub>2</sub>O molecules isolated in cavities of crystals*. Journal of Structural Chemistry, 2006. **47**(1): p. 21-34.
34. Sideris, P.J., et al., *Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy*. Science, 2008. **321**(5885): p. 113-117.
35. Palmer, S.J., R.L. Frost, and H.J. Spratt, *Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationic ratios*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(9): p. 1138-1143.
36. Palmer, S.J., et al., *Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> anions in the interlayer*. Journal of Raman Spectroscopy, 2008. **39**(3): p. 395-401.
37. Frost, R.L., K.H. Bakon, and S.J. Palmer, *Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite (Ni,Co)<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(1): p. 78-83.
38. Frost, R.L., H.J. Spratt, and S.J. Palmer, *Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**(5): p. 984-988.
39. Hibino, T., et al., *Decarbonation behaviour of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds during heat treatment*. Clays & Clay Minerals, 1995. **43**(4): p. 427-432.
40. Pérez-Ramírez, J., G. Mul, and J.A. Moulijn, *In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites* Vibrational Spectroscopy 2001. **27**(1): p. 75-88.
41. Del Arco, M., et al., *Effect of the Mg:Al ratio on Borate (or Silicate)/Nitrate exchange in hydrotalcite*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**(2): p. 272-280.
42. Carteret, C.d., *Mid- and Near-Infrared Study of Hydroxyl Groups at a Silica Surface: H-Bond Effect*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13300-13308.
43. Carteret, C., *Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes* 1999, Université Henri-Poincaré Nancy I: Nancy.
44. Mitra, S., et al., *Diffusion of water adsorbed in hydrotalcite: neutron scattering Study*. Journal of Physics: Conference Series, 2007. **92**: p. 012167.
45. Kim, N., et al., *Atomistic simulation of nanoporous layered double hydroxide materials and their properties. II. Adsorption and diffusion* Journal of Chemical Physics 2007. **127**(22).
46. Kirkpatrick, R.J., A.G. Kalinichev, and J. Wang, *Molecular dynamics modelling of hydrated mineral interlayers and surfaces: structure and dynamics*. Mineralogical Magazine, 2005. **69**(3): p. 289-308.
47. Iyi, N., et al., *Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase*. Applied Clay Science, 2007. **35**(3-4): p. 218-227.
48. Hou, X., et al., *Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides* American Mineralogist, 2003. **88**(1): p. 167-179.
49. Wang, J., et al., *Molecular Modeling of the Structure and Energetics of Hydrotalcite Hydration*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(1): p. 145-150.
50. Hines, D.R., et al., *Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides*. Physical Review B, 2000. **61**(17): p. 11348-11358.
51. Manohara, G. and P. Vishnu Kamath, *Synthesis and structure refinement of layered double hydroxides of Co, Mg and Ni with Ga*. Bulletin of Materials Science, 2010. **33**(3): p. 325-331.

## Chapitre IV : Echange anionique et structuration de l'espace interfoliaire

---

52. Braithwaite, R.S.W., et al., *Uowaite, a reinvestigation*. Mineralogical Magazine, 1994. **58**(390): p. 79-85.
53. Costa, D.G., et al., *Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(33): p. 14133-14140.
54. Treacy, M.M.J., J.M. Newsam, and M.W. Deem, *A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1991. **433**(1889): p. 499-520.
55. Solin, S.A., et al., *Novel structural properties of  $Ni_{1-x}Al_x$  layer double hydroxides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6-8): p. 1043-1048.



# Chapitre V :

---

# Hybrides Organo- Minéraux

### Sommaire

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.1. Introduction.....                                                                 | 233 |
| V.2. Matériel et méthode.....                                                          | 234 |
| V.2.1. Synthèse des phases HDL contenant des anions aspartate et glutamate .           | 234 |
| V.2.2. Conditions expérimentales pour les analyses <i>in-situ</i> en température. .... | 234 |
| V.2.3. Méthode computationnelle .....                                                  | 235 |
| V.3. Caractérisation des phases HDL contenant des acides aminés .....                  | 235 |
| V.3.1. Analyse élémentaire .....                                                       | 235 |
| V.3.2. Analyse vibrationnelle .....                                                    | 236 |
| V.3.3. Formules .....                                                                  | 240 |
| V.4. Orientation de l'acide aminé en fonction de la charge du feuillet. ....           | 241 |
| V.4.1. Considération structurale .....                                                 | 241 |
| V.4.2. Analyse par diffraction des rayons X .....                                      | 242 |
| V.5. Modèle structural.....                                                            | 244 |
| V.6. Polymérisation des acides aminés dans l'espace interfoliaire.....                 | 245 |
| V.6.1. Thermolyse des sels L-Asp.....                                                  | 246 |
| V.6.2. Thermolyse de la phase $Mg^{II}/Al^{III}$ _Asp.....                             | 248 |
| V.6.3. Influence de la charge du feuillet .....                                        | 254 |
| V.6.4. Influence de l'énantiomère .....                                                | 255 |
| V.6.5. Discussion sur le mécanisme de formation des peptides.....                      | 255 |
| V.7. Conclusions .....                                                                 | 256 |
| V.8. Références bibliographiques .....                                                 | 257 |

### V.1. Introduction.

Les interactions minéral-organiques gouvernent une variété de phénomènes géochimiques telles que la formation du pétrole ou encore le cycle du carbone. Ces interactions ont joué potentiellement un rôle clé dans l'origine de la vie sur terre [1-3].

Depuis les suggestions pionnières de Bernal, qui a spéculé sur l'influence possible de divers minéraux sur l'origine de la vie, de nombreux auteurs ont proposé des principes généraux et des scénarios détaillés de la biogénèse [4-6]. Parmi les groupes de minéraux souvent évoqués, les argiles sont probablement les plus cités [1, 2, 7-10]. Le rôle le plus important des surfaces minérales est leur capacité à pré-concentrer des molécules organiques, via des interactions covalentes, ioniques, ou encore électrostatiques. Ces phénomènes d'adsorption sont particulièrement intéressants puisqu'ils imposent une certaine proximité entre les espèces adsorbées [11]. De plus, la surface minérale peut jouer un rôle catalytique important, en diminuant l'énergie d'activation.

Les réactions de condensation des acides aminés pour former des peptides impliquent le départ de molécules d'eau. Par conséquent, la genèse de ces assemblages moléculaires est hautement défavorable en milieu aqueux [12]. Cependant, il a été montré que la présence d'une surface minérale permettrait cette condensation [11, 13-16].

De par la présence de charge positive, le milieu interfoliaire des phases HDL concentre davantage les anions que ne le font les surfaces externes. Ainsi, il est raisonnable de penser que la condensation des acides aminés pourrait en être facilitée. De nombreux travaux ont été dédiés à l'intercalation d'acide aminé dans l'espace interfoliaire des phases HDL, généralement obtenue par des voies d'échange, de coprecipitation ou encore de reconstruction [17-20]. Les acides aminés acides, contenant deux fonctions carboxylates tels que l'acide aspartique ou l'acide glutamique, sont particulièrement intéressants car ils peuvent facilement s'intégrer dans la matrice HDL. Le scénario actuel pour la formation des peptides est fondé sur la méthode SIPF, Salt Induced Peptide Formation, qui s'effectue en solution saline très concentrée en présence de catalyseur ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), dont les concentrations des différents réactifs miment celles rencontrées dans les premiers océans [21-23]. Cependant, les protéines actuelles sont facilement dénaturées dans des solutions salines très concentrées. Par conséquent, il a été supposé que la population des premières protéines comportait davantage d'acide aminés acides, puisque ils fournissent une meilleure stabilisation dans ces conditions fortement salines de par la présence de groupements carboxylates chargés négativement [24]. La méthode SIPF appliquée à l'acide aspartique et l'acide glutamique forme majoritairement

des dimères non biologiques, puisque seul le groupement carboxylate de la chaîne radicale réagit, formant des peptides  $\beta$ -Asp ou  $\gamma$ -Glu [21]. Nous nous sommes donc intéressés à l'éventualité que les phases HDL puissent former cette liaison peptidique, lorsqu'ils sont intercalés dans l'espace interfoliaire. Une telle réaction requiert une proximité entre les groupements carboxylates et les groupements amines et par conséquent, dépend de la structuration de l'espace interfoliaire. Ainsi, la première partie de ce chapitre est destinée à la structuration des anions aspartate et glutamate des phases HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  en fonction de la charge du feuillet ( $x_{\text{feuillet}} = 0,33$  et  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ ). La connaissance de l'orientation des acides aminés intercalés est donc un point de départ pour l'étude de la formation de peptides. Dans une seconde partie, nous étudierons la thermolyse de ces phases HDL pour mettre en évidence les produits ainsi formés. L'influence de la charge du feuillet ainsi que de l'énantiomère des acides aminés seront également étudiés.

### V.2. Matériel et méthode

#### V.2.1. Synthèse des phases HDL contenant des anions aspartate et glutamate

Les échantillons contenant les acides aminés sont préparés selon la méthode « pHstat », avec le pH fixé à 10. Le ratio molaire  $\text{Mg} : \text{Al} : \text{Asp/Glu}$  est fixé à 2 : 1 : 2 ou 3 : 1 : 2. Les sels cationiques sont exclusivement des sels nitrates ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), et les acides aminés sont des sels monosodiques monohydratés. Le protocole de synthèse est similaire à celui présenté dans l'**Annexe A**. Le précipité est ensuite vieilli en autoclave à 75 °C pendant 20 h avant les étapes de lavages. Les poudres sont ensuite séchées.

#### V.2.2. Conditions expérimentales pour les analyses *in-situ* en température.

Les paramètres d'utilisation des techniques instrumentales sont exactement les mêmes que ceux des précédents chapitres et sont détaillés dans l'**Annexe A**.

Les analyses en température en DRX, IR et Raman sont effectuées systématiquement avec une vitesse de montée de 10 °C/min, sous air. Pour les analyses DRX, les diffractogrammes sont obtenus à la température souhaitée, avec un temps d'équilibre de 15 minutes avant la mesure. Pour les analyses IR et Raman, les échantillons sont portés pendant 15 min à la température souhaitée, puis les spectres sont systématiquement collectés à 100 °C.

## V.2.3. Méthode computationnelle

L'optimisation des structures et les calculs vibrationnels des acides aminés et des dipeptides a été réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du logiciel de calcul Gaussian09 [25]. La structure de ces différentes molécules est optimisée sans contrainte de symétrie avec la fonctionnelle B3LYP [26, 27] et dans la base de calcul triple zeta 6-311++G(2d,2p)[28] jusqu'à l'obtention d'un minimum d'énergie (absence de fréquences négatives). Les fréquences sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique. Les spectres théoriques sont construits à partir de fonctions lorentziennes, centrées sur les fréquences calculées, dont la largeur à mi-hauteur est fixée à 15 cm<sup>-1</sup>. Les effets de solvant (eau) sont modélisés de manière implicite à chaque étape de calcul au moyen du modèle IEF-PCM [29].

## V.3. Caractérisation des phases HDL contenant des acides aminés

### V.3.1. Analyse élémentaire

La détermination de la formule des phases synthétisées requiert la connaissance de la composition cationique du feuillet et de la charge de l'acide aminé. La fraction molaire de cation trivalent dans le feuillet peut être estimée par une analyse MET-EDX. Les acides aminés intercalés sont plus délicats à quantifier du fait de la présence de carbone et d'azote, généralement difficilement mesurables. Nous avons alors choisi de les caractériser par analyse élémentaire CHN, et de considérer le ratio molaire N/C pour juger de la pureté des échantillons (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Analyse élémentaire des échantillons

|             | Composition du feuillet |                | Anion interfoliaire |      |      |               |
|-------------|-------------------------|----------------|---------------------|------|------|---------------|
|             | $x_{solution}$          | $x_{feuillet}$ | %w N                | %w C | N/C  | N/C théorique |
| R2MgAl_Lasp | 0,33                    | 0,33           | 2,50                | 8,12 | 0,31 | 0,29          |
| R3MgAl_Lasp | 0,25                    | 0,27           | 2,23                | 3,90 | 0,57 | 0,29          |
| R2MgAl_Dasp | 0,33                    | 0,33           | 2,58                | 7,44 | 0,35 | 0,29          |
| R3MgAl_Dasp | 0,25                    | 0,25           | 2,57                | 4,19 | 0,61 | 0,29          |
| R2MgAl_Lglu | 0,33                    | 0,34           | 2,38                | 9,63 | 0,25 | 0,23          |
| R3MgAl_LGlu | 0,25                    | 0,25           | 2,74                | 3,12 | 0,88 | 0,23          |

Quelles que soient les phases HDL étudiées, la valeur de  $x_{\text{feuille}}^{\text{HDL}}$  est très proche de celle de  $x_{\text{solution}}$ . Par conséquent, le pH de synthèse choisi garantit la précipitation de tous les cations en solution. Les analyses CHN montrent que le rapport molaire expérimental est systématiquement supérieur à celui calculé sur la base de la formule des acides aminés. Cette différence est d'autant plus importante que la valeur de  $x_{\text{feuille}}^{\text{HDL}}$  est faible. Les synthèses ayant été réalisées à partir de sels cationiques nitrates, une quantité non négligeable de nitrate est également présente dans l'interfoliaire. Il est relativement rare dans la littérature de constater des échantillons complètement purs, contenant seulement l'anion désiré. Ce constat est particulièrement vrai lorsque les échantillons sont préparés par des voies de coprécipitation. En effet, lors de ces méthodes de synthèse, les solutions cationiques sont préparées à partir de sels, dont le contre-anion est un compétiteur de la molécule organique que l'on souhaite intercaler. Il faut alors se placer en excès suffisant pour garantir l'échange.

### V.3.2. Analyse vibrationnelle

Etant donné que les mêmes signatures spectrales sont observées pour les anions glutamate et aspartate, nous ne traiterons ici que les anions aspartate. Les spectres IR des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  contenant des anions aspartates sont présentés **Figure V-1**. Une très large bande, observée dans la région  $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée aux mouvements d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau interfoliaire. La présence d'un fort réseau de liaisons hydrogène déplace les modes d'élongations de l'eau interfoliaire vers les plus basses fréquences. Par conséquent, les modes d'élongations des groupements  $\text{-CH}_2$  sont masqués. Les fortes absorptions à  $1375\text{ cm}^{-1}$  et  $1575\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les modes d'élongation symétriques et antisymétriques des groupements carboxylates. Cette différence de  $200\text{ cm}^{-1}$  témoigne que les groupements carboxylate sont coordonnés de manière bidentate avec le feuillet. [30]. La présence de nitrate intercalé dans les matrices HDL est également repérable par son mode d'élongation asymétrique vers  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes vibrationnelles en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  proviennent principalement du réseau brucitique (**Figure V-1**).

Quelques changements importants sont constatés lors de la diminution de la charge du feuillet. Alors que la fréquence des modes d'élongation symétrique et antisymétrique n'évolue pas lorsque la charge du feuillet diminue, l'intensité de la bande à  $1375\text{ cm}^{-1}$  augmente fortement. Nous pouvons assigner cette augmentation à la contribution de l'élongation antisymétrique des nitrates, dont la fréquence pointe à  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Cette interprétation est

corroborée avec la présence de son mode de déformation antisymétrique à  $700\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'un mode de combinaison vers  $1770\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2 + \nu_4$ ). Le fait que la fréquence des modes du carboxylate n'évolue pas en termes de fréquence semble indiquer que les interactions avec son environnement sont de même nature.

Les spectres Raman de ces deux échantillons sont présentés **Figure V-2**. Ces spectres sont normalisés par rapport à la bande  $E_g$  du feuillet située à  $540\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , une bande relativement complexe est observée et correspond aux mouvements d'élongation des groupements OH. Nous observons également une bande supplémentaire vers  $3285\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux mouvements d'élongation de la liaison NH. Deux bandes sont observées à  $2925\text{ cm}^{-1}$  et  $2975\text{ cm}^{-1}$  et peuvent être attribués aux élongations symétriques et antisymétriques des groupements  $\text{-CH}_2$ . Dans la région  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , les déformations symétriques des groupements  $\text{CH}_2$  ainsi que les modes d'élongation des carboxylates sont observables. La bande très intense vers  $1045\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation symétrique du nitrate, et la bande à  $715\text{ cm}^{-1}$  est son mode de déformation. En dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$ , les modes de vibration propres au feuillet brucitique sont identifiables. Comme nous l'avons discuté dans les chapitres précédents, la diminution de la charge du feuillet induit un déplacement de la bande  $E_g$  vers les plus basses fréquences, passant de  $560\text{ cm}^{-1}$  à  $550\text{ cm}^{-1}$ . Le mode d'élongation symétrique du nitrate à  $1045\text{ cm}^{-1}$  est beaucoup plus intense lorsque la charge du feuillet vaut  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , confortant les analyses CHN. De même, les modes d'élongation ou de déformation des groupements  $\text{CH}_2$  sont plus intenses sur le spectre avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ . La position des bandes propres à la présence d'aspartate est inchangée en fonction de la charge, confortant les analyses MIR.

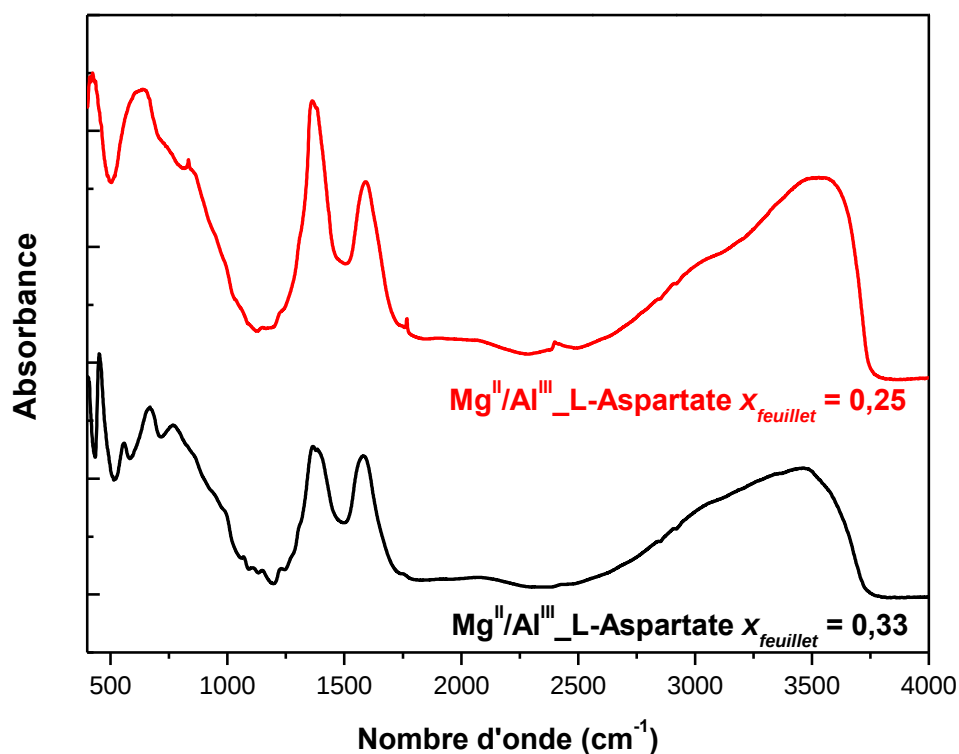


Figure V-1 : Spectres MIR des phases HDL contenant des anions aspartates pour différentes charges du feuillet

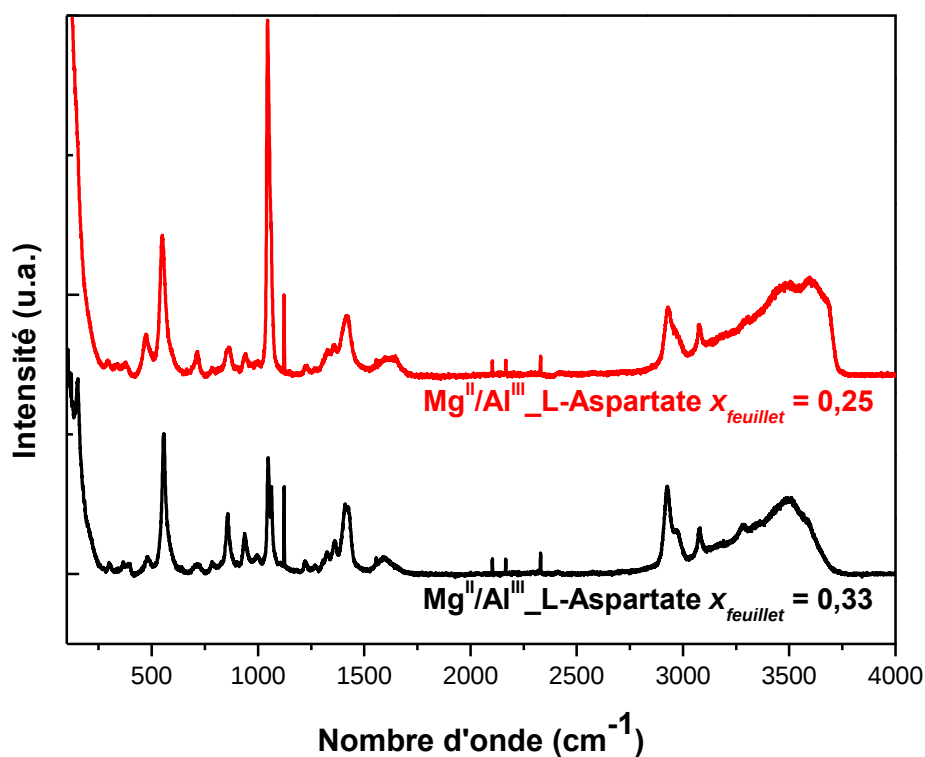


Figure V-2 : Spectres Raman des phases HDL contenant des anions aspartates pour différentes charges du feuillet

Au moyen d'analyses RMN, Reinholdt *et al.* ont montré que la charge des acides aminés intercalés est négative, impliquant que les deux fonctions carboxylates sont déprotonées alors que la fonction amine est protonée [20]. Au regard de nos spectres vibrationnels, la présence de carboxylate ne fait pas de doutes mais l'état de protonation de l'amine est plus délicat, puisque les synthèses ont été effectuées à pH 10, proche du pKa de la fonction amine (pKa (aspartate) = 9,8). Les modes d'élongation ou de déformation du groupement amine (sous sa forme protonée ou déprotonée) sont masquées par la large bande des élongations OH de l'eau ou du feuillet, ou par les fortes absorptions des groupements carboxylates. Nous avons alors considéré le proche infrarouge pour déterminer la charge de l'acide aminé intercalé. En effet, la capacité du groupement  $\text{-NH}_3$  à établir des liaisons hydrogène, induit généralement des bandes fondamentales de faibles intensités et très larges. Par conséquent, les modes harmoniques ou de combinaisons sont également de faibles intensités et ne sont généralement pas détectés. Par opposition, les groupements  $\text{NH}_2$  fournissent des signaux vibrationnels plus intenses et donnent lieu à des bandes harmoniques ou de combinaisons relativement distinctes des autres fonctions chimiques [31]. Ainsi, les bandes à  $4915\text{ cm}^{-1}$  et  $6475\text{ cm}^{-1}$  sont assignées au mode de combinaison ( $\nu_s + \delta$ ) et au mode harmonique ( $2\nu_s$ ).

Ainsi, nous constatons que l'acide aminé dans l'espace interfoliaire des phases HDL est doublement chargé négativement. La charge de l'acide aminé intercalé est indépendante de la nature de l'acide aminé, ou encore de la charge du feuillet.

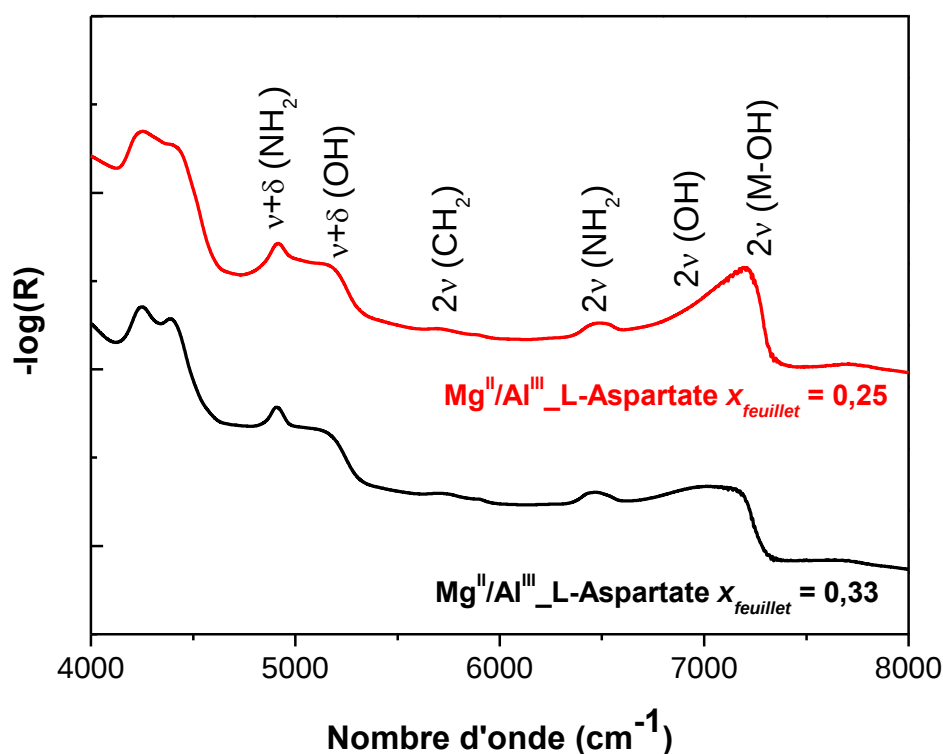


Figure V- 3 : Spectres NIR des phases HDL contenant des anions aspartates pour différentes charges du feuillet

## V.3.3. Formules

Connaissant la charge de l'acide aminé, et la charge du feuillet, une formule de ces phases HDL peut être proposée. Nous considérons que la pollution provient exclusivement du nitrate et contribue à l'augmentation du rapport molaire N/C. Par conséquent, la fraction de carbone mesurée par CHN nous fournit la quantité d'acide aminé présent dans l'espace interfoliaire (**Tableau V-2**). Par différence entre la quantité mesurée et celle théorique en fonction de la charge du feuillet, nous estimons la quantité de nitrate.

Tableau V-2 : Formules proposées pour les différentes phases HDL préparées

|                                              | Formule de la phase HDL                                                                                                | $n(\text{Asp}_{\text{exp}}) / n(\text{Asp}_{\text{théo}}) * 100$ |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>_Lasp</b> | Mg <sub>0,67</sub> Al <sub>0,33</sub> (OH) <sub>2</sub> [[L-Asp <sub>0,152</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,027</sub> ] | 92 %                                                             |
|                                              | Mg <sub>0,73</sub> Al <sub>0,27</sub> (OH) <sub>2</sub> [[L-Asp <sub>0,069</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,128</sub> ] | 52%                                                              |
| <b>Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>_Dasp</b> | Mg <sub>0,67</sub> Al <sub>0,33</sub> (OH) <sub>2</sub> [[D-Asp <sub>0,139</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,052</sub> ] | 85%                                                              |
|                                              | Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> [[D-Asp <sub>0,080</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,089</sub> ] | 64%                                                              |
| <b>Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup>_LGlu</b> | Mg <sub>0,66</sub> Al <sub>0,34</sub> (OH) <sub>2</sub> [[L-Glu <sub>0,155</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,020</sub> ] | 92%                                                              |
|                                              | Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> [[L-Glu <sub>0,049</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,151</sub> ] | 40%                                                              |

Une telle méthode de détermination est globalement peu précise, puisqu'elle implique une pollution nitrate unique (nous ne pouvons écarter également la présence de carbonate comme il est souvent le cas dans les phases HDL) mais permet tout de même de constater d'importantes différences. Pour les charges du feuillet les plus élevées, nous constatons que la quasi-totalité des charges est compensée par l'acide aminé. Ainsi, dans ces phases HDL, nous pouvons envisager qu'un acide aminé compense deux charges. Les charges du feuillet plus faibles sont davantage problématiques. Environ 50% seulement des charges sont compensées par l'acide aminé, l'autre moitié étant compensée par les anions nitrates. Les matériaux ayant été préparés dans des conditions similaires, nous pouvons suggérer que cette interdépendance entre la quantité de nitrate et la charge du feuillet provient de la structuration du milieu interfoliaire.

### **V.4. Orientation de l'acide aminé en fonction de la charge du feuillet.**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la charge du feuillet détermine l'orientation des anions interfoliaires. Alors que le calcul de la dimension des anions est relativement aisée dans le cas de simple anions, le cas des molécules plus volumineuses requiert d'utiliser des méthodes computationnelles afin d'optimiser leur géométrie. La dimension de la molécule est ensuite calculée pour différentes orientations, en considérant que seuls les groupements carboxylates interagissent avec le feuillet.

#### **V.4.1. Considération structurale**

La dimension des molécules aspartate et glutamate pour différents angles de rotation est présentée **Figure V-4**.

Lorsque les anions sont orientés parallèlement au feuillet, la dimension des deux molécules est quasiment identique, et correspond à 3,3 Å. Jusqu'à 50°, les courbes des deux molécules sont très proches puis s'écartent pour les angles supérieurs. Enfin, une orientation perpendiculaire au feuillet implique un écart d'environ 1 Å entre l'aspartate et le glutamate de par la présence d'un groupement CH<sub>2</sub> supplémentaire

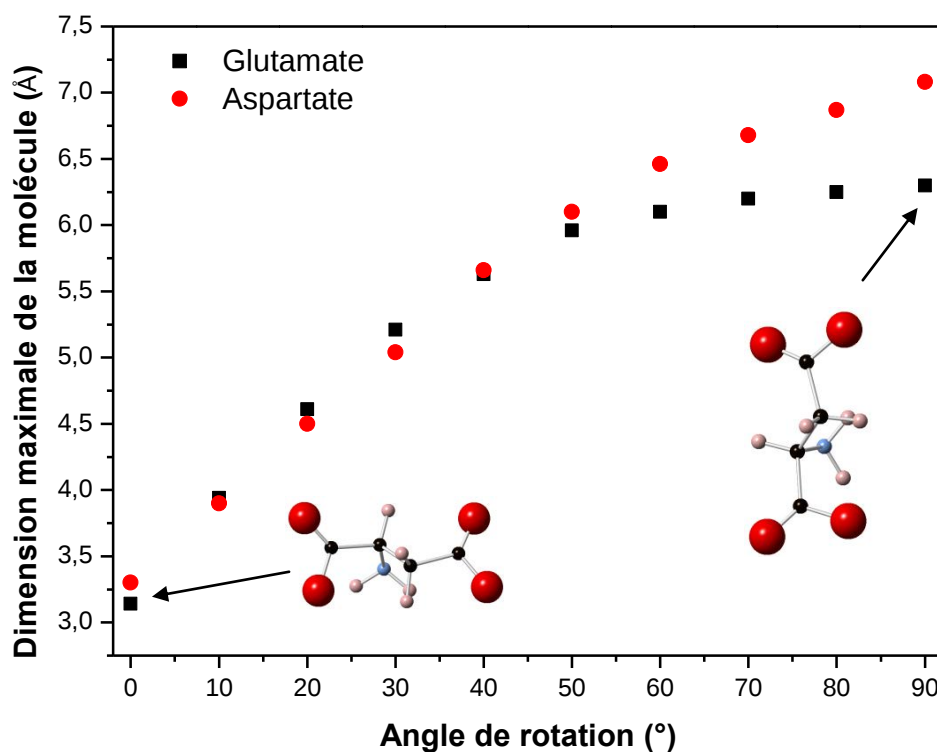


Figure V-4 : Evolution de la dimension des anions aspartate et glutamate en fonction de leur orientation

#### V.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes pour les différents échantillons sont présentés **Figure V-5**. Malgré une importante pollution au nitrate, nous ne constatons aucune raie de diffraction relative à des phases nitrates, quelque soit  $x_{\text{feuille}}$ . Par conséquent, les ions nitrates semblent partager le même espace interfeuille que celui des anions aspartate ou glutamate, sans former de phases annexes. Toutes ces phases HDL évoluent de façon similaire en fonction de la charge du feuillet. Pour  $x_{\text{feuille}} = 0,33$ , une série de trois réflexions basales est observée correspondant aux raies (003), (006) et (009). Pour  $x_{\text{feuille}} = 0,25$ , seulement deux raies basales (003) et (006) peuvent être indexées. Les raies (003) se situent à plus bas angle lorsque la charge du feuillet vaut  $x_{\text{feuille}} = 0,33$ , indiquant un espace interfoliaire plus important. Dans la région 30-70°, les intensités relatives des différentes raies de diffraction sont similaires, et proviennent d'un même type d'empilement.

Notons aussi la présence d'une raie vers  $2\theta = 19,5^\circ$ . Plusieurs auteurs ont attribué cette raie à une phase nitrée [19, 32] dont la raie (006) apparaît à  $2\theta = 19,8^\circ$  (**Chapitre IV**). Dans ce cas, nous nous attendrions également à observer la réflexion (003) vers  $9,88^\circ$ , qui n'est pas présente sur nos diffractogrammes. Cependant, la position de cette raie supplémentaire concorde avec la raie qui apparaissait lors de la déshydratation des phases échangées,

observées dans le **Chapitre IV**. Ainsi, nous pensons que la présence de cette raie provient de la formation d'un réseau anionique dans l'espace interfoliaire.

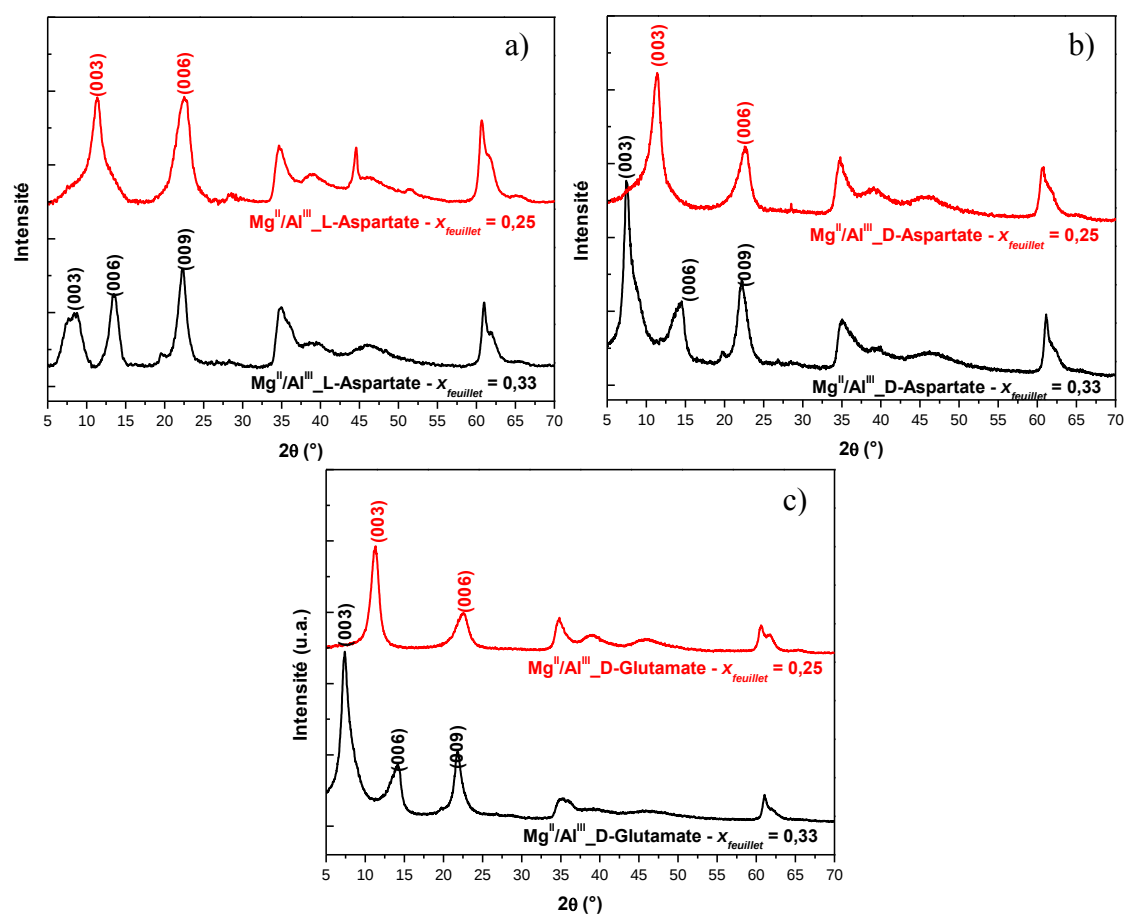


Figure V-5 : Diffractogrammes des différents échantillons préparés : a)  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-L-Asp}$  ; b)  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-D-Asp}$  ; c)  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-L-Glu}$ .

Les raies de diffraction basales (00l) et la raie (110) nous permettent de calculer les paramètres de maille  $c$  et  $a$  de ces phases HDL. Ces valeurs sont reportées dans le

## Chapitre V : Hybrides Organo-Minéraux

---

Tableau V-3. Nous avons également reporté  $d_{\text{int}}$ , correspondant à la place disponible dans le milieu interfoliaire, comme nous l'avons décrit dans le **Chapitre IV**.

Tableau V-3 : Paramètres de maille des différents échantillons préparés.

|             | $Mg^{II}/Al^{III} - x_{feuille} = 0,33$                                                          | $Mg^{II}/Al^{III} - x_{feuille} = 0,25$                                                          |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L-Aspartate | $c = 35,484 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 7,528 \text{ \AA}$<br>$a = 3,036 \text{ \AA}$ | $c = 23,586 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 3,562 \text{ \AA}$<br>$a = 3,050 \text{ \AA}$ |
| D-Aspartate | $c = 34,815 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 7,305 \text{ \AA}$<br>$a = 3,029 \text{ \AA}$ | $c = 22,242 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 3,114 \text{ \AA}$<br>$a = 3,050 \text{ \AA}$ |
| L-Glutamate | $c = 36,735 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 7,945 \text{ \AA}$<br>$a = 3,033 \text{ \AA}$ | $c = 23,577 \text{ \AA}$<br>$\rightarrow d_{int} = 3,559 \text{ \AA}$<br>$a = 3,052 \text{ \AA}$ |

Les grandes différences entre les paramètres de maille  $c$  en fonction de la charge du feuillet suggèrent une importante réorganisation du milieu interfoliaire. En comparant  $d_{int}$  à la dimension de l'acide aminé suivant son orientation, nous constatons que pour  $x_{feuille} = 0,33$ , les molécules s'orientent perpendiculairement au feuillet alors que pour  $x_{feuille} = 0,25$ , elles s'orientent parallèlement à celui-ci. Notons également qu'en position verticale, le glutamate génère une distance interfoliaire plus importante que l'aspartate, alors qu'en position horizontale, ces deux anions aboutissent à un espace interfoliaire de dimension similaire en accord avec la **Figure V-4**.

## V.5. Modèle structural

Afin de corréler les orientations des acides aminés en fonction de la charge du feuillet, nous avons établi un modèle en respectant la taille des molécules. Nous assumons un ordre cationique dans le feuillet, ce qui nous permet de considérer la distance entre deux charges du feuillet selon l'équation (**Chapitre III**) :

$$x_{feuille} = \left[ \frac{a}{d(M^{III} - M^{III})} \right]^2$$

En prenant une valeur moyenne pour  $a$  de  $3,033 \text{ \AA}$  et  $3,051 \text{ \AA}$  pour les valeurs  $x_{feuille} = 0,33$  et  $x_{feuille} = 0,25$ , nous obtenons  $d(M^{III}-M^{III}) = 5,28 \text{ \AA}$  et  $d(M^{III}-M^{III}) = 6,10 \text{ \AA}$ , respectivement.

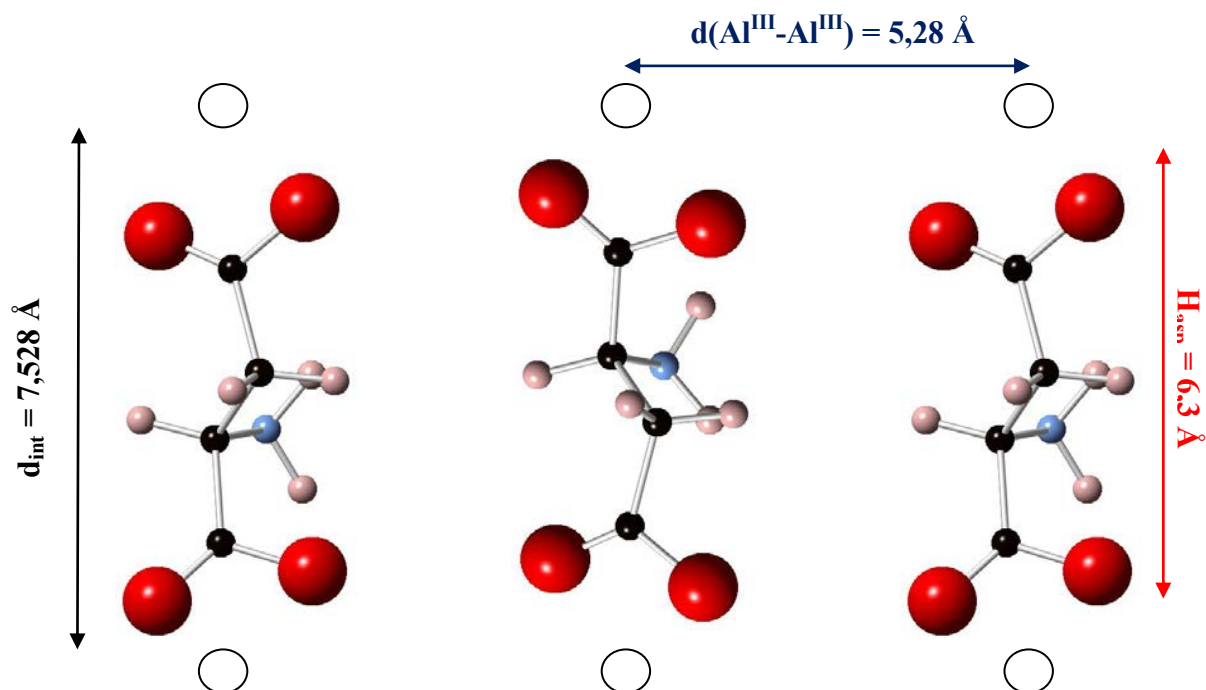


Figure V-6 : Schéma de la structuration du milieu interfoliaire pour une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ .

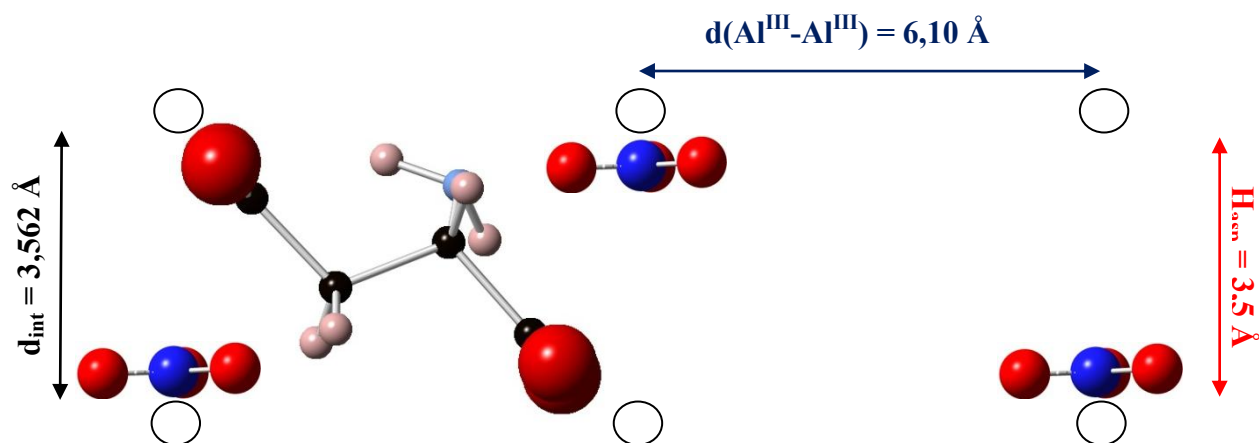


Figure V- 7 : Schéma de la structuration du milieu interfoliaire pour une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ .

## V.6. Polymérisation des acides aminés dans l'espace interfoliaire.

Nous n'exposerons ici que les résultats relatifs aux anions aspartate puisque les spectres Raman en température pour les phases contenant les anions glutamate n'ont pu être acquis à cause d'un important fond de fluorescence.

### V.6.1. Thermolyse des sels L-Asp

#### V.6.1.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique lors de la thermolyse du sel aspartate est présentée **Figure V-8**. La courbe dérivée permet de mieux apprécier les températures auxquelles les pertes de masses sont observées. Ainsi, nous constatons trois pertes de masse majeures à 140 °C, 230 °C et 260 °C. La première perte de masse s'accompagne uniquement de départ de molécules d'eau (un sel hydraté). La perte de masse à 230 °C conduit à la détection de H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. Cette température marque le début de dégradation de l'acide aminé. Enfin, la perte à 260 °C s'accompagne également de dégagement de CO<sub>2</sub>, indiquant un début de décomposition de l'acide aminé qui se poursuit jusqu'à 500 °C.

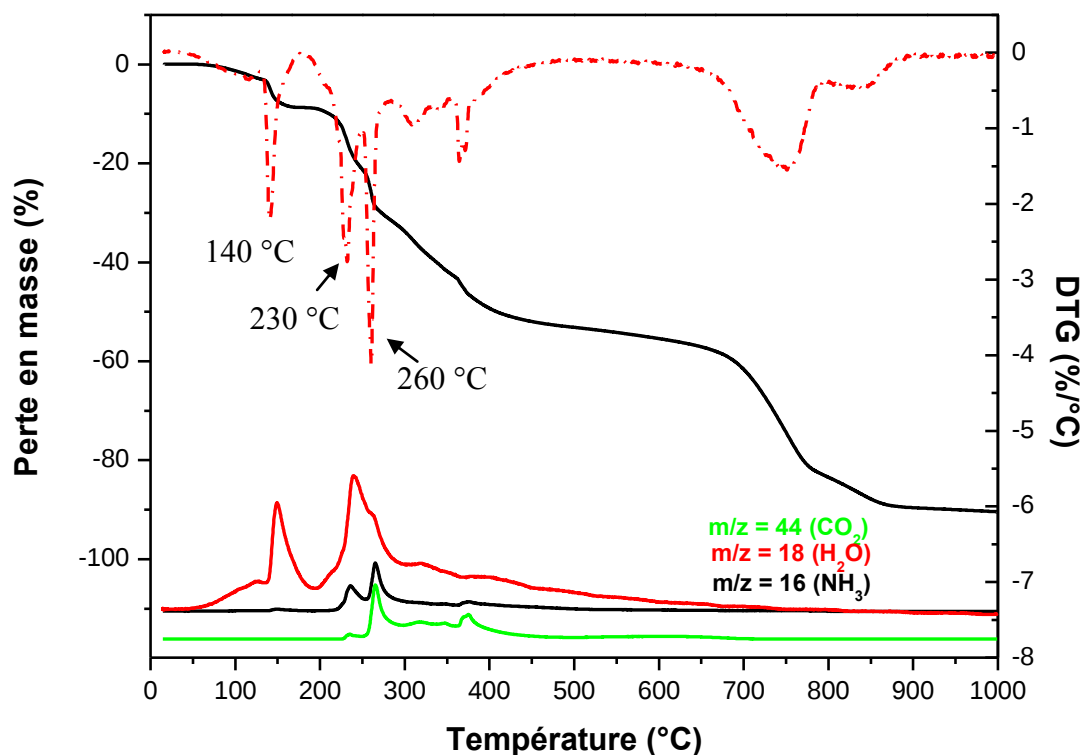


Figure V-8 : Courbe ATG, DTG de la thermolyse d'un sel aspartate.

#### V.6.1.2. Analyse vibrationnelle

Les spectres MIR lors de la thermolyse du sel aspartate sont présentés **Figure V-9**. Le spectre à 25 °C présente une large bande vers 3500 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à l'eau dans la sphère d'hydratation de l'acide aminé. Dans la région 1000-1500 cm<sup>-1</sup>, nous identifions les

élongations des groupements carboxylates, les déformations des groupements  $\text{CH}_2$  ainsi que les élongations C-N, C-C et C-O.

Jusque 200 °C, peu de changements spectraux sont observables à part la diminution de la bande vers 3500  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant le départ de molécules d'eau comme nous l'avons souligné par les analyses ATG. Cependant, à 250 °C, de nouvelles bandes apparaissent. Les bandes à 1770 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux élongations antisymétriques et symétriques C=O dans les liaisons imides (**Figure E-3** de l'**Annexe E**). L'absorption à 1180  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'élongation C-N-C dans les composés imides. La bande initialement à 1490  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la déformation de  $\text{NH}_3$ , disparaît complètement à 250 °C sous l'effet de la condensation des acides aminés.

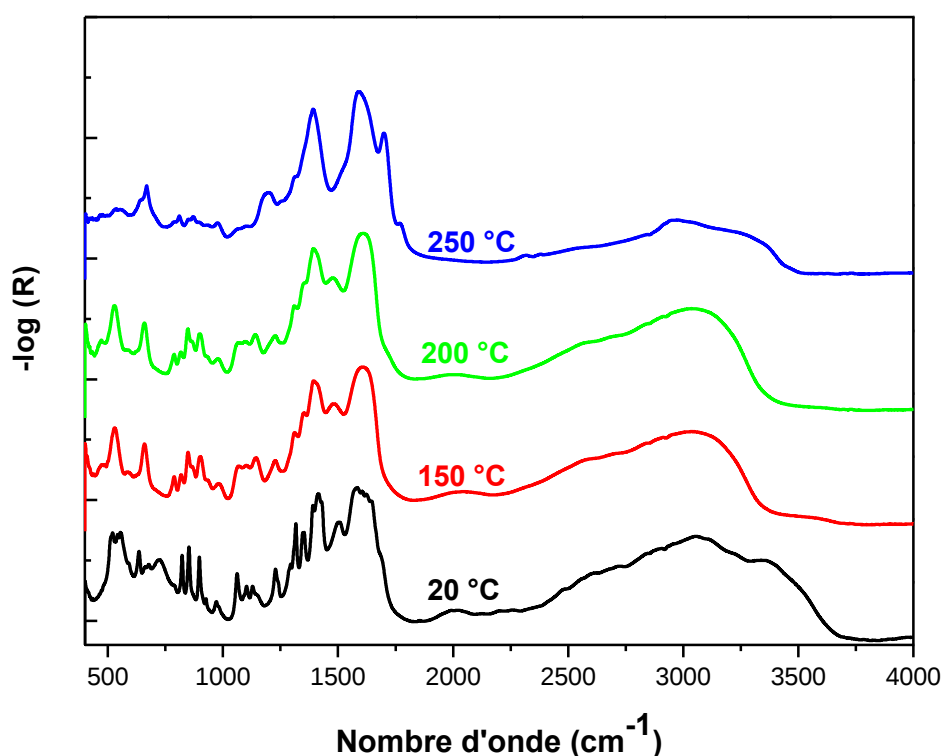


Figure V-9 : Spectres MIR du suivi de la thermolyse du sel aspartate

### V.6.1.3. Conclusion

Les analyses ATG et IR montrent d'importants changements de profil autour de 250 °C. La présence des bandes d'absorption des groupements imides sur le spectre IR, confortent les travaux effectués sur la thermolyse des acides aminés [33]. Généralement, la première étape de condensation des acides aminés conduit à la formation d'un dipeptide instable. De par son importante réactivité en raison de son activation par la température, il se transforme alors rapidement en produits de type succinimide [34].

## V.6.2. Thermolyse de la phase $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}_{\text{-Asp}}$

### V.6.2.1. Analyse thermogravimétrique

Le profil ATG de la phase  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}_{\text{-L-as}}$  est totalement différent de celui du sel aspartate seul (**Figure V-10**). On distingue trois pertes de masse majeures au cours de la montée en température. La première perte en masse intervient entre 50 °C et 180 °C et provient majoritairement de la perte de molécules d'eau physisorbées sur la surface des cristallites et des molécules d'eau interfoliaire. La seconde perte en masse intervient vers 250 °C et s'accompagne exclusivement de perte de molécules d'eau. Lors de la thermolyse du sel aspartate, nous avons noté que ces températures impliquaient une condensation des acides aminés, et correspondaient également à une perte en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ . Lorsque l'acide aminé est intercalé dans la matrice HDL, seulement des molécules d'eau sont évacuées, et cela devrait correspondre à une réaction de condensation de ces molécules. Enfin, la perte en masse la plus importante intervient vers 400 °C, et conduit à la détection de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . Par conséquent, les acides aminés sont dégradés.

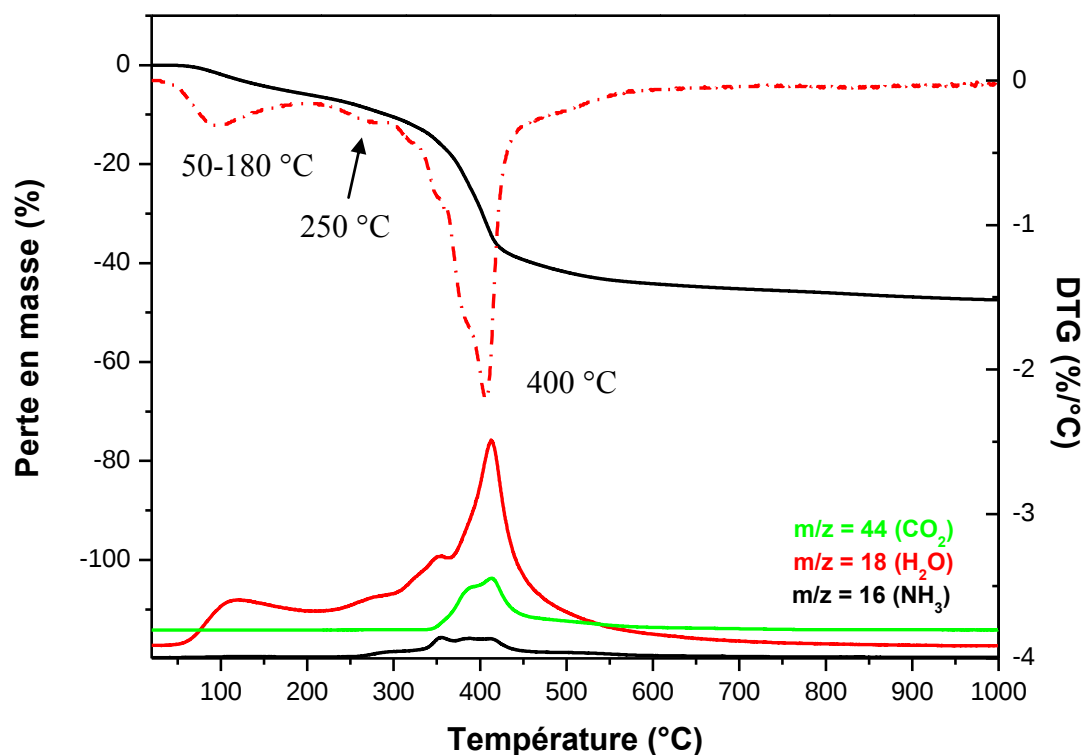


Figure V-10 : Analyses ATG-SM/DTG de la thermolyse de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}_{\text{-L-Asp}}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$

## V.6.2.2. Analyse DRX en température

Les diffractogrammes de la phase HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ \_L-asp en fonction de la température sont présentés **Figure V-11**. L'effondrement de la structure intervient vers 400 °C, comme le témoigne la disparition des raies de diffractions basales de la phase HDL, et l'apparition de raies supplémentaires que nous pouvons attribuer à  $\text{MgO}$ .

Jusque 100 °C, nous constatons un déplacement des raies basales vers les plus hauts angles indiquant une contraction de l'espace interfoliaire. Cette contraction est induite par la perte des molécules d'eau comme nous l'avons souligné lors des analyses ATG et la perte du réseau de liaisons hydrogène entre le feuillet et l'acide aminé. Au dessus de 100 °C, une importante réorganisation du matériau est constatée de par le changement de profil de raies dans la gamme  $30^\circ < 2\theta < 55^\circ$ . En revanche, l'espacement interfoliaire reste quasiment constant autour de 8.5 Å, correspondant à une distance interfeuillet de 4.2 Å, soit une diminution de 3.3 Å par rapport à la phase complètement hydratée. Cette contraction pourrait provenir de la perte des liaisons hydrogène entre le feuillet et l'anion interfoliaire conduisant à une réorientation de l'acide aminé intercalé. Remarquons que la distance interfoliaire est légèrement plus importante que celle observée dans les échantillons avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , pour lesquels, les anions se positionnaient parallèlement au feuillet. Les molécules sont alors probablement inclinées dans le milieu interfoliaire.

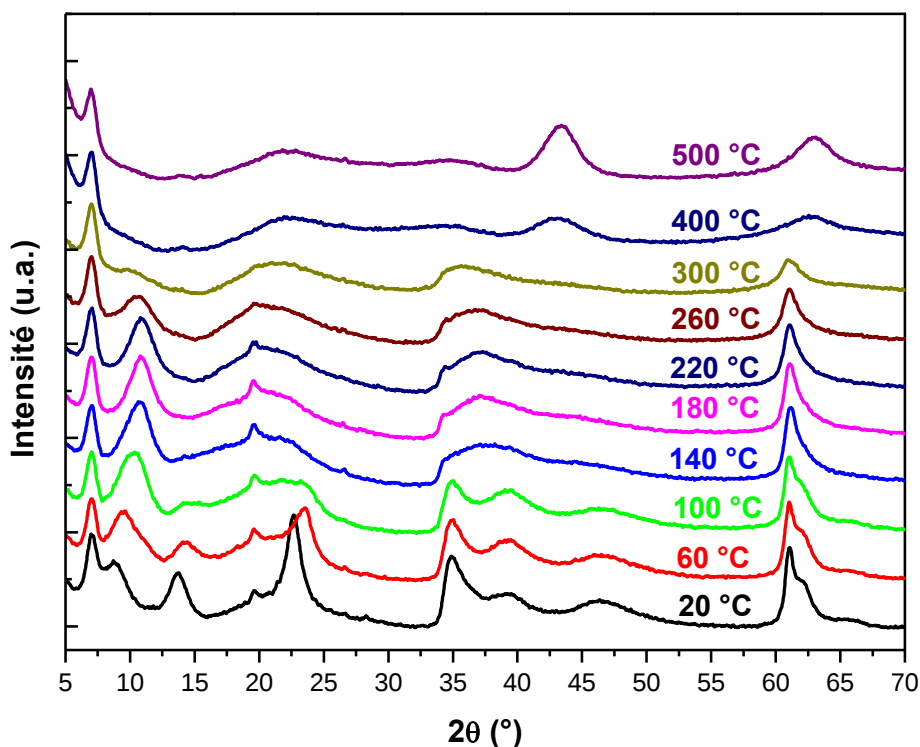


Figure V-11 : Suivi DRX en température de la thermolyse de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ \_L-Asp avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

### V.6.2.3. Analyse vibrationnelle

Afin de caractériser le produit issu de la thermolyse de l'acide aminé dans la phase HDL, une analyse vibrationnelle est menée. La nature du produit formé lors de la thermolyse des acides aminés intercalés dans les phases HDL est controversée. Yuan *et al.* ont reporté que le traitement thermique de ces phases conduisait à la formation de butenedioate, alors que Wilton *et al.* obtenaient du polysuccinimide qui, après traitement avec la soude, formait des poly( $\alpha,\beta$ -aspartate) conduisant à une importante augmentation de l'espace interfoliaire (15 Å)[19, 32]. Dans notre cas, une contraction est observée, écartant cette hypothèse. Notons que la formation du butenedioate est une transformation interne, alors que la formation du succinimide implique la réaction de deux acides aminés.

#### Analyse MIR

Lors de la montée en température à 150 °C, l'épaulement vers 3000  $\text{cm}^{-1}$  diminue en intensité et provient de la perte de liaisons hydrogène dans l'espace interfoliaire (**Figure V-12**). Les élongations symétriques et antisymétriques des groupements carboxylates se déplacent à plus basses et plus hautes fréquences, respectivement. Ainsi, de 25 °C à 150 °C, la différence en fréquence de ces deux modes évolue de 200  $\text{cm}^{-1}$  à 250  $\text{cm}^{-1}$ , témoignant de l'augmentation des interactions entre les groupements carboxylates et le feuillet. A partir de 200 °C, l'élongation antisymétrique se déplace à 1600  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement apparaît à 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Cet épaulement est davantage marqué à 250 °C. Alors que Yuan *et al.* observaient deux bandes supplémentaires à 1418  $\text{cm}^{-1}$  et 1719  $\text{cm}^{-1}$ , qu'ils ont attribué au butenedioate, nos spectres expérimentaux ne présentent qu'une seule bande supplémentaire à 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Cette fréquence peut correspondre aux vibrations de la fonction amide  $-\text{NH}-\text{CO}-$  [35]. Ce mode vibrationnel est dénommé « Amide I » et implique principalement l'élongation  $\text{C}=\text{O}$ . La fréquence de cette bande est relativement indépendante des interactions hydrogène, et est souvent observable à la même fréquence, quelle que soit la molécule. Il en est de même pour la vibration « Amide II », vers 1550  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à une combinaison en antiphase de la déformation NH et de l'élongation CN [36]. Une telle bande ne peut être observable dans nos spectres expérimentaux de par la forte absorption des groupements carboxylates. Enfin, la vibration « Amide III », observable dans la gamme 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à une combinaison en phase de la déformation NH et de l'élongation CN. Cette large gamme spectrale attribuée à cette vibration provient de sa forte sensibilité envers son environnement. Cependant, cette gamme spectrale correspond également à l'élongation symétrique des

groupements carboxylates, empêchant de la distinguer convenablement. Par conséquent, la spectroscopie Raman est davantage indiquée pour l'identification de ces fonctions amides.

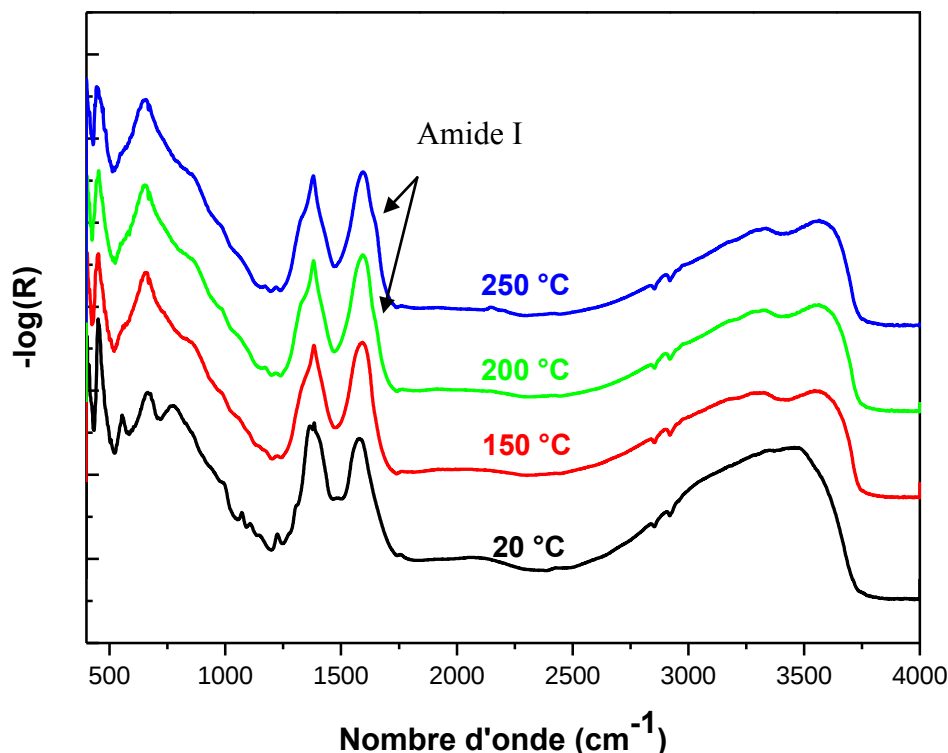


Figure V-12 : Suivi MIR en température de la thermolyse de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-L-Asp}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

### Analyse NIR

Les spectres NIR confortent également l'hypothèse de formation d'une liaison amide (**Figure V-13**). Dans la région  $4700\text{-}5100\text{ cm}^{-1}$ , nous observons une diminution et un élargissement de la bande à  $4920\text{ cm}^{-1}$ , concomitant avec l'augmentation d'une bande vers  $5000\text{ cm}^{-1}$ . La première bande peut être attribuée à un mode de combinaison de l'amine primaire  $\text{-NH}_2$  de l'acide aminé, et la seconde bande à une combinaison du mode d'élongation de l'amine secondaire  $\text{-NH-}$  et des bandes amides de la liaison peptidique ( $\nu_{\text{NH}} + \delta_{\text{amideIII}}$ ). Dans la région des harmoniques, une nouvelle bande apparaît également vers  $6550\text{ cm}^{-1}$ , provenant de l'amine secondaire nouvellement formée. Les modes harmoniques des élongations antisymétriques et symétriques des groupements  $\text{-CH}_2$  sont toujours présents à  $5705\text{ cm}^{-1}$  et  $5905\text{ cm}^{-1}$ , et leur intensité est invariante, excluant l'hypothèse de la formation de doubles liaisons  $\text{C=C}$ . Ainsi, l'interprétation du spectre NIR conforte l'hypothèse de formation d'une liaison peptidique.

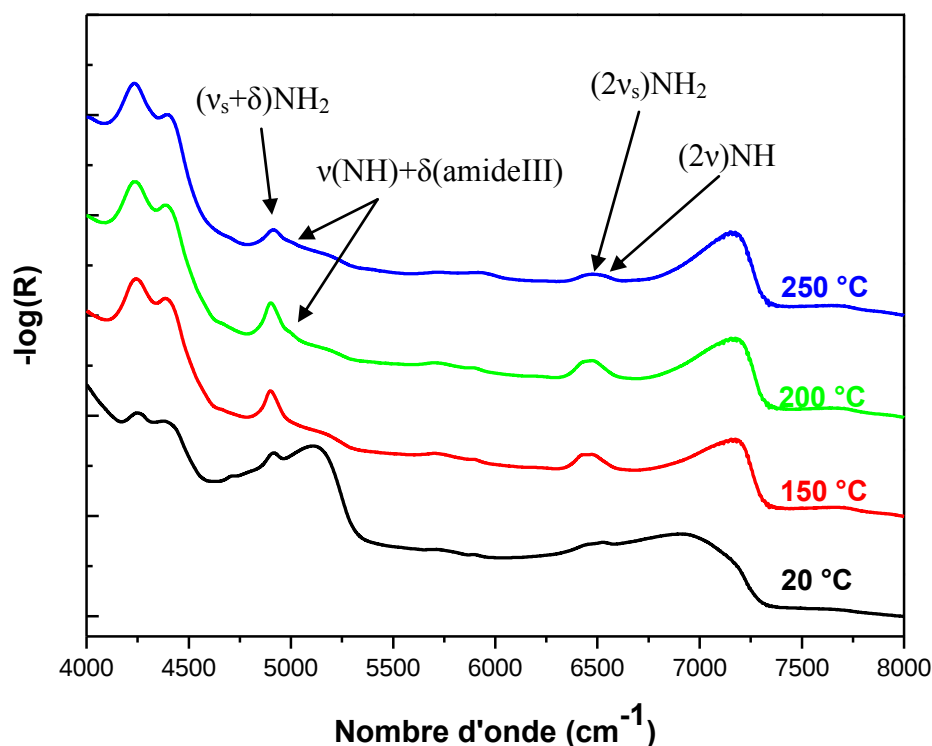


Figure V-13 : Suivi NIR en température de la thermolyse de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-L-Asp}$  avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$

### Analyse Raman

Les spectres Raman en fonction de la température sont présentés **Figure V-14**. La présence des bandes vibrationnelles propres au feuillet brucitique dans la région  $100\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  garantit la conservation de la structure HDL. Lorsque l'échantillon est chauffé à  $200\text{ °C}$ , deux nouvelles bandes apparaissent à  $1283\text{ cm}^{-1}$  et  $1653\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de ces bandes est tout à fait comparable aux vibrations Amide I et Amide III observées dans les peptides [37]. Ces bandes sont reportées à  $1249\text{ cm}^{-1}$  et  $1682\text{ cm}^{-1}$  pour un dipeptide de glycine [38] et à  $1345\text{ cm}^{-1}$  et  $1680\text{ cm}^{-1}$  pour un dipeptide d'alanine [39]. Afin de confirmer ces interprétations, les spectres de l'aspartate et du dipeptide correspondant ont été calculés (**Figure V-15**). Par comparaison, nous identifions les nouvelles bandes vibrationnelles. Ainsi, nous avons pointé les bandes à  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1283\text{ cm}^{-1}$ ,  $895\text{ cm}^{-1}$  et  $860\text{ cm}^{-1}$ . L'animation des modes de vibrations issus de la modélisation permet une description de ces modes nouveaux. Les deux premières vibrations correspondent effectivement aux modes Amide I et Amide III. L'activité Raman des modes Amide II est généralement très faible voire absente [36]. Les deux bandes à plus basses fréquences proviennent de l'apparition de nouveaux couplages du squelette induit par la présence de la liaison peptidique.

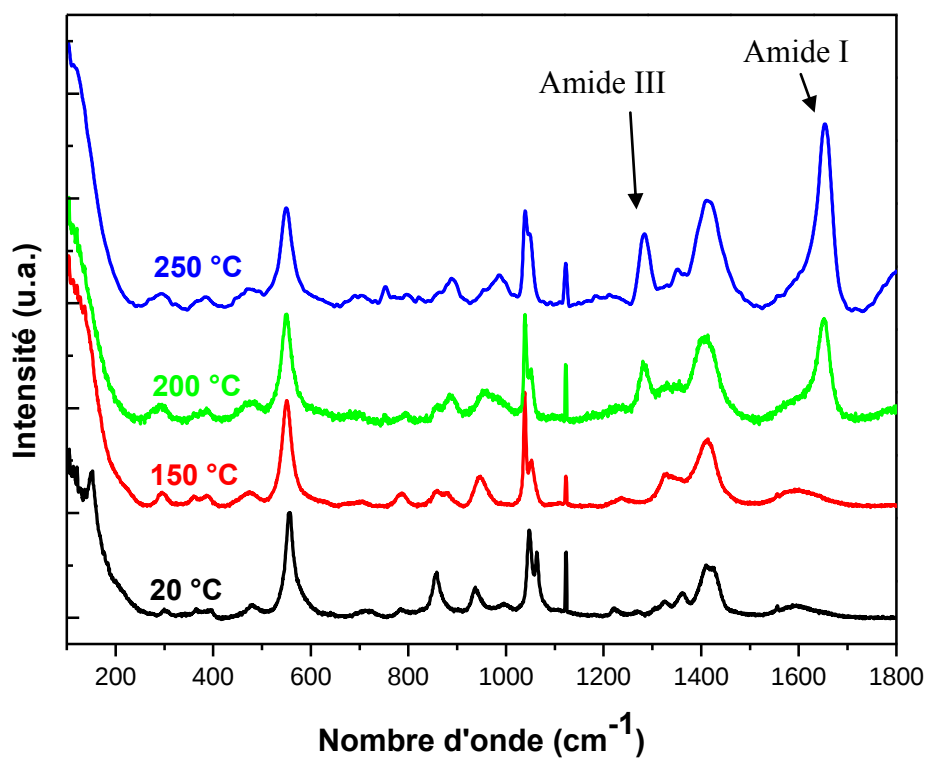


Figure V-14 : Suivi Raman en température de la thermolyse de  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-L-Asp}$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$

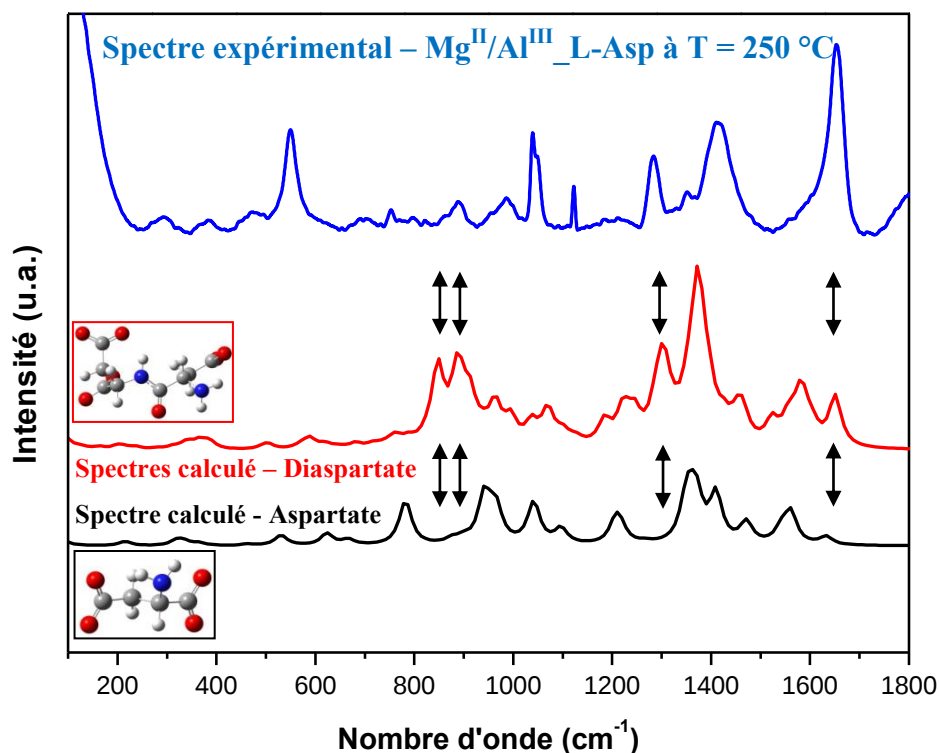
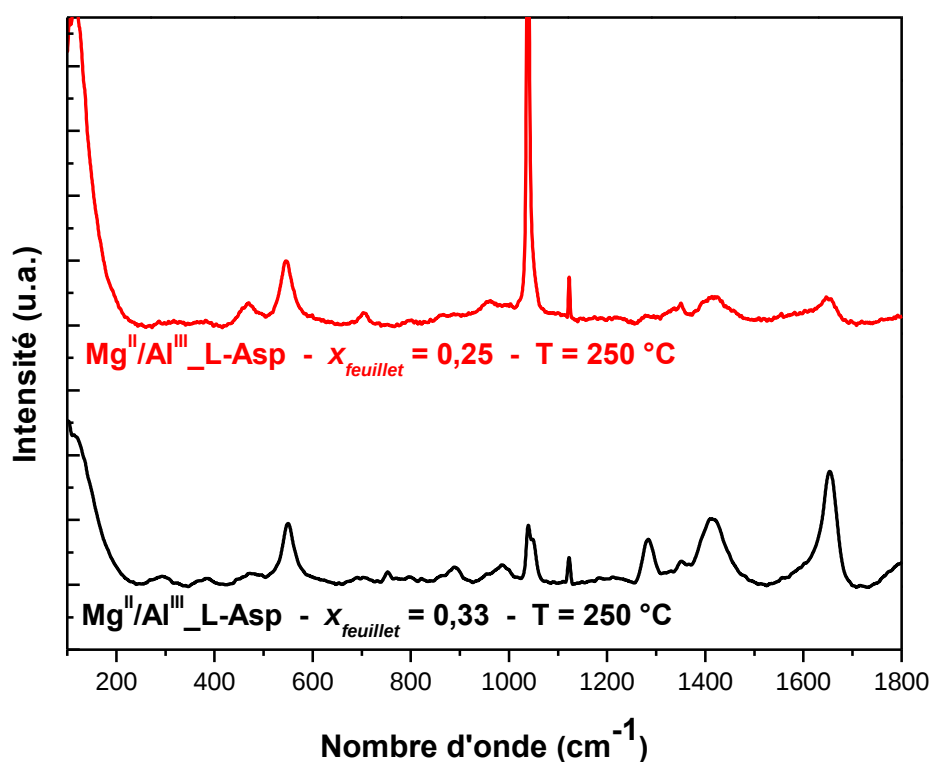


Figure V-15 : Spectres Raman calculé de l'aspartate et du dimère Aspartate-Aspartate et comparaison avec le spectre expérimental.

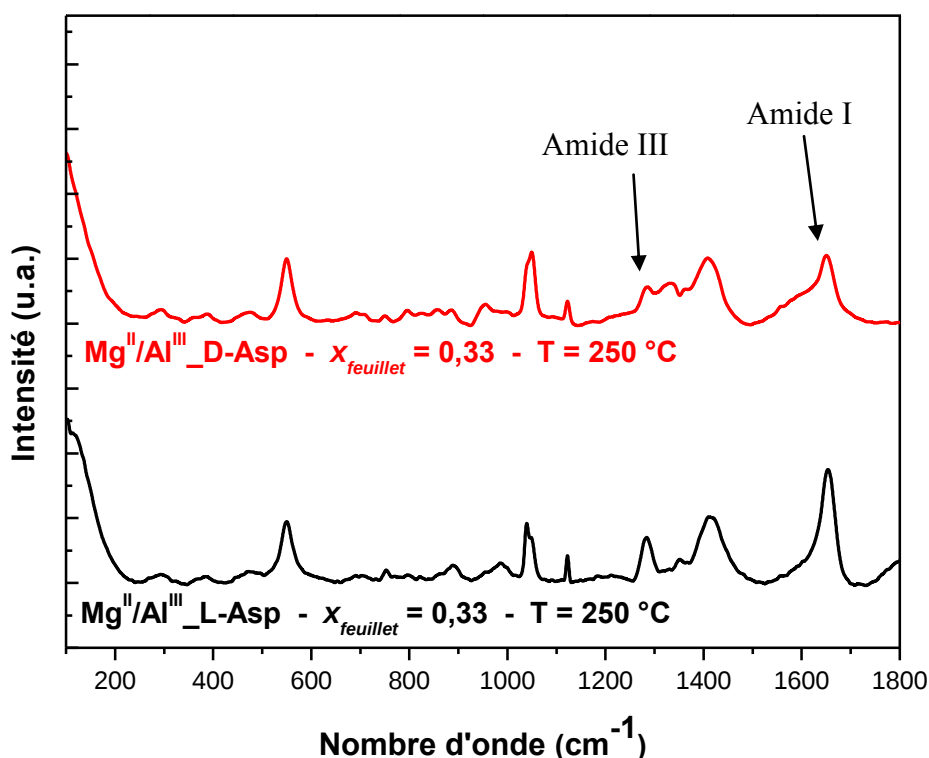
### V.6.3. Influence de la charge du feuillet

Les spectres Raman des phases HDL contenant les acides aminés sont présentés **Figure V-16** pour différentes charges de feuillet. Nous constatons que l'intensité des bandes Amide I et Amide III est bien moindre pour les échantillons à plus faibles charges de feuillet. Ce résultat implique qu'une certaine proximité des acides aminés dans l'espace interfeuillet est nécessaire pour effectuer la réaction de condensation. La formation du butenedioate n'est pas une réaction de condensation, mais davantage une réorganisation de la molécule et, par conséquent ne requiert pas une certaine proximité entre les acides aminés. La faible intensité des modes Amide I et Amide III pour  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  provient vraisemblablement de la plus importante présence de nitrate et de la plus faible quantité d'aspartate. Cependant, de par la présence des bandes amides, il semblerait que certaines zones du milieu interfoliaire seraient plus riches en acide aminé que d'autres.



### V.6.4. Influence de l'énantiomère

Naturellement, les peptides sont formés avec l'énantiomère L des acides aminés, bien que l'origine de ces distinctions soit encore inconnue. De ce fait, la question de l'énantiosélectivité est cruciale dans les hypothèses de l'origine de la vie. Nous nous sommes intéressés à la différence entre les deux énantiomères vis-à-vis de la réaction de condensation (**Figure V-17**). Rappelons que ces deux échantillons possèdent une organisation interfoliaire quasi-identique, et la même quantité de nitrate cointercalée. Cependant, nous constatons que l'intensité des bandes amides est deux fois plus faible dans le cas de l'énantiomère D que dans celui de l'énantiomère L. Ainsi, l'espace interfoliaire posséderait une certaine énantiosélectivité, qui pourrait provenir de l'empilement des feuillet les uns sur les autres.



**Figure V-17 :** Spectres Raman des phases HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}_{\text{L-Asp}}$  et  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}_{\text{D-Asp}}$  chauffées à 250 °C pour  $x_{\text{feuillet}} = 0.33$ .

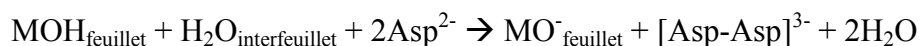
### V.6.5. Discussion sur le mécanisme de formation des peptides

Les analyses du solide révèlent sans ambiguïté la formation d'une liaison amide. Cependant, la formation d'une telle liaison nécessite la présence d'une fonction amine

protonée. Dans le milieu interfoliaire des phases HDL, nous avons montré que la fonction amine est déprotonée.

Remarquons que la condensation des acides aminés conduit à une diminution de charge dans l'espace interfoliaire. Par exemple, la charge nette de deux acides aminés est de -4 alors que celle du dipeptide correspondant est de -3. Partant de ces constats, deux hypothèses sont proposées :

- La réaction de condensation requiert une activation de la fonction amine. L'élévation de la température détruit le réseau de liaisons hydrogène et par conséquent, les groupements hydroxyles du feuillet pourraient être davantage réactifs. Ainsi, nous pouvons proposer une protonation de la fonction amine, capturant l'hydrogène d'un groupement hydroxyle du feuillet. Ensuite, cette activation de la fonction amine permet la formation de la liaison peptidique. La déprotonation du groupement hydroxyle induit également la présence d'une charge négative additionnelle dans le feuillet. Par conséquent, la perte d'une charge négative dans le milieu interfoliaire est compensée par la perte d'une charge positive dans le feuillet.



- Sur un schéma similaire, la protonation du groupement amine provient de l'eau du milieu interfoliaire. Ainsi, la formation de la fonction amide s'accompagne de la formation d'ion hydroxyle. Auquel cas, la quantité de charge du milieu interfoliaire et du feuillet reste constante.



### V.7. Conclusions

Les phases HDL contenant des acides aminés sont obtenues par une méthode de coprécipitation à pH constant. Les analyses élémentaires, ainsi que les analyses du solide, montrent que l'anion désiré est présent dans le milieu interfoliaire, avec une quantité non négligeable de nitrate. Cette pollution est d'autant plus importante que la charge du feuillet est plus faible. Les analyses vibrationnelles ont également montré que les deux fonctions

carboxylates et la fonction amine des acides aminés sont déprotonées dans l'espace interfoliaire, et présentent une charge doublement négative. La structuration de l'anion dans l'interfoliaire est dépendante de la quantité de charge dans le feuillet. Ainsi, pour une charge  $x_{\text{feuillet}} = 0,33$ , les anions se positionnent verticalement, induisant un plus grand espacement interfoliaire, alors que lorsque  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$ , les anions sont orientés horizontalement. Le traitement thermique de ces phases HDL est différent de celui du sel d'acide aminé. En effet, alors que dans ce dernier cas un composé de type succinimide est formée, la présence d'aspartate intercalé conduit à la présence de fonction amide. La distance interfoliaire n'évoluant pas lors de l'apparition de ces fonctions, la formation de peptides a été envisagée puis confirmée par le calcul des spectres vibrationnels. Comme attendu, la quantité de liaisons peptidiques formées dépend à la fois de la quantité d'anions interfoliaires, et également de la proximité entre ces anions. Plus étonnant, nous avons mis en évidence une énantioselectivité de l'espace interfoliaire puisque les acides aminés L sont plus aisément convertis en peptides que les acides aminés D.

### V.8. Références bibliographiques

1. Ferris, J.P., C.-H. Huang, and W.J. Hagan, *Montmorillonite: A multifunctional mineral catalyst for the prebiological formation of phosphate esters*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1988. **18**(1): p. 121-133.
2. Holm, N.G., G. Ertem, and J.P. Ferris, *The binding and reactions of nucleotides and polynucleotides on iron oxide hydroxide polymorphs*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1993. **23**(3): p. 195-215.
3. Orgel, L.E., *Polymerization on the Rocks: Theoretical Introduction*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1998. **28**(3): p. 227-234.
4. Bernal, J.D., *The Physical Basis of Life*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1949. **62**(11): p. 752.
5. Lahav, N., *Minerals and the Origin of Life - Hypotheses and Experiments in Heterogeneous Chemistry*. Heterogeneous Chemistry Reviews, 1994. **1**(2): p. 159-179.
6. Hazen, R.M., *Mineral surfaces and the prebiotic selection and organization of biomolecules* American Mineralogist, 2006. **91**: p. 1715-1729.
7. Ferris, J.P., et al., *Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces*. Nature, 1996. **381**(6577): p. 59-61.
8. Ertem, G. and J.P. Ferris, *Synthesis of RNA oligomers on heterogeneous templates*. Nature, 1996. **379**(6562): p. 238-40.
9. Ferris, J.P. and G. Ertem, *Montmorillonite catalysis of RNA oligomer formation in aqueous solution. A model for the prebiotic formation of RNA*. J Am Chem Soc, 1993. **115**(26): p. 12270-5.
10. Ferris, J.P. and G. Ertem, *Oligomerization of ribonucleotides on montmorillonite: reaction of the 5'-phosphorimidazolide of adenosine*. Science, 1992. **257**(5075): p. 1387-9.

11. Lambert, J.-F., *Adsorption and Polymerization of Amino Acids on Mineral Surfaces: A Review*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 2008. **38**(3): p. 211-242.
12. Shock, E.L., *Stability of peptides in high-temperature aqueous solutions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992. **56**(9): p. 3481-3491.
13. Lahav, N., D. White, and S. Chang, *Peptide formation in the prebiotic era: thermal condensation of glycine in fluctuating clay environments*. Science, 1978. **201**(4350): p. 67-69.
14. Bujdák, J. and B.M. Rode, *The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **144**(1): p. 129-136.
15. Le Son, H., et al., *Salt-induced peptide formation from amino acids in the presence of clays and related catalysts*. Inorganica Chimica Acta, 1998. **272**(1-2): p. 89-94.
16. Bujdák, J. and B.M. Rode, *Silica, Alumina, and Clay-Catalyzed Alanine Peptide Bond Formation*. Journal of Molecular Evolution, 1997. **45**(5): p. 457-466.
17. Hibino, T., *Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5482-5488.
18. Aisawa, S., et al., *Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **162**(1): p. 52-62.
19. Whilton, N.T., P.J. Vickers, and S. Mann, *Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(8): p. 1623-1629.
20. Reinholdt, M.X., P.K. Babu, and R.J. Kirkpatrick, *Preferential Adsorption of Lower-Charge Glutamate Ions on Layered Double Hydroxides: An NMR Investigation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(9): p. 3378-3381.
21. Saetia, S., et al., *Evaporation cycle experiments — A simulation of salt-induced peptide synthesis under possible prebiotic conditions*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1993. **23**(3): p. 167-176.
22. Schwendinger, M.G. and B.M. Rode, *Investigations on the mechanism of the salt-induced peptide formation*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1992. **22**(6): p. 349-359.
23. James Cleaves Ii, H., et al., *Mineral-organic interfacial processes: potential roles in the origins of life*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(16): p. 5502-5525.
24. Danger, G., R. Plasson, and R. Pascal, *Pathways for the formation and evolution of peptides in prebiotic environments*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(16): p. 5416-5429.
25. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09, Revision B.01*. 2009: Wallingford CT.
26. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
27. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
28. Krishnan, R., et al., *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. The Journal of Chemical Physics, 1980. **72**(1): p. 650-654.
29. Tomasi, J., B. Mennucci, and R. Cammi, *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chemical Reviews, 2005. **105**(8): p. 2999-3094.
30. Wolpert, M. and P. Hellwig, *Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm<sup>-1</sup>*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006. **64**(4): p. 987-1001.

31. Sinsheimer, J.E. and A.M. Keuhnelian, *Hydrogen bond studies of the near infrared combination bands of the Butylamines*. Analytical chemistry, 1974. **45**(1): p. 89-93.
32. Yuan, Q., et al., *Preparation and Investigation of Thermolysis of l-Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(33): p. 12381-12387.
33. S.C, M., *Chapter 18 Pyrolysis of Amino Acids and Small Peptides*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, C.M. Serban, Editor. 2010, Elsevier. p. 527-578.
34. Sharma, R.K., et al., *On the role of peptides i the pyrolysis of aminoacids*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **72**: p. 153-163.
35. Besley, N.A., *Ab initio modeling of amide vibrational bands in solution*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**: p. 10794-10800.
36. Barth, A. and C. Zscherp, *What vibrations tell us about proteins*. Quaterly Reviews of Biophysics, 2002. **35**: p. 369-430.
37. Kausar, N., et al., *Vibrational spectroscopy and DFT calculations of the di-amino acid peptide L-aspartyl-L-glutamic acid in the zwitterionic state*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**: p. 6389-6400.
38. Lagant, P., et al., *Raman spectra and normal vibrations of dipeptides. I. Glycylglycine*. Biopolymers, 1983. **22**(5): p. 1267-1283.
39. Diem, M., O. Lee, and G.M. Roberts, *Vibrational studies, normal-coordinate analysis, and infrared VCD of alanylalanine in the amide III spectral region*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(2): p. 548-554.



---

# Conclusions Générales et Perspectives



## Conclusions Générales et Perspectives

---

Ce mémoire a été dédié à l'étude des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en vue d'apporter de nouveaux éléments de réponse dans un domaine où la compréhension actuelle est encore incomplète. Ainsi, nos travaux ont reposé sur une importante quantité de phases HDL, dont la nature cationique, la charge du feuillet ou encore la nature de l'anion interfoliaire représentaient des paramètres variables. Cette étude systématique permet de corréler les paramètres structuraux de ces matériaux en fonction de leur composition.

Dans le second chapitre de ce manuscrit, nous avons montré que l'hydrolyse de cations divalents et trivalents s'accompagne de la formation de la phase HDL. La précipitation de ces cations intervient de manière séquentielle : les cations trivalents précipitent en premier, ce qui conduit à la formation d'un oxyhydroxyde ferrique. Si des sels chlorurés sont utilisés, cette phase ferrique est l'akaganéite, et ne dépend pas de la nature des cations divalents en solution. La formation de la phase HDL intervient dès le début de précipitation des cations divalents. La précipitation d'un sel de nickel conduit à la formation d'un hydroxyde de forme  $\alpha$ , possédant une charge lamellaire et des anions intercalés à l'instar des HDL. Ces hydroxydes de nickel sont alors le point de départ de la formation de la phase HDL. Quelles que soient les proportions de sels de cations divalents ou trivalents en solution, la phase HDL ainsi formée se caractérise par une fraction molaire de cations trivalents incorporés unique, que nous avons estimée, grâce à la spectroscopie Raman, à  $x_{\text{feuillet}} = 0,10$ . Ainsi, les analyses de fin de titration présentent systématiquement un mélange de phases <HDL - akaganéite>, dont les proportions des différentes phases dépendent de la proportion des cations en solution. Dans le cas de la précipitation des cations  $\text{Mg}^{2+}$ , une phase brucitique  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est obtenue. Lors de l'hydrolyse des cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , nous avons observé que la formation de la phase HDL s'accompagne également de la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Par conséquent, un mélange de trois phases est observé. La fraction molaire de fer incorporé dans la phase HDL est estimée à  $x_{\text{feuillet}} = 0,20$ . L'interprétation des courbes de titration est facilitée par la construction d'un diagramme bilan-matière. Un tel diagramme permet de quantifier les espèces présentes en fin de titration, et peut être confronté avec les analyses du solide. Alors que ce diagramme prévoit, pour les deux couples de cations  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , un mélange de deux phases  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$  et  $\text{FeO}(\text{OH})$ , une phase HDL est systématiquement présente. Ceci implique que la formation de la phase lamellaire apparaît comme une solution solide entre ces deux phases. Un mécanisme de formation de la phase HDL a pu ainsi être proposé.

Fort de ce constat, nous nous sommes intéressés à l'influence de la méthode de synthèse sur la structuration du matériau. Trois méthodes de synthèse par coprécipitation ont

## Conclusions Générales et Perspectives

---

été choisies (« DL », « CD » et « pHstat »). Ces méthodes se distinguent par la vitesse et la méthode d'ajout des réactifs (à pH constant ou variable). Nous avons montré que le choix de la méthode de synthèse influence les propriétés structurales et texturales de la phase HDL. Ainsi, le choix de la méthode de synthèse doit s'effectuer en fonction de l'utilisation future de ces matériaux. La méthode « CD » est intéressante car elle peut s'effectuer à une échelle plus importante que celle du laboratoire, et garantit des phases pures. La présence de défauts d'empilement associée à de faibles tailles de particules sont probablement les paramètres clés pour leur utilisation en catalyse. Au contraire, une étude structurale requiert l'obtention de matériau contenant peu de défauts d'empilement, car ceux-ci peuvent affecter l'organisation du domaine interfeuille. Ainsi, la méthode « pHstat » est la plus indiquée, puisqu'elle est applicable quels que soient les cations impliqués dans le feuillet. Nous avons également démontré que la possibilité de faire varier la charge du feuillet ne dépend que de la nature du cation divalent : les HDL contenant des cations  $\text{Ni}^{\text{II}}$  peuvent être obtenus sur une large gamme de composition alors que ceux contenant les cations  $\text{Co}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sont très limités. Deux modèles structuraux ont été élaborés pour comprendre cette dépendance. Le premier modèle s'intéresse uniquement aux interactions électrostatiques entre les charges du feuillet et les charges de l'interfeuille. En variant la quantité de charge, nous avons montré que le système le plus stable correspond à  $x_{\text{feuille}} = 0,15$ . Cette valeur est inférieure à celle obtenue dans les minéraux naturels ( $x_{\text{feuille}} = 0,25$ ). Les propriétés électroniques ou géométriques des cations doivent être prises en compte. Dans le second modèle, nous avons considéré la charge et le rayon des cations. Les résultats montrent alors que plus la différence de pouvoir polarisant entre le cation divalent et trivalent est faible, plus la flexibilité de composition de la phase HDL est grande. Nous avons alors suggéré que la distorsion des octaèdres, fonction de la densité de charge des cations, serait responsable des limites de flexibilité.

Après l'étude plus focalisée sur le feuillet, nous nous sommes intéressés aux propriétés de l'interfeuille, pour différentes compositions et charges du feuillet et pour différents anions interfoliaire. Ces anions ont été choisis en fonction de leur symétrie et de leur charge. Tous les échantillons sont obtenus par une méthode d'échange anionique, dont nous avons montré l'efficacité pour une série de cations, de charges et d'anions. L'ordre d'affinité de ces anions a pu être établi par une analyse vibrationnelle des modes de réseaux. Ainsi, nous avons souligné que la stabilité des phases HDL dépend d'une part de la force du réseau de liaisons hydrogène (qui dépend également de la nature cationique du feuillet) et d'autre part de la force coulombienne entre le feuillet chargé et l'anion interfoliaire (indépendant de la nature cationique du feuillet). La variation de la charge du feuillet implique une importante

## Conclusions Générales et Perspectives

---

réorganisation du domaine interfeuillet. La nature de cette réorganisation est principalement dépendante de la symétrie et de la densité de charge de l'anion. Nous avons alors étudié comment évolue la structuration du matériau et la symétrie de l'anion pour différentes charges du feuillet. L'état de l'eau dans le milieu interfoliaire est sondé par spectroscopie proche infrarouge. L'eau joue un rôle structural important dans ces phases. La déshydratation des HDL conduit à d'importantes réorganisations du milieu interfoliaire, avec des répercussions sur l'organisation tridimensionnelle du matériau. Le rôle structurant des molécules d'eau dépend principalement de l'orientation de l'anion dans le milieu interfoliaire, ainsi que de la capacité de celui-ci à accepter des liaisons hydrogènes. Toute cette étude révèle que les spectroscopies vibrationnelles sont particulièrement pertinentes pour sonder l'ordre cationique, la structuration de l'interfeuillet, et les interactions entre les espèces interfoliaires et le feuillet.

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'est ouvert au domaine des hybrides organo-minéraux. Nous avons montré qu'il est possible d'intercaler des acides aminés, dont leur orientation est directement dépendante de la charge du feuillet. La thermolyse de ces phases HDL conduit à la formation de peptide, uniquement lorsque les acides aminés sont orientés perpendiculairement au feuillet. Il a également été observé que le milieu interfeuillet induirait une énantioselectivité puisque les acides aminés L étaient plus efficacement convertis en peptides que leurs homologues D. Ainsi, nous pouvons envisager que ces matériaux lamellaires pourraient être impliqués dans l'origine de la vie sur Terre.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses :

- Les mécanismes de formation sont fondés sur de nombreuses hypothèses puisque nous n'avons qu'un aperçu général de la formation des HDL. Ainsi, l'utilisation de techniques locales telles que l'EXAFS permettent d'appréhender plus finement la chimie à l'interface solide/solution.
- Les analyses vibrationnelles sont délicates, puisque les notions d'ordre cationique, et de distribution des charges sont très importantes et difficilement appréhendable expérimentalement. Ainsi, une compréhension structurale détaillée de la chimie des HDL ne peut s'effectuer sans une analyse approfondie des spectres de vibration. Dans ce sens, la simulation quantique des spectres vibrationnels en fonction de la distribution des charges, ou encore de la nature des cations du feuillet, facilitera les interprétations de nos spectres expérimentaux.

## Conclusions Générales et Perspectives

---

- La dynamique du milieu interfoliaire est particulièrement importante pour de nombreuses propriétés. Par conséquent, l'étude de l'hydratation des phases HDL pour différents cations, différents anions, ou différentes charges est nécessaire. Ainsi, le couplage des spectroscopies vibrationnelles et de la diffraction des rayons X en humidité contrôlée s'avère particulièrement intéressant. De même, la structuration de l'anion et la dynamique de l'eau interfoliaire peuvent être sondées par RMN, afin de corréler toutes les informations spectroscopiques recueillies. L'utilisation de la sonde D<sub>2</sub>O permettrait également de découpler les modes de vibrations OH du feuillet et de l'eau.
- La réactivité de ces matériaux n'est pas reportée dans ce manuscrit. Le choix des cations métalliques du feuillet peut conférer de nouvelles propriétés telles que des propriétés d'oxydoréduction. Ainsi, des travaux préliminaires ont montré leur potentiel dans la dégradation de polluants par des voies d'oxydation avancées de type Fenton. De même, la possibilité de faire varier la charge du feuillet peut également avoir des applications dans les batteries. Par conséquent, des études électrochimiques de ces matériaux s'avéreraient intéressantes.
- L'éventualité que les phases HDL pourraient être des acteurs de l'origine de la vie sur Terre devrait être davantage explorée. Notamment, il serait intéressant d'estimer la taille des peptides formés. Le rôle catalytique des phases HDL n'a pas été démontré dans ce manuscrit. Par exemple, par analogie avec la méthode SIPF, l'incorporation de cuivre dans le feuillet pourrait promouvoir la formation de la liaison peptidique.

---

# Annexes



# Annexe A :

## Produits utilisés et techniques de caractérisation

---

### A.1. Produits utilisés

| Produit                               | Pureté  | Fournisseur   |
|---------------------------------------|---------|---------------|
| NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O | 99,3%   | Alfa Aesar    |
| MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O | 99-102% | Sigma-Aldrich |
| CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O | 99-102% | Sigma-Aldrich |
| AlCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O | ≥99%    | Sigma-Aldrich |
| FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O | ≥99%    | Sigma-Aldrich |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>       | 99,5%   | Sigma-Aldrich |

### A.2. Techniques de caractérisation

#### *A.2.1. Diffraction des Rayons X*

Les diffractogrammes ont été enregistrés au laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM<sup>2</sup>) (Institut Jean-Barriol – Université de Lorraine) avec un diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD en géométrie de type Bragg-Bentano en utilisant la radiation K $\alpha$  du Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Les poudres séchées et finement broyées sont introduites sur un porte échantillon tournant afin d'améliorer la représentation statistique de l'échantillon. La plage angulaire  $2\theta$  s'étend typiquement de  $5^\circ$  à  $70^\circ$  avec une vitesse constante de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### *A.2.2. Spectroscopie Infrarouge*

Le spectromètre infrarouge utilisé dans ce mémoire est un Thermo Nicolet 8700 FTIR à transformée de Fourier, purgé sous flux d'azote. Les accessoires utilisés permettent de travailler sous vide, sous atmosphère inerte, ou sous vapeur d'eau.

#### **A.2.2.1. Infrarouge lointain**

Les spectres dans la gamme  $30\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ont été enregistrés en transmission, avec un détecteur DTGS-PE, une source Globar et une séparatrice « Solid Substrate ». La résolution spectrale est fixée à  $4\text{ cm}^{-1}$ , et 100 scans sont accumulés pour chaque échantillon. Les échantillons sont préparés en déposant  $170\text{ }\mu\text{L}$  d'une suspension à  $4\text{ g/L}$  (préparée avec de l'eau préalablement bouillie et dégazée pour éviter les échanges anioniques dans le cas des anions autres que  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur une pastille de Polyéthylène (PE) de  $13\text{ mm}$  de diamètre. L'échantillon de référence est une pastille de PE.

#### **A.2.2.2. Infrarouge moyen**

Les spectres dans la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ont été enregistrés en transmission ou en réflexion diffuse. Un détecteur pyroélectrique de type DTGS-KBr (Sulfate de triglycine deutérée) et un détecteur photoconducteur de type MCT (Tellure de Mercure-Cadmium), une source Globar et une séparatrice KBr équipent le spectromètre.

Pour les analyses en transmission, les échantillons sont dilués à  $1\%$  en masse dans une matrice KBr. Une prise de  $100\text{ mg}$  est pastillée avec une pression de  $5\text{ tons/ram}$ . Pour les analyses en réflexion diffuse, l'échantillon est dilué à  $2,5\%$  dans une matrice KBr. L'accessoire de réflexion diffuse est la « Praying Mantis »<sup>TM</sup> de Harrick Scientific associée à une cellule environnementale permettant de travailler sous vide, et montée avec des fenêtres KBr. Il a également été vérifié que la pression n'induit pas de changements structuraux en comparant les spectres de transmission et de réflexion diffuse. Les solutions sont étudiées avec un accessoire ATR, comprenant 9 réflexions sur le cristal.

Pour les échantillons solides, la référence est soit une pastille de KBr de  $100\text{ mg}$ , dans le cas de la transmission, soit la poudre KBr pour les analyses en réflexion diffuse. Pour les analyses ATR, une goutte d'eau est utilisée. Généralement, les spectres sont obtenus en moyennant 100 spectres avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### **A.2.2.3. Proche infrarouge**

Les spectres dans la gamme  $4000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$  sont exclusivement obtenus en réflexion diffuse. Un détecteur MCT, une séparatrice  $\text{CaF}_2$ , et une source Mercure-Halogène sont utilisés. La cellule environnementale équipant la « Praying Mantis » est alors montée avec des

fenêtres  $\text{CaF}_2$ . Les échantillons sont analysés sans dilution. L'échantillon de référence est KBr. La résolution est fixée à  $4\text{ cm}^{-1}$  et 100 spectres sont moyennés.

### ***A.2.3.Spectroscopie Raman***

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés avec un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal. Le détecteur est une caméra CCD (Charge-Coupled Device refroidie à l'azote liquide). L'excitation est produite par un laser Argon (Spectra Physics) à 514,53 nm, délivrant une puissance en sortie de tube de 200 mW. Afin d'éviter l'échauffement de l'échantillon, et d'éventuelles transformations de phases, des densités optiques sont ajoutées en fonction du matériau étudié. Le faisceau irradie la surface de l'échantillon avec un diamètre de quelques microns, et une puissance de 0,1 à quelques mW selon l'échantillon. Le signal Raman est collecté en rétrodiffusion à travers un objectif X50 ou X80 et dispersé par un réseau à 1800 traits/mm. La longueur d'onde de l'excitatrice est éliminée en passage direct par un filtre Edge. La fente d'entrée du spectromètre est réglée à  $100\mu\text{m}$ .

Les analyses par microscopie confocale sont effectuées en écrasant la poudre sur une lame de verre, ou par dépôt séché.

### ***A.2.4.Microscopie Electronique à transmission***

Les analyses par microscopie électronique à transmission ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Electronique (SCMEM) de l'université de Lorraine. Un microscope électronique à transmission Philips CM20 (200kV) équipé d'un canon LaB6, fonctionnant sous un vide de  $10^{-6}$  mbar a été utilisé. Cet appareil est également équipé d'un détecteur de rayon X. Ainsi, le bombardement électronique couplé à une analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX, EDS ou EDXQ pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry) permet de recueillir à la fois des informations texturales et morphologiques mais également une analyse élémentaire de surface. Une goutte du matériau en suspension est déposée sur une grille en cuivre, puis introduit dans le microscope.

### ***A.2.5. Chromatographie ionique***

La concentration en chlorure est mesurée par chromatographie ionique (Dionex 200), avec une colonne IonPack AS-14- Dionex et couplé à un détecteur conductimétrique. La phase mobile est un mélange de 3.5 mmol/L de carbonate de sodium et 10 mmol/L d'hydrogencarbonate de sodium, avec un débit de 1.2 mL/min. Le volume d'injection est de 20  $\mu$ L.

### ***A.2.6. Adsorption/Desorption de vapeur d'eau***

Les mesures d'adsorption/désorption de vapeur d'eau ont été obtenues avec un appareil Belsorp (Bel Japan Inc.). Avant chaque analyse, les échantillons sont préalablement dégazés sous un vide de  $10^{-5}$  mbar à 100 °C pendant 900 min. La masse de l'échantillon après le prétraitement est considérée comme la masse de référence pour les calculs de la quantité d'eau adsorbée par gramme d'échantillon. Les isothermes sont enregistrées à 25°C, dans la gamme  $0 \leq P/P_0 \leq 0,95$ . Les équilibres sont considérés comme atteints lorsque l'écart de pression lors de la mesure de  $P/P_0$  est inférieur à 0,3 % pendant 300 s.

### ***A.2.7. Analyse thermogravimétrique***

Les mesures de la variation de masse en fonction de la température ont été réalisées au laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Institut Jean-Lamour – Université de Lorraine). Les thermogravures sont enregistrées sur un appareil SETARAT, sous Hélium (20 mL/min), avec une vitesse de montée de 5 °C/min sur la gamme 20-1000 °C. Une dizaine de milligrammes d'échantillons est placée dans un creuset en alumine alors qu'un second creuset vide est utilisé comme référence thermique. Pour une meilleure lisibilité des pertes de masse et des températures pour les différents processus, les courbes ATG sont dérivées (DTG).

## Annexe B

# Complément : Hydrolyse des cations

---

### B.1. Protocole expérimental de titration

Afin d'éviter une pollution par les anions carbonate, l'eau utilisée dans les expériences est préalablement dégazée, sous flux d'azote. Toutes les titrations ont été effectuées sous courant continu d'azote à une température de 25 °C. Les solutions cationiques sont préparées en dissolvant une quantité suffisante de cations ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pour obtenir 50 mL de solution à 0,4 M en cation total. Une solution de soude normalisée à 1 M et sous bullage constant, est utilisée comme solution titrante. Avant chaque titration, l'électrode de pH est calibrée avec trois tampons (4 ; 6,99 et 9,95 à 25°C).

Les courbes de titration sont automatiquement enregistrées en utilisant un titrateur automatique (736 GP Titrino, Metrohm) équipée d'une électrode de Ross (Orion Sureflow combination électrode – modèle 8102). Un volume de 300  $\mu\text{L}$  est ajouté minute par minute. Il a été vérifié préalablement que ce temps est suffisant pour que le pH de la solution soit stable, et que la dérive d'électrode soit inférieure à 0,5 mV/min, garantissant l'équilibre.

De la même façon, les solutions de cations divalents seuls et de cations trivalents seuls ont été titrées indépendamment. Ces solutions ont été préparées avec le même volume et la même concentration que celles utilisées pour la titration des mélanges de cations divalents et trivalents.

## B.2. Etude du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

### B.2.1. Diagramme bilan-matière

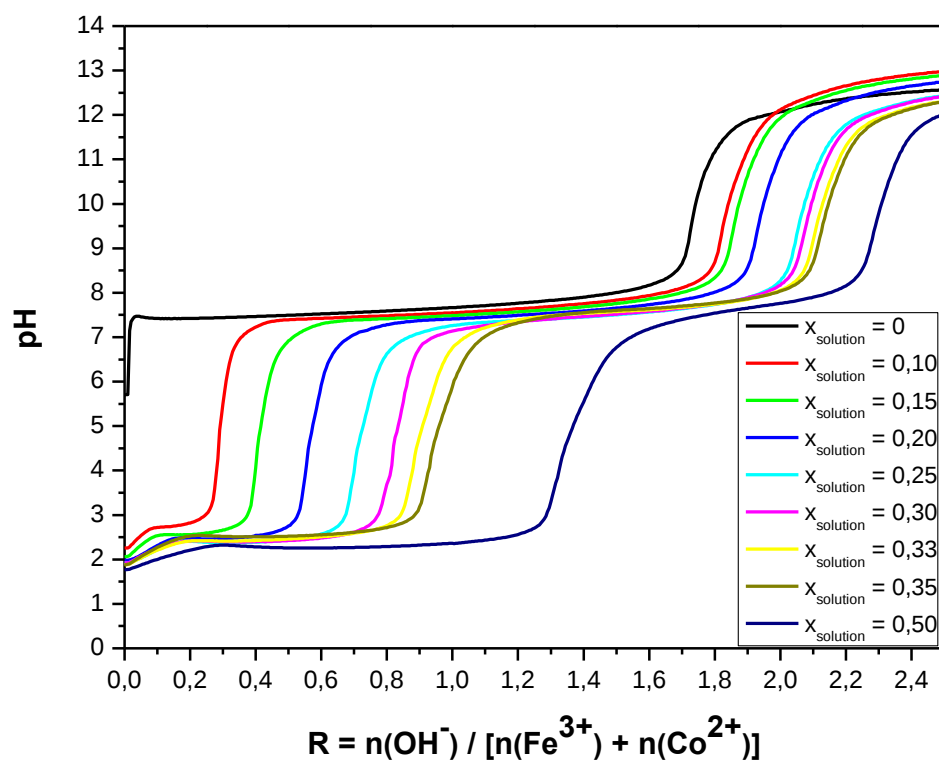


Figure B1 : Courbes de titration des mélanges  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  en fonction de  $x_{\text{solution}}$ .

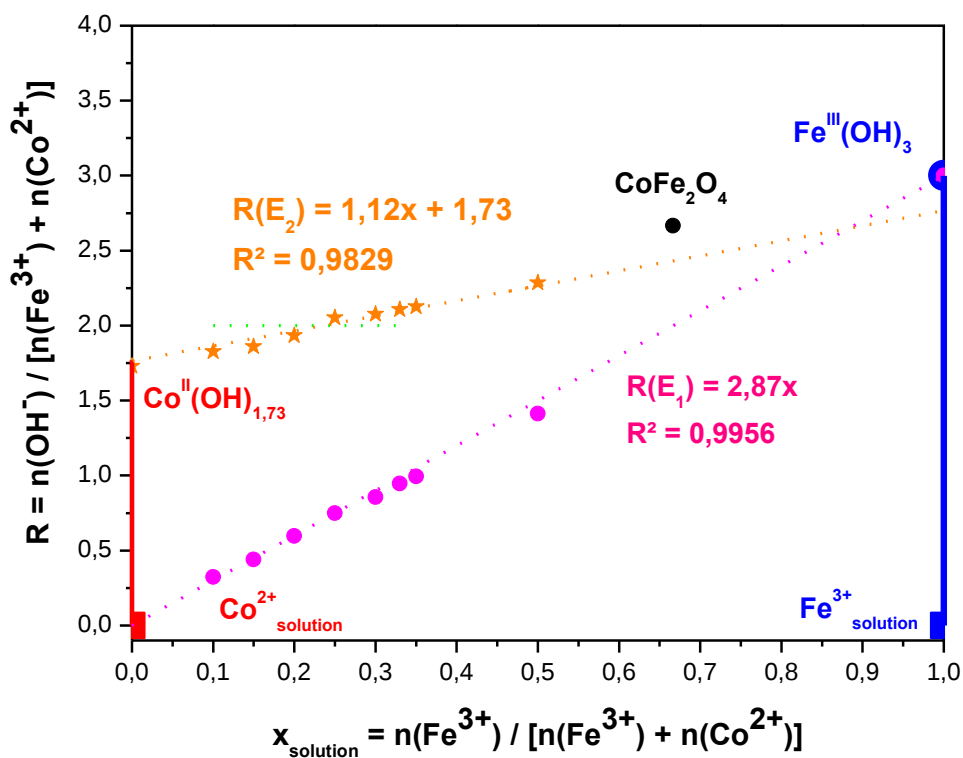


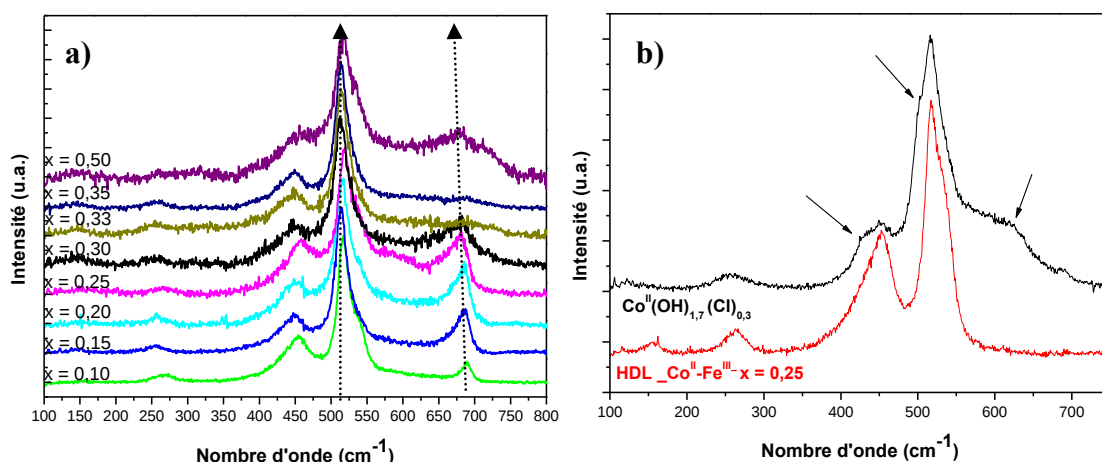
Figure B2 : Diagramme bilan-matière pour le mélange  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ .

La position des points équivalents  $E_1$  et  $E_2$  des courbes de titration pour le couple  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  est reportée sur le diagramme bilan-matière (**Figure B2**).

La position des points équivalents  $E_1$  en fonction de la fraction molaire de trivalent suit également une droite linéaire d'équation  $R(E_1) = 2,87x$ . Nous pouvons noter que la pente de cette droite est légèrement supérieure à celle du mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $R(E_1) = 2,80x$ ). Cet écart doit en réalité être relié à l'équation de la droite passant par les points équivalents  $E_2$ , qui présentent aussi une irrégularité. En effet, bien que la valeur de l'ordonnée à l'origine est égale à la quantité d' $\text{OH}^-$  nécessaire pour précipiter l'hydroxyde de Cobalt, la pente est supérieure à celle du couple  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  ( $R(E_2) = 1x + 1,77$ ).

### B.2.2. Analyse du solide de fin de précipitation

L'analyse Raman des produits de fin de précipitation est présentée sur la **Figure B3**. La difficulté dans l'analyse de ces spectres Raman réside dans les multiples ressemblances entre la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et la phase HDL. Ainsi, la distinction de ces deux phases peut s'effectuer sur les bandes à  $425\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $620\text{ cm}^{-1}$  (flèches noires de la **Figure B3b**).



**Figure B3 : Spectres Raman des produits de fin de précipitation : a) pour différentes valeurs de  $x_{\text{solution}}$  ; b) Comparaison entre  $\text{Co}(\text{OH})_{1.73}$  et HDL  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  avec  $x_{\text{feuilleton}} = 0.25$**

Les spectres Raman des produits de fin de précipitation présentent une structure type HDL, quelle que soit la fraction molaire de cations trivalents en solution (**Figure B3a**). Cependant, une bande supplémentaire est observable vers  $680\text{ cm}^{-1}$ , dont la position est déplacée vers les plus bas nombre d'onde quand la fraction molaire de trivalent augmente alors que les bandes relatives à la structure HDL restent inchangées. Une telle bande est généralement observée dans les structures de type spinelle,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , et est généralement

assignée à la présence de cations dans un site tétraédrique [1] . L'élargissement de cette bande ainsi que son déplacement en fréquence peut être assignés à des effets de taille de particules ou à une organisation cationique variable au sein de la structure [2].

Il est noté également que l'intensité des différentes bandes varie significativement en fonction de la zone de l'échantillon sondée, indiquant alors une certaine hétérogénéité de composition à l'échelle macroscopique. Cependant, pour toutes les analyses effectuées, seulement le système binaire HDL-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est observé.

### **B.2.3. Discussion**

L'analyse finale des produits de fin de précipitation a révélé la présence d'un système binaire, composé d'une phase HDL et d'une phase de type spinelle inverse. Aucune présence d'hydroxyde de fer n'a été détectée. Ainsi, lors de la précipitation, deux phases incorporant chacune les cations divalents et trivalents sont présents. Les hétérogénéités macroscopiques de l'échantillon rendent l'analyse de la composition difficile à entreprendre. De plus, la substitution des atomes de cobalt par des atomes de fer n'engendre aucune modification en fréquences des bandes HDL, et empêche alors la détermination de la charge du feuillet de la phase HDL. La présence d'une structure spinelle lors de la coprécipitation des cations peut raisonnablement expliquer l'impossibilité d'obtenir la phase HDL pure lors de la méthode de coprécipitation « DL ». Or, aucune phase spinelle n'est observable lors des méthodes « CD » et « pHstat », indiquant que la formation de la phase spinelle intervient de manière concurrentielle à la phase HDL lors de la précipitation séquentielle des cations (probablement au niveau du plateau).

## **B.3. Références Bibliographiques**

1. Lazzeri, M. and P. Thibaudau, *Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*. Physical Review B, 2006. **74**(14): p. 140301.
2. Chandramohan, P., et al., *Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(1): p. 89-96.

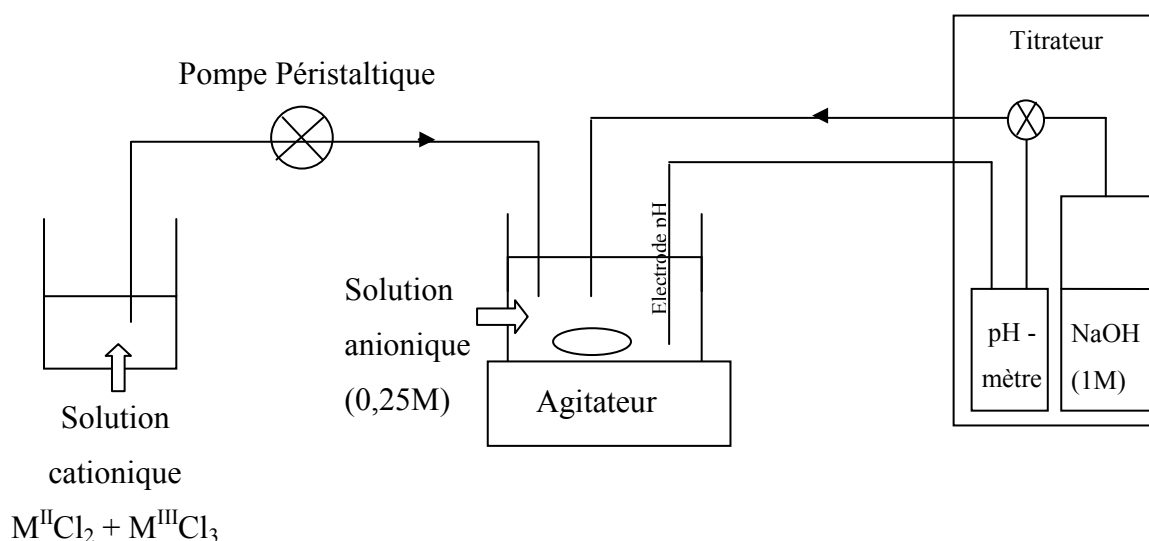
# Annexe C

## Complément : Synthèse des phases HDL

### C.1. Méthode de synthèse des phases HDL

#### C.1.1. Coprécipitation à faible sursaturation

##### C.1.1.1. Schéma du montage



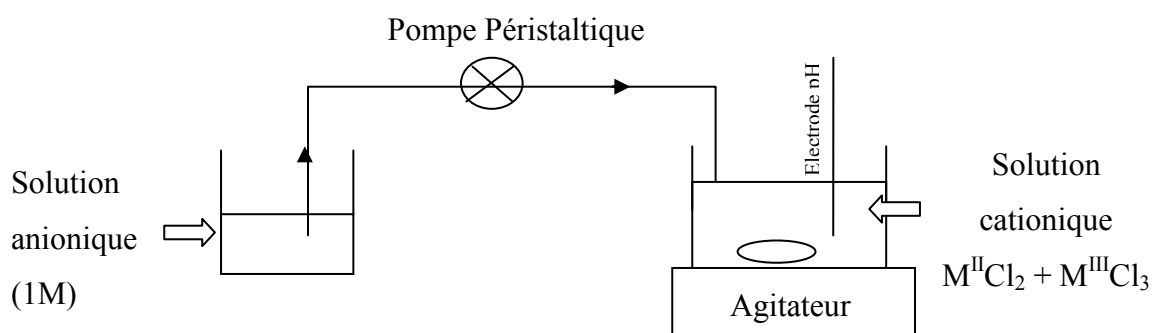
##### C.1.1.2. Conditions expérimentales

Tableau C-1 : Conditions expérimentales lors des synthèses « pHstat »,

| r   | $[M^{II} + M^{III}]$<br>(mol/L) | $V_{tot}$<br>(L) | $n(M^{III})$<br>(mol) | $n(M^{II})$<br>(mol) | $n_{tot}$<br>(mol) | $x_{solution}$ |
|-----|---------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------|
| 2   | 0,4                             | 0,2              | 0,0267                | 0,0533               | 0,08               | 0,33           |
| 2,5 | 0,4                             | 0,2              | 0,0229                | 0,0571               | 0,08               | 0,29           |
| 3   | 0,4                             | 0,2              | 0,0200                | 0,0600               | 0,08               | 0,25           |
| 4   | 0,4                             | 0,2              | 0,0160                | 0,0640               | 0,08               | 0,20           |
| 6   | 0,4                             | 0,2              | 0,0114                | 0,0686               | 0,08               | 0,14           |
| 10  | 0,4                             | 0,2              | 0,0073                | 0,0727               | 0,08               | 0,09           |

## C.1.2. Coprécipitation à forte sursaturation

### C.1.2.1. Schéma du montage



### C.1.2.2. Conditions expérimentales

Tableau C-2 : Conditions expérimentales lors des synthèses « DL » et « CD ».

| r   | $[M^{II} + M^{III}]$<br>(mol/L) | $V_{tot}$<br>(L) | n ( $M^{III}$ )<br>(mol) | n ( $M^{II}$ )<br>(mol) | $n_{tot}$<br>(mol) | $x_{solution}$ |
|-----|---------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|----------------|
| 2   | 0,4                             | 0,05             | 0,0067                   | 0,0133                  | 0,02               | 0,33           |
| 2,5 | 0,4                             | 0,05             | 0,0057                   | 0,0143                  | 0,02               | 0,29           |
| 3   | 0,4                             | 0,05             | 0,0050                   | 0,0150                  | 0,02               | 0,25           |
| 4   | 0,4                             | 0,05             | 0,0040                   | 0,0160                  | 0,02               | 0,20           |
| 6   | 0,4                             | 0,05             | 0,0029                   | 0,0171                  | 0,02               | 0,14           |
| 10  | 0,4                             | 0,05             | 0,0018                   | 0,0182                  | 0,02               | 0,09           |

## C.2. Analyse DRX des différents échantillons

### C.2.1. Diffractogrammes en fonction de la gamme de composition des différentes phases HDL carbonatées

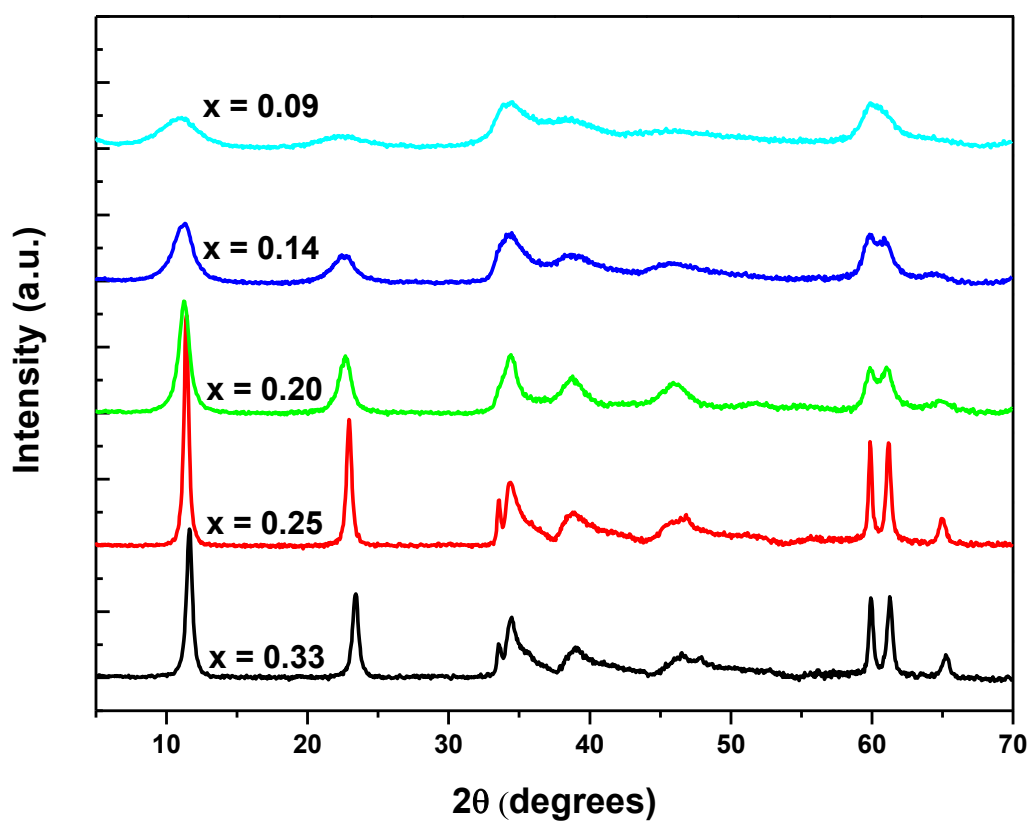


Figure C1 : Diffractogrammes des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

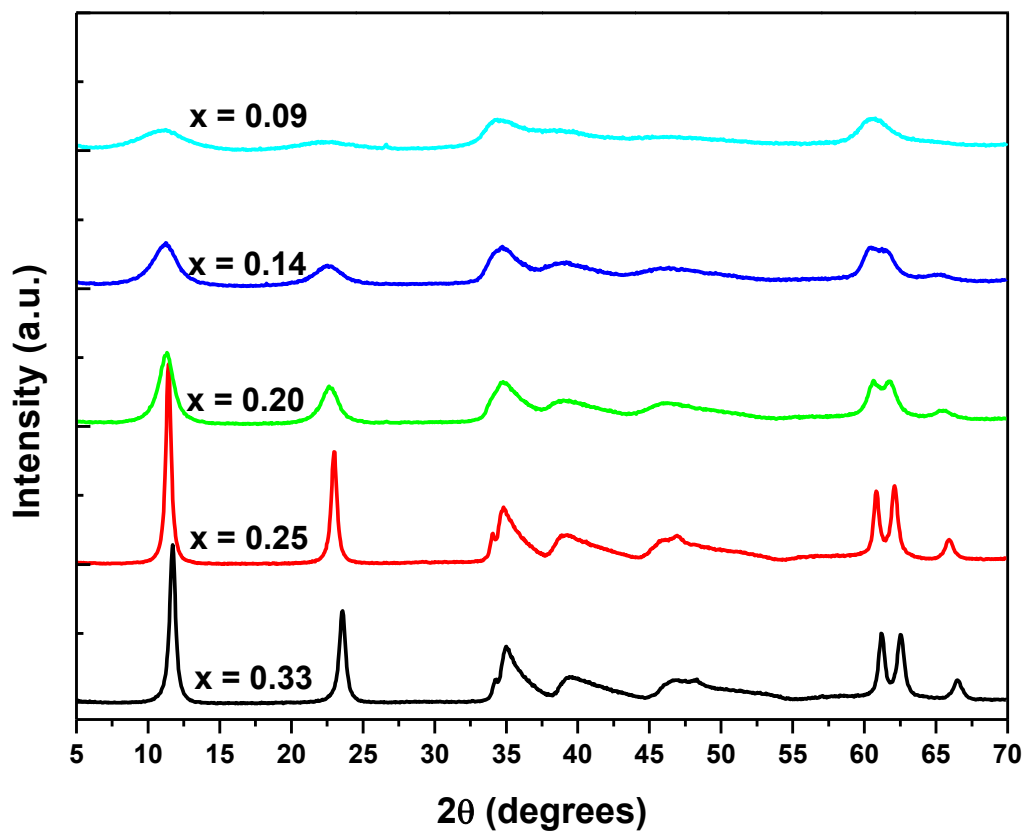


Figure C2 : Diffractogrammes des HDL  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{III}}$  pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

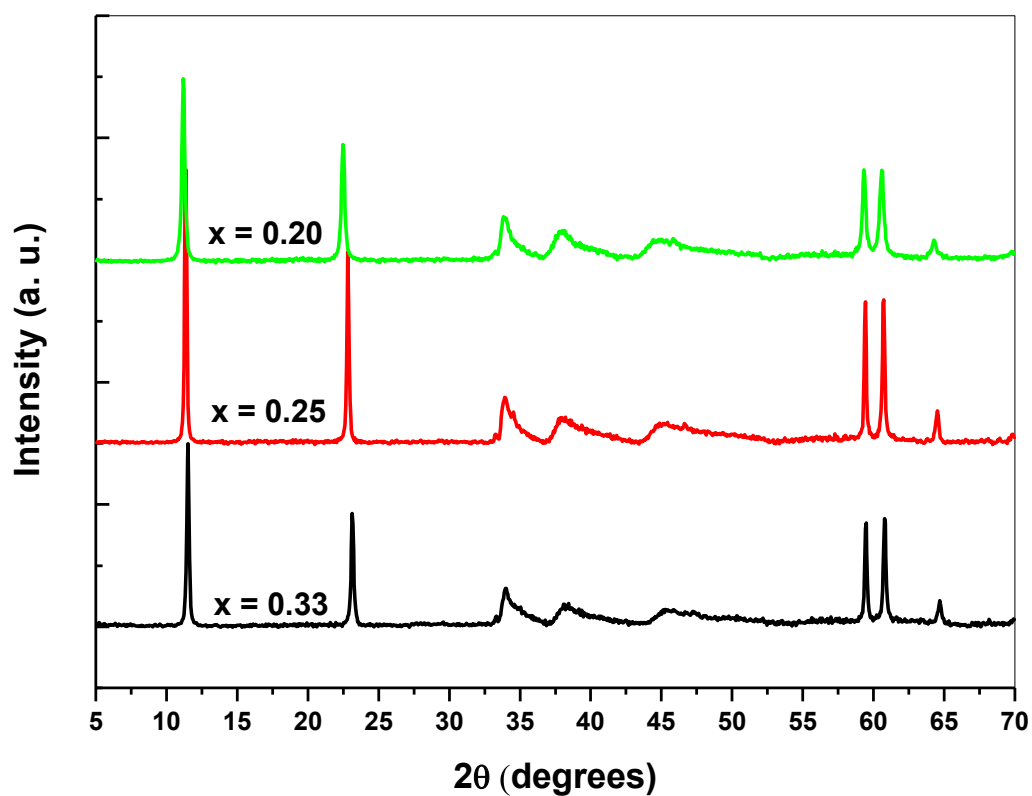


Figure C3 : Diffractogrammes des HDL Mg<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

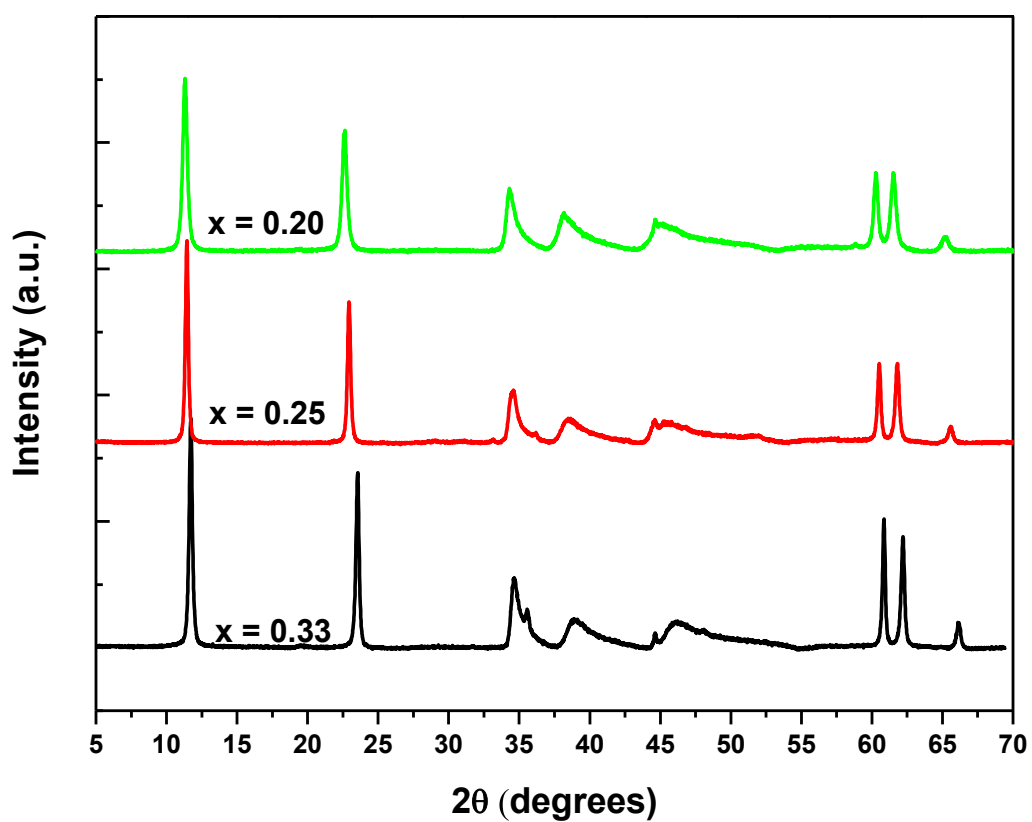


Figure C4 : Diffractogrammes des HDL Mg<sup>II</sup>-Al<sup>III</sup> pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

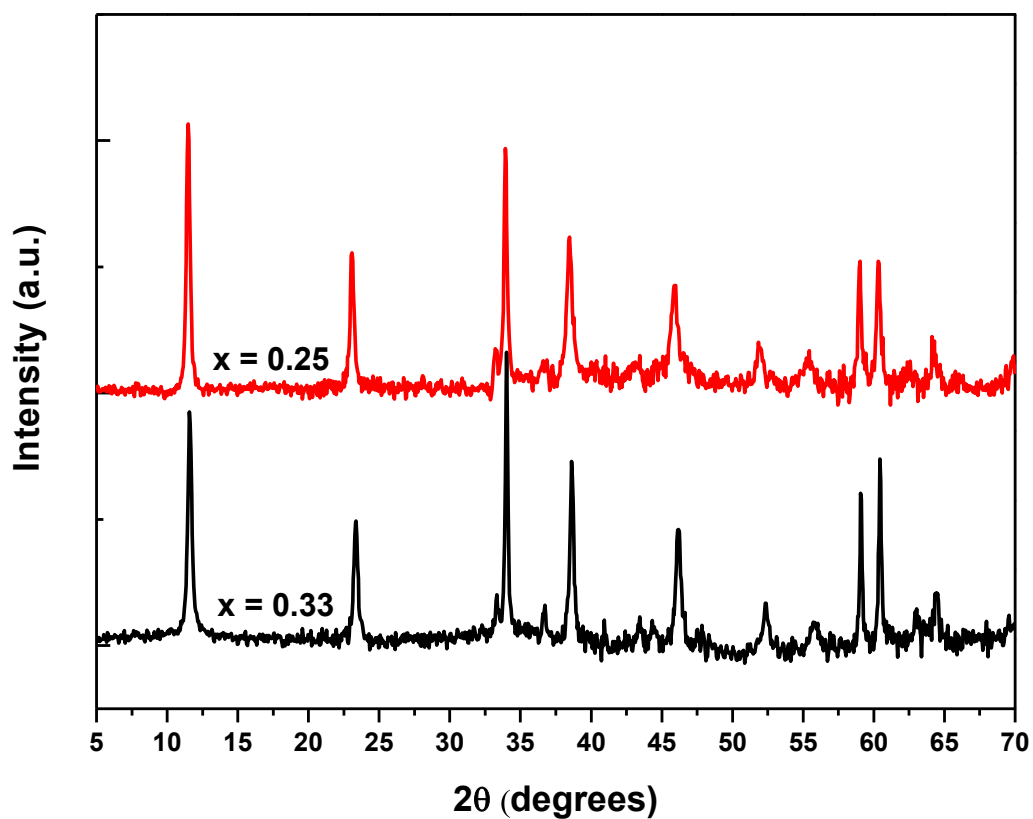


Figure C5 : Diffractogrammes des HDL  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

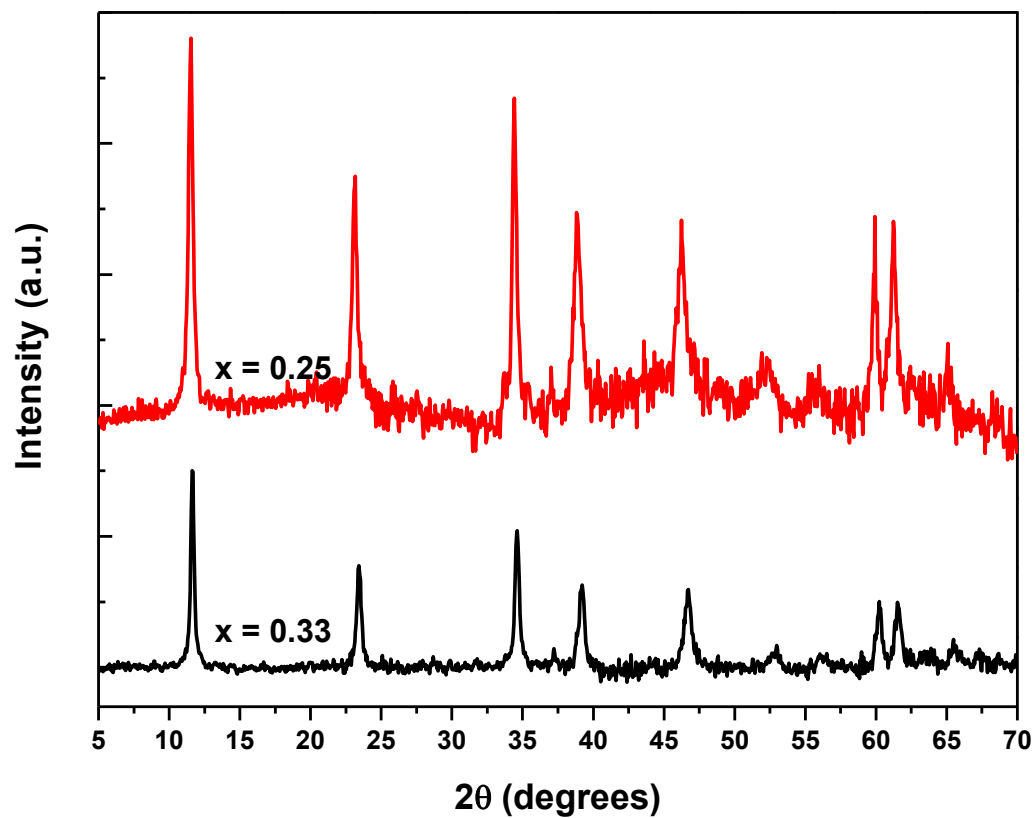


Figure C6 : Diffractogrammes des HDL  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{III}}$  pour différents  $x_{\text{feuilleter}}$

***C.2.2. Valeurs des paramètres de maille en fonction de la gamme de composition des différentes phases HDL carbonatées***

**Tableau C-3 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL en fonction de la gamme de composition.**

| <b>M<sup>II</sup>-M<sup>III</sup><br/>cations</b> | <b><math>X_{\text{solution}}</math></b> | <b>M<sup>II</sup> : M<sup>III</sup></b> | <b><math>a</math> (Å)</b> | <b><math>c</math> (Å)</b> |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ni <sup>II</sup> -Al <sup>III</sup>               | 0,09                                    | 10 : 1                                  | 3,074                     | 24,08                     |
|                                                   | 0,14                                    | 6 : 1                                   | 3,063                     | 23,76                     |
|                                                   | 0,2                                     | 4 : 1                                   | 3,052                     | 23,55                     |
|                                                   | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,043                     | 23,22                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,026                     | 22,66                     |
| Ni <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup>               | 0,09                                    | 10 : 1                                  | 3,09                      | 24,15                     |
|                                                   | 0,14                                    | 6 : 1                                   | 3,09                      | 23,73                     |
|                                                   | 0,2                                     | 4 : 1                                   | 3,087                     | 23,56                     |
|                                                   | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,086                     | 23,25                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,084                     | 22,81                     |
| Co <sup>II</sup> -Al <sup>III</sup>               | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,08                      | 23,05                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,07                      | 22,77                     |
| Co <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup>               | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,13                      | 23,10                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,13                      | 23,06                     |
| Fe <sup>II</sup> -Al <sup>III</sup>               | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 10,805 <sup>a</sup>       | 22,48                     |
| Fe <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup>               | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,17588 <sup>b</sup>      | 22,7123                   |
| Mg <sup>II</sup> -Al <sup>III</sup>               | 0,2                                     | 4 : 1                                   | 3,068                     | 23,55                     |
|                                                   | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,057                     | 23,21                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,042                     | 22,65                     |
| Mg <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup>               | 0,2                                     | 4 : 1                                   | 3,113                     | 23,70                     |
|                                                   | 0,25                                    | 3 : 1                                   | 3,109                     | 23,42                     |
|                                                   | 0,33                                    | 2 : 1                                   | 3,107                     | 23,04                     |

# Annexe D

## Complément : Echange anionique

---

### D.1. Méthodes expérimentales

#### *D.1.1. Les différentes méthodes d'échange testées*

Rappel des méthodes d'échange vues dans la chapitre 4 :

- **Méthode 1 (M1) - Mélange Acide/Sel [1]** : Cette méthode consiste en l'utilisation d'un acide fort en présence d'une forte concentration de sels contenant l'anion que l'on souhaite intercalé. Par exemple, dans le cas d'un échange  $\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cl}$ , une solution acide de HCl, et des sels NaCl sont utilisés. Il est important de parfaitement contrôler la quantité de HCl ajouté en solution afin d'éviter la dissolution de la phase HDL.
- **Méthode 2 (M2) - Mélange Tampon/Sel [2]** : L'acide fort de la méthode précédente est remplacé par une solution tampon, généralement un mélange acide acétique/acétate. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de contrôler le pH de la solution.
- **Méthode 3 (M3) - Mélange Acide/Alcool [3]** : Bien que l'échange soit extrêmement rapide dans ces deux méthodes précédents, l'utilisation d'une grande quantité de sel nécessite de nombreux lavage post-échange. Cette troisième méthode se déroule en très faible excès de l'anion que l'on veut échanger. L'échange est effectuer en milieu alcoolique, et nécessite l'utilisation d'un acide fort. L'acide permet à la fois de déplacer l'équilibre vers la formation de  $\text{CO}_2$  mais apporte également suffisamment de contre-ion pour effectuer l'échange. L'utilisation d'un solvant moins dissociant que l'eau est donc nécessaire pour éviter la dissolution du matériau.

### D.1.2. Effet de ces trois méthodes sur l'efficacité d'échange

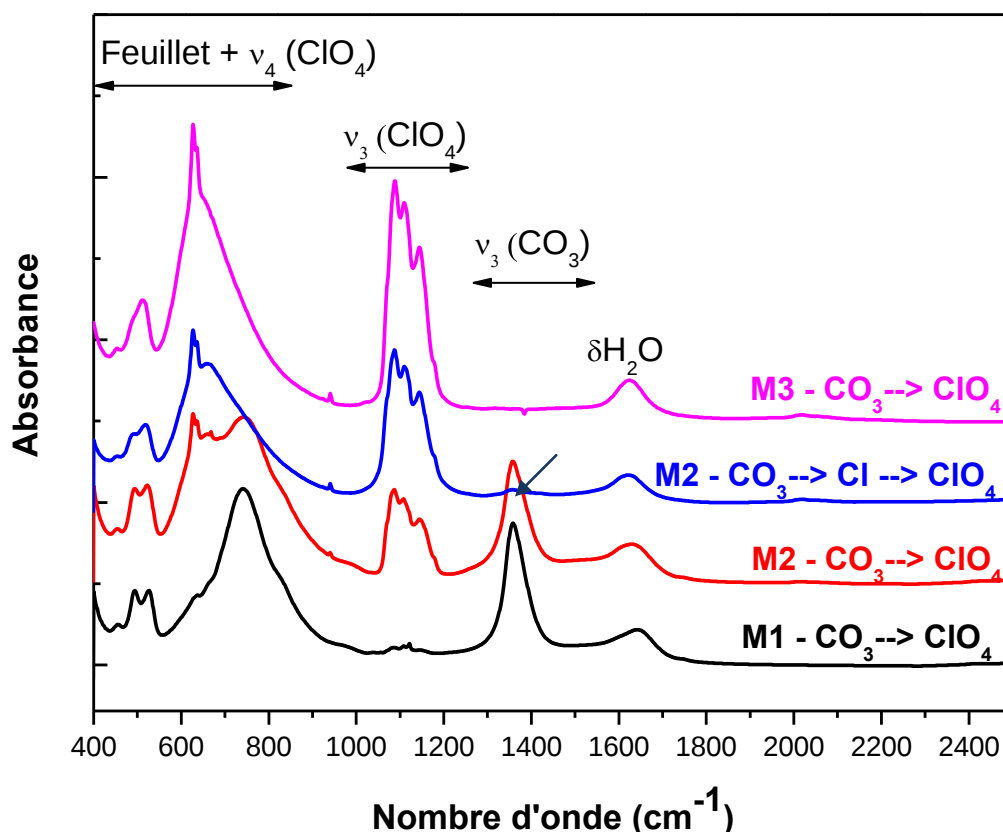


Figure D-1 : Spectres IR des phases HDL Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>-ClO<sub>4</sub> avec  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  obtenues par différentes voies d'échange.

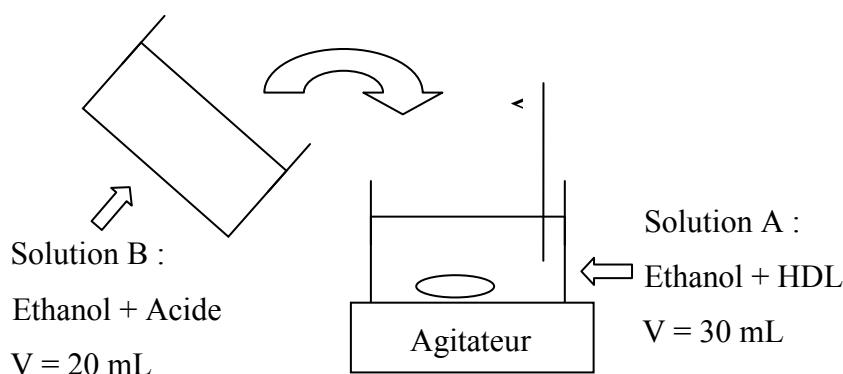
Afin de juger de l'efficacité des méthodes d'échanges, nous avons essayé d'échanger l'anion interfoliaire par le perchlorate, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, dont l'insertion dans les phases HDL est réputée difficile. Le couple que nous avons considéré ici est le couple Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> avec une charge de feuillet  $x_{\text{feuillet}} = 0,25$  (**Figure D-1**). Les spectres IR ont été recueillis en transmission ce qui permet une analyse quantitative. Les phases carbonatées ont été préparées par la méthode « DL » suivi d'un traitement hydrothermal à 100°C / 20h.

La méthode 1 est complètement inefficace pour remplacer les anions CO<sub>3</sub> par les anions ClO<sub>4</sub>. La bande du carbonate est alors quasiment inchangée et une très faible bande attribuée au perchlorate est observable. La méthode 2 permet un meilleur échange de la phase carbonatée, bien qu'une proportion non négligeable de carbonate est encore présente. Dans le but d'améliorer l'échange, nous avons déjà effectué un premier échange pour convertir la phase carbonatée en chlorurée et un second échange pour obtenir une phase perchloratée. Ainsi, nous observons que les bandes de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> sont plus intenses, ce qui implique une intercalation plus efficace du perchlorate. Etant donné que les anions Cl<sup>-</sup> ne possèdent pas de

signaux vibrationnelles, il est difficile de juger de la quantité d'anion intercalée. Cependant, nous notons tout de même la présence d'une légère bande des anions carbonates, qui pourraient indiquer que l'échange  $\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cl}$  n'est pas total non plus. Enfin, la méthode 3, est sans aucun doute la plus efficace, avec une absence totale des bandes vibrationnelles du carbonate.

### **D.1.3. Protocole expérimental retenu dans le Chapitre IV - Méthode 3**

#### **D.1.3.1. Schéma de montage**



#### **D.1.3.2. Conditions expérimentales**

Iyi *et al.* ont rationalisé leurs expériences en étudiant l'influence du facteur,  $f$ , défini comme  $f = [\text{HX}] / (2 \times [\text{CO}_3])$ . Leurs résultats montrent que l'efficacité maximale de l'échange est atteint lorsque  $f = 1,5$ , pour les acides que nous avons considéré. Nous avons alors gardé ce paramètre fixe. Pour une raison de simplicité, la concentration de carbonate est également constante, et par conséquent, les masses des échantillons sont variables.

Le mélange réactionnel est agité sous flux constant d'argon pendant 1 heure afin de s'assurer de la décarbonatation totale. Les solutions sont ensuite filtrées sur une membrane avec une taille de pore de  $0,2 \mu\text{m}$ , et lavée avec de l'éthanol. Les solides sont ensuite séchés au four à  $60^\circ\text{C}$ . Chaque échantillon est préparé en triplicat pour s'assurer de la reproductibilité de la méthode d'échange, et pour effectuer toutes les analyses du solide sur un même stock d'échantillon. Par conséquent, nous garantissons que cette méthode d'échange est reproductible.

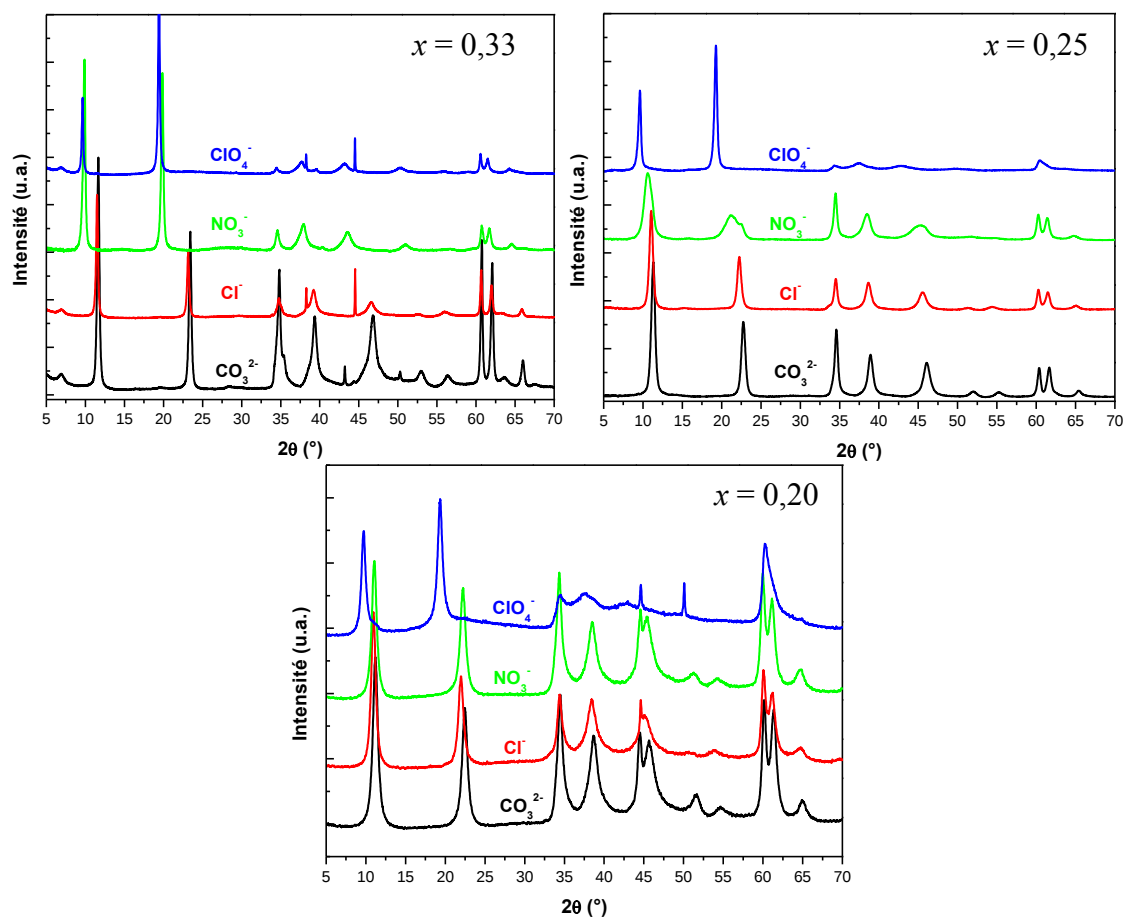
Le tableau ci-dessous, détaille les masses de phases HDL et les volumes d'acide pour préparer les différentes phases échangées.

**Tableau D-1 : Conditions expérimentales utilisées pour les échanges en milieu alcoolique.**

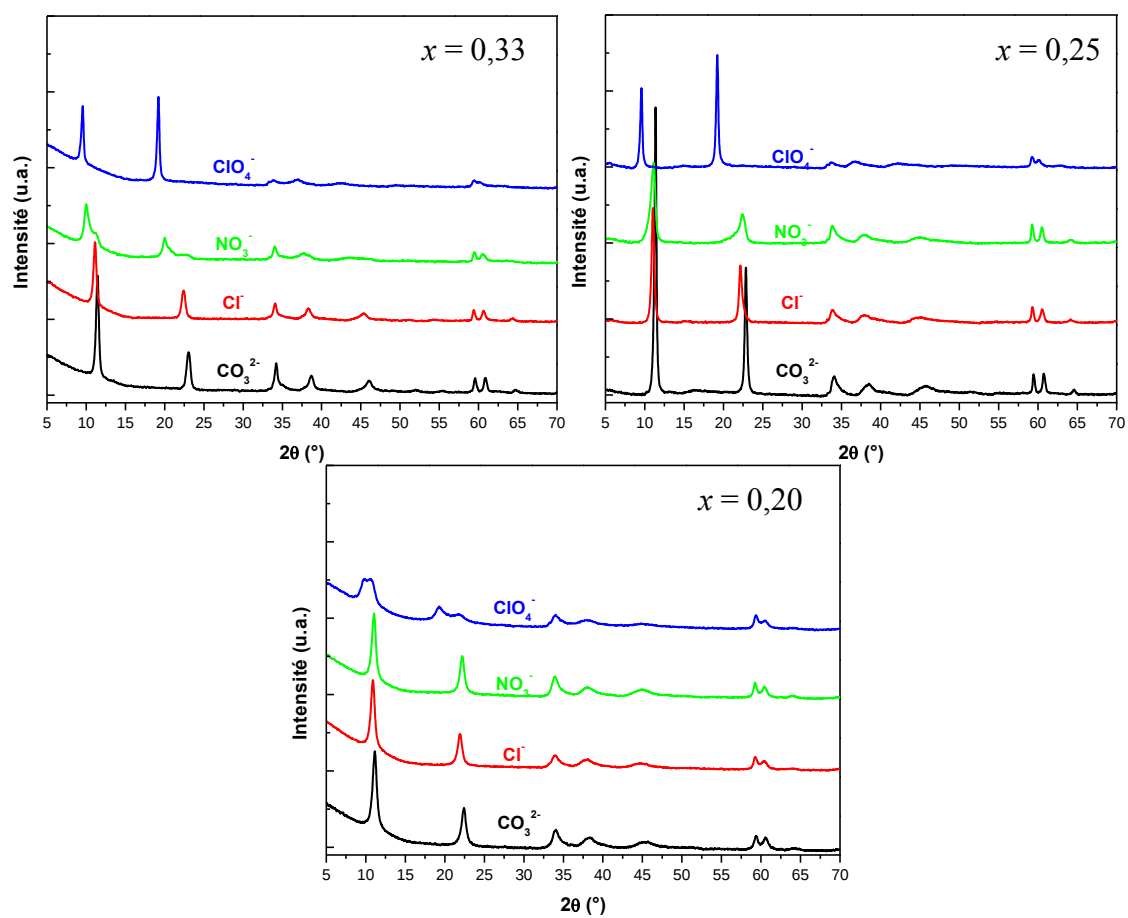
|                         | <b>n(HDL)</b> | <b>m(HDL)</b> | <b>V<sub>tot</sub></b> | <b>f<sub>opt</sub></b> | <b>V(HClO<sub>4</sub>)</b> | <b>V (HCL)</b> | <b>V (HNO<sub>3</sub>)</b> |
|-------------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------|----------------------------|
|                         |               |               |                        |                        | <b>60%</b>                 | <b>1M</b>      | <b>65%</b>                 |
|                         | (mmol)        | mg            | (mL)                   |                        | (μL)                       | (μL)           | (μL)                       |
| <b>Mg<sub>2</sub>Al</b> | 0,662         | 161,26        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Mg<sub>3</sub>Al</b> | 0,662         | 199,86        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Mg<sub>4</sub>Al</b> | 0,662         | 238,45        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>2</sub>Al</b> | 0,662         | 206,81        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>3</sub>Al</b> | 0,662         | 268,18        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>4</sub>Al</b> | 0,662         | 329,54        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Mg<sub>2</sub>Fe</b> | 0,662         | 180,33        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Mg<sub>3</sub>Fe</b> | 0,662         | 218,92        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Mg<sub>4</sub>Fe</b> | 0,662         | 257,52        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>2</sub>Fe</b> | 0,662         | 225,87        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>3</sub>Fe</b> | 0,662         | 287,24        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Ni<sub>4</sub>Fe</b> | 0,662         | 348,61        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Co<sub>2</sub>Fe</b> | 0,662         | 226,18        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Co<sub>3</sub>Fe</b> | 0,662         | 287,70        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Co<sub>2</sub>Al</b> | 0,662         | 207,11        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |
| <b>Co<sub>3</sub>Al</b> | 0,662         | 268,64        | 50                     | 1,5                    | 108,76                     | 993            | 68,25                      |

## D.2. Diffractogrammes des échanges réalisés

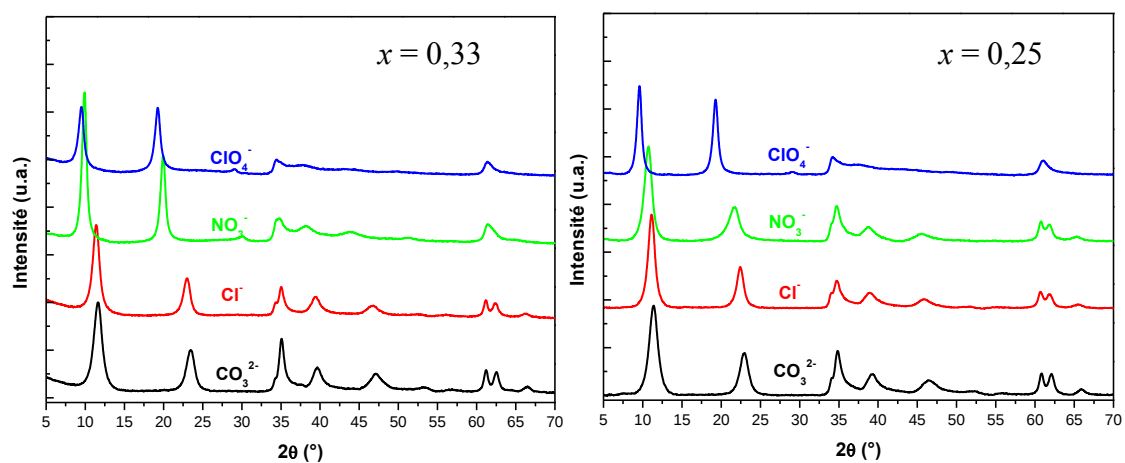
### D.2.1. Couple $Mg^{II}/Al^{III}$

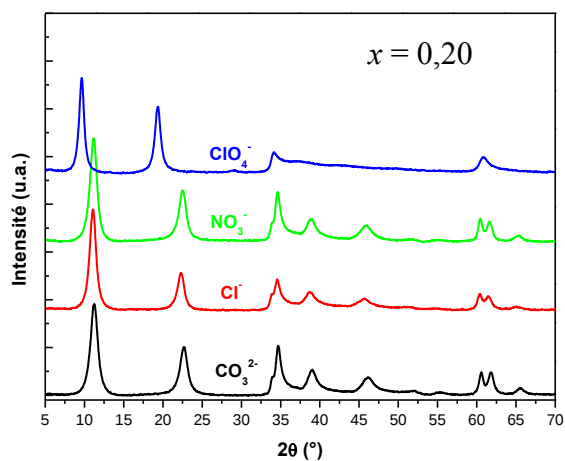


### D.2.2. Couple $Mg^{II}/Fe^{III}$

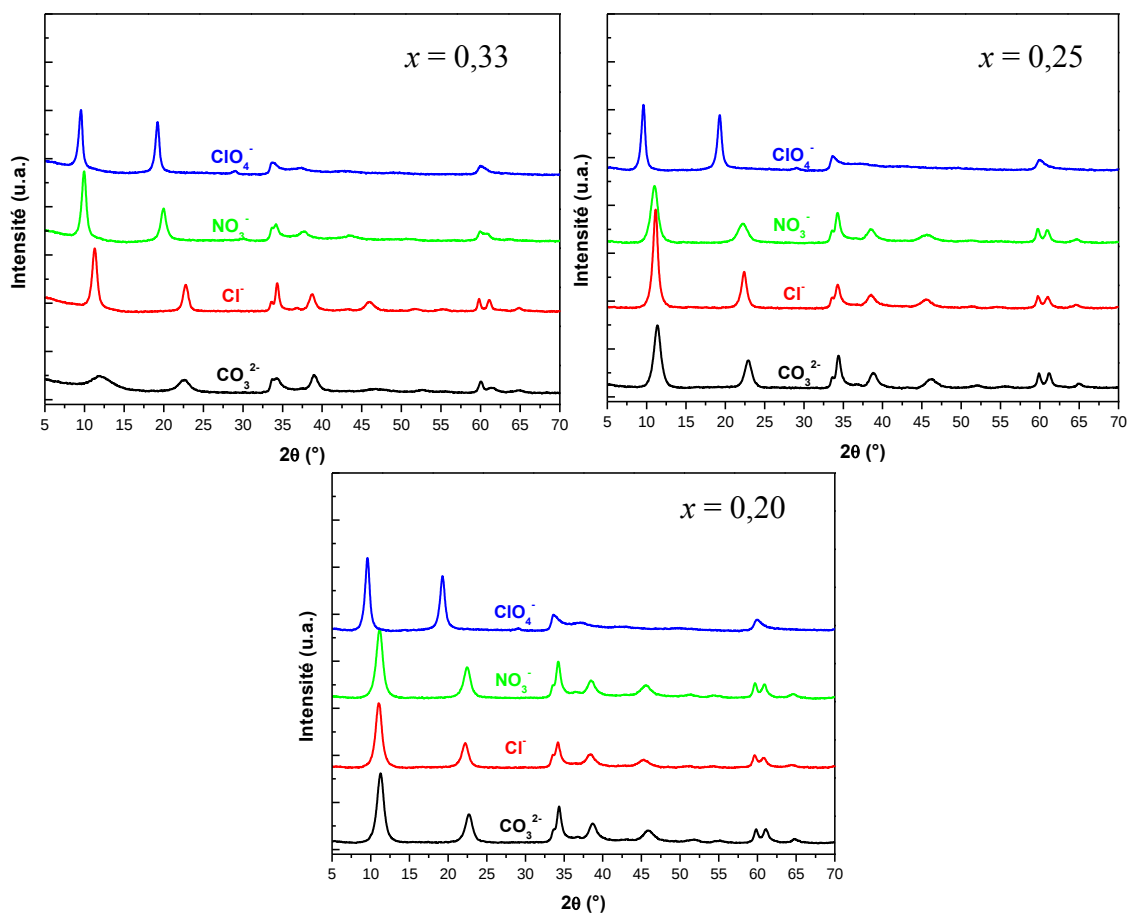


### D.2.3. Couple $Ni^{II}/Al^{III}$

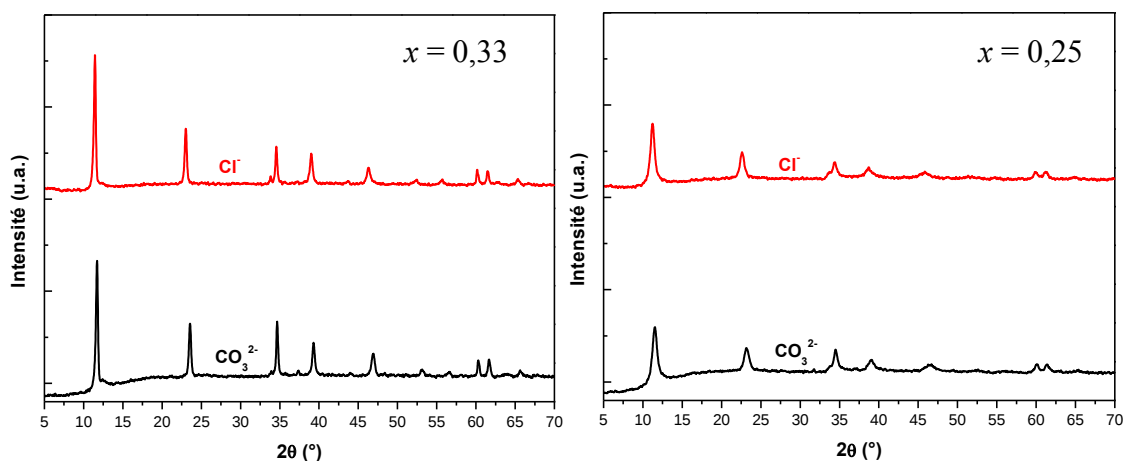




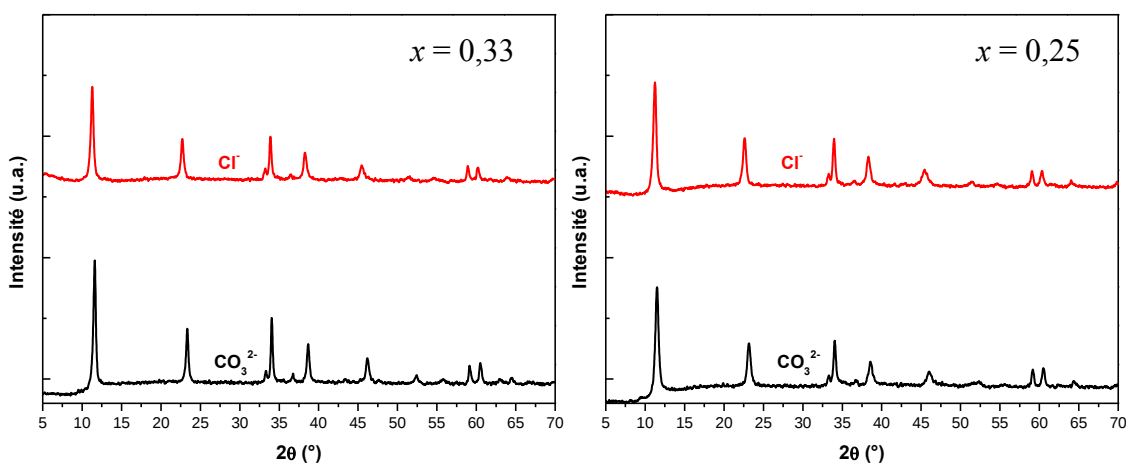
#### D.2.4. Couple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$



### D.2.5. Couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$



### D.2.6. Couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$



## D.3. Aire spécifique des différents matériaux échangés

En considérant le **Tableau D-2**, nous constatons d'importantes différences entre les aires spécifiques mesurées à l'azote et celles mesurées par la vapeur d'eau. Cela provient de l'accessibilité et de l'affinité des molécules pour le matériau. Ainsi, les molécules  $\text{N}_2$  semblent se condenser uniquement sur les pores externes des particules alors que les molécules d'eau pénètrent dans l'espace interfoliaire.

**Tableau D-2 : Comparaison des aires spécifiques calculées par la méthode BET en fonction de la nature de la molécule sonde (N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O)**

| <i>Aire spécifique calculée selon la méthode BET</i> |                                                                                                                      |                                                                                                                       |                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Anions interfoliaires</b>                         | $x_{\text{feuille}} = 0,33$                                                                                          | $x_{\text{feuille}} = 0,25$                                                                                           | $x_{\text{feuille}} = 0,20$                                                                                           |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>                                | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 58 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 373 m <sup>2</sup> /g | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 28 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 459 m <sup>2</sup> /g  | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 86 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 497 m <sup>2</sup> /g  |
| <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>                   | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 49 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 262 m <sup>2</sup> /g | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 56 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 432 m <sup>2</sup> /g  | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 39 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 594 m <sup>2</sup> /g  |
| <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>                    | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 44 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 338 m <sup>2</sup> /g | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 42 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 363 m <sup>2</sup> /g  | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 47 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 408 m <sup>2</sup> /g  |
| <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>                   | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 32 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 234 m <sup>2</sup> /g | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 160 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 301 m <sup>2</sup> /g | A <sub>s</sub> (N <sub>2</sub> ) = 226 m <sup>2</sup> /g<br>A <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) = 376 m <sup>2</sup> /g |

## D.4. Simulation de diffractogrammes avec DIFFaX.

### D.4.1. Présentation sommaire de DIFFaX.

DIFFaX est un programme qui permet de simuler des diffractogrammes en prenant en considération des défauts d'empilement. Ce code est développé en FORTRAN par Treacy et al. [4]. Dans le formalisme de DIFFaX, un solide cristallin est considéré comme un empilement de plans atomiques, connectés par un vecteur d'empilement. L'axe cristallographique *c* doit être défini selon la direction d'empilement. Le diffractogramme est alors simulé en intégrant les intensités de diffraction, couche après couche.

### D.4.2. Simulation DIFFaX des HDL

Les phases HDL sont décrites par une couche hydroxyde de type brucite, et un espace interfeuillelet comprenant des molécules d'eau et des anions. Les coordonnées atomiques proviennent de l'International Crystal Structure Database [ICSD No. 6296]. Cela correspond au minéral hydrotalcite mais peut être étendu à toutes les structures HDL quelle que soit la nature cationique du feuillelet, puisque l'organisation du feuillelet devrait être identique. En explicitant les coordonnées de tous les atomes non équivalents dans la maille, le groupe ponctuel est défini comme inconnu. Par conséquent, le code DIFFaX calcule les symétries de Laue. Les paramètres de maille sont extraits des diffractogrammes expérimentaux.

Généralement, une fonction lorentzienne ou pseudovoigt est utilisée afin de correspondre davantage aux profils expérimentaux.

La difficulté dans ce formalisme est qu'il est nécessaire de définir convenablement le milieu interfoliaire. Nous avons appliqué ces simulations aux ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### D.4.2.1. Définition des sites de Wyckoff

Tableau D- 3 : Coordonnées équivalentes dans le groupe d'espace R-3m

| Multiplicity | Wyckoff letter | Site symmetry | Coordinates                                                                                                                             |
|--------------|----------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |                |               | (0,0,0) + (2/3,1/3,1/3) + (1/3,2/3,2/3) +                                                                                               |
| 36           | i              | 1             | (x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (y,x,-z)<br>(x-y,-y,-z) (-x,-x+y,-z) (-x,-y,-z) (y,-x+y,-z)<br>(x-y,x,-z) (-y,-x,z) (-x+y,y,z) (x,x-y,z) |
| 18           | h              | .m            | (x,-x,z) (x,2x,z) (-2x,-x,z) (-x,x,-z)<br>(2x,x,-z) (-x,-2x,-z)                                                                         |
| 18           | g              | .2            | (x,0,1/2) (0,x,1/2) (-x,-x,1/2) (-x,0,1/2)<br>(0,-x,1/2) (x,x,1/2)                                                                      |
| 18           | f              | .2            | (x,0,0) (0,x,0) (-x,-x,0) (-x,0,0)<br>(0,-x,0) (x,x,0)                                                                                  |
| 9            | e              | .2/m          | (1/2,0,0) (0,1/2,0) (1/2,1/2,0)                                                                                                         |
| 9            | d              | .2/m          | (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,1/2)                                                                                                   |
| 6            | c              | 3m            | (0,0,z) (0,0,-z)                                                                                                                        |
| 3            | b              | -3m           | (0,0,1/2)                                                                                                                               |
| 3            | a              | -3m           | (0,0,0)                                                                                                                                 |

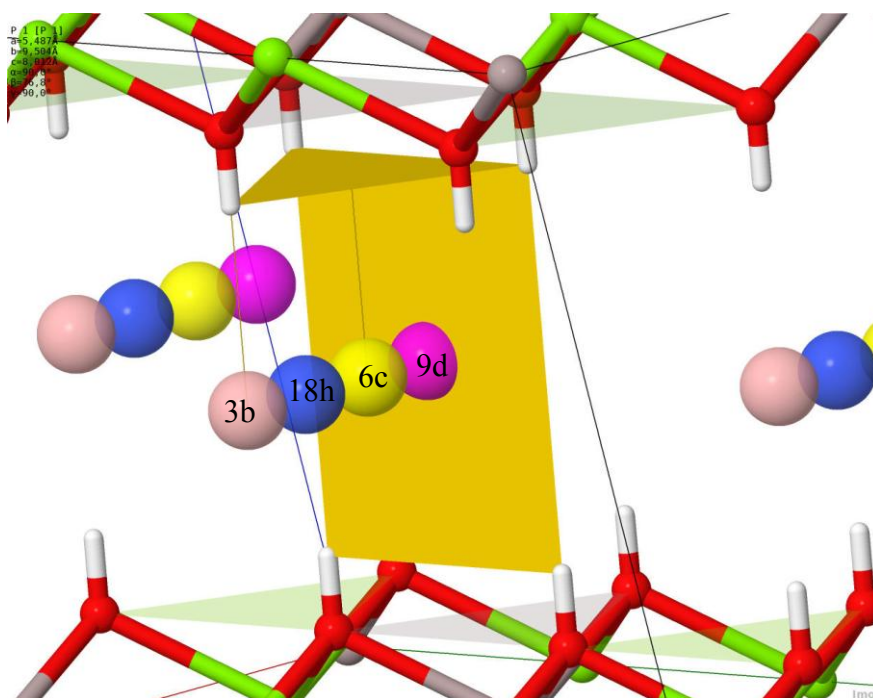


Figure D- 2 : Illustration des différents sites de Wickoff.

#### D.4.2.2. Cas des ions $\text{Cl}^-$

Dans le cas hydraté, les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les mêmes sites cristallographiques que les atomes d'oxygène de la molécule d'eau (sites 18h) [5]. Par conséquent, le milieu interfoliaire est décrit par  $[\text{ClxOz}]_{18\text{h}}$ . Lorsque le milieu interfoliaire est déshydraté, les ions Cl pénètrent le feuillet brucitique et par conséquent, seul le centre du site prismatique permet un tel degré de liberté. La position de ce site devient alors 6c. Le milieu interfoliaire est décrit par  $[\text{Cl}]_{6\text{c}}$

#### D.4.2.3. Cas des ions $\text{NO}_3^-$

Les simulations DIFFaX n'ont été réalisées que sur le matériau déshydraté. En effet, la géométrie du nitrate dans le milieu interfoliaire, n'est pas claire lorsque des molécules d'eau sont présentes. Lors de la déshydratation, les molécules de nitrate semblent retrouver une conformation plane dans l'interfeuillet, comparable au carbonate. Dans la structure hydrotalcite, les atomes d'oxygène du carbonate et ceux des molécules d'eau partagent les mêmes sites cristallographiques, site 18h. L'atome de Carbone est défini au centre du site prismatique, sur un site 6c. Nous avons alors repris ces mêmes conditions, en s'affranchissant de la contribution des atomes d'oxygène de l'eau sur l'occupation du site 18h. Le milieu interfoliaire est alors décrit par  $[\text{N}]_{6\text{c}}[\text{O}]_{18\text{h}}$ .

### ***D.4.3. Simulation des différents polytypes***

Dans le cas des expériences de déshydratation des phases nitratées, nous sommes arrivés à la conclusion que le diffractogramme présentait différents polytypes, s'organisant en domaine. Les polytypes que nous avons ciblés pour cette investigation étaient restreints aux polytypes  $2H_1$ ,  $3R_1$  et  $3R_2$  décrits comme :

$2H_1$  : AC = CA = AC correspond à un groupe d'espace P6/mmm

$3R_1$  : AC = CB = BA = AC correspond au groupe d'espace R-3m

$3R_2$  : AC – BA – CB – AC correspondant au groupe d'espace R-3m

Rappelons que chaque lettre correspond à un plan hydroxyles du feuillet et par conséquent, les combinaisons AC définissent un feuillet. Les signes « = » et « - » réfèrent à la symétrie prismatique ou octaédrique des sites interfoliaires, respectivement.

Ainsi, dans le formalisme de DIFFaX, il suffit de décrire une couche « AC » et d'appliquer un vecteur judicieux. Par exemple, le vecteur  $(2/3, 1/3, 1/3)$  déplace la couche « A » en « C » et la couche « C » en « B ». Par conséquent, le polytype  $3R_1$  est généré. De la même façon, le polytype  $3R_2$  est généré en utilisant le vecteur  $(1/3, 2/3, 1/3)$ . Pour le polytype  $2H_1$ , il n'existe pas de vecteur permettant de passer de « AC » à « CA ». Par conséquent, deux couches doivent être définies « AC » et « CA », avec un vecteur d'empilement  $(0, 0, 1/2)$  [6].

Un exemple de fichier permettant de définir le polytype  $3R_1$  avec les anions  $\text{NO}_3^-$  est présenté ci-dessous :

INSTRUMENTAL

X-RAY

1.54180

PSEUDO-VOIGT 0.779251 -0.37763 0.123847 0.93059 TRIM

STRUCTURAL

3.055 3.055 21.775 120.0

unknown

1

INFINITE

LAYER 1

NONE

|    |   |         |         |          |         |        |
|----|---|---------|---------|----------|---------|--------|
| O  | 2 | 0.3333  | 0.6667  | 0.04095  | 0.00000 | 1.00   |
| Mg | 1 | 0.0     | 0.0     | 0.0      | 0.41902 | 0.6600 |
| Al | 1 | 0.0     | 0.0     | 0.0      | 0.41902 | 0.3300 |
| O  | 2 | 0.6667  | 0.3333  | -0.04095 | 0.00000 | 1.00   |
| N  | 3 | 0.6667  | 0.3333  | 0.1667   | 0.00000 | 0.1666 |
| N  | 4 | 0.0000  | 0.0000  | 0.1667   | 0.00000 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.22808 | 0.77192 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.22808 | 0.45617 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.54383 | 0.77192 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.12283 | 0.56142 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.43858 | 0.87717 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |
| O  | 5 | 0.43858 | 0.56142 | 0.1667   | 0.29550 | 0.1666 |

STACKING

RECURSIVE

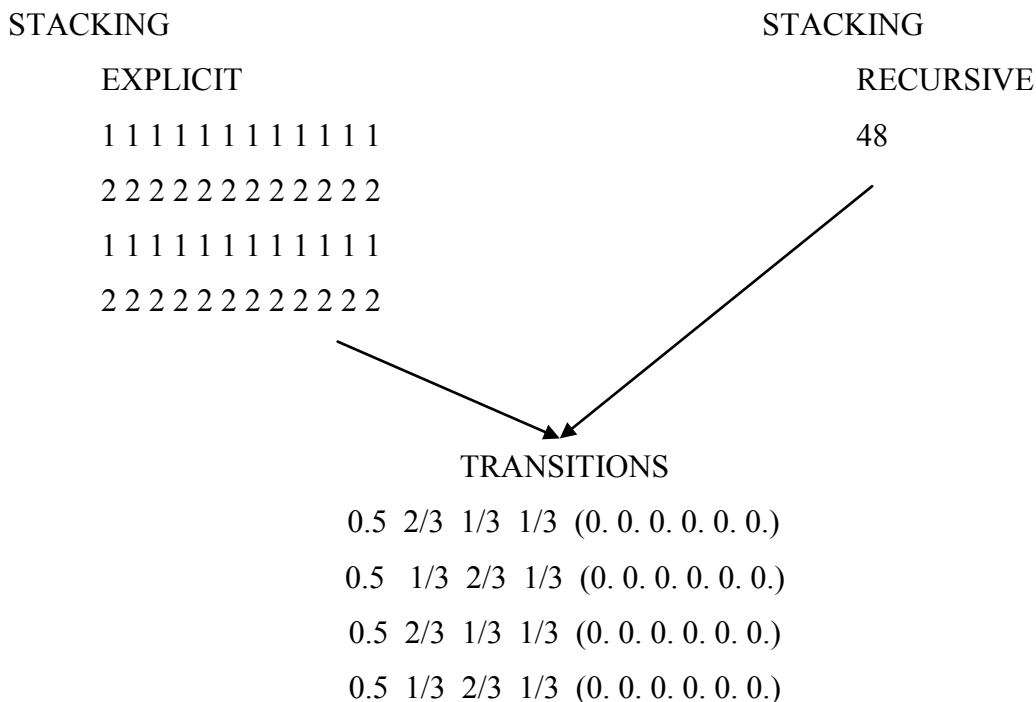
INFINITE

TRANSITIONS

1 2/3 1/3 1/3 (0. 0. 0. 0. 0. 0.)

L'intérêt de ce code de calcul réside également dans la possibilité de simuler des défauts d'empilement de type déformation turbostratique. Ces défauts proviennent d'un empilement aléatoire de différents polytypes. Dans ce contexte, il est nécessaire de définir plusieurs vecteurs d'empilement, associé à une probabilité de présence. C'est ainsi que nous avons simulé les diffractogrammes des échantillons nitrates, en utilisant les vecteurs (1/3,2/3,1/3) et (2/3,1/3,1/3), associé à une probabilité de 0.5 pour chacun. L'empilement des différentes couches peut s'effectuer de façon récursive, c'est-à-dire, aléatoire, ou alors de façon explicite, en dictant la séquence d'empilement. L'exemple ci-dessous illustre le code utilisé pour simuler les défauts d'empilement par domaine ou aléatoire. Dans ce code, les chiffres 1 et 2 correspondent à deux couches « AC ». Les transitions sont définies pour que le passage de la couche 1 → 1 s'effectue selon le polytype 3R1 et le passage 2 → 2 selon le polytype 3R<sub>2</sub>. A droite, le choix du

polytype suit les probabilités associées, c'est-à-dire 0.5. Dans les deux cas, nous avons fixé le même nombre de couches (48).



## D.5. Références bibliographiques

1. Iyi, N., et al., *Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid-Salt Mixed Solution*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2926-2932.
2. Iyi, N. and T. Sasaki, *Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **322**(1): p. 237-245.
3. Iyi, N., H. Yamada, and T. Sasaki, *Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions*. Applied Clay Science, 2011. **54**(2): p. 132-137.
4. Treacy, M.M.J., J.M. Newsam, and M.W. Deem, *A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1991. **433**(1889): p. 499-520.
5. Radha, A.V., P.V. Kamath, and C. Shivakumara, *Conservation of order, disorder, and "crystallinity" during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(13): p. 3411-3418.
6. Thomas, G.S., M. Rajamathi, and P.V. Kamath, *DIFFaX SIMULATIONS OF POLYTYPISM AND DISORDER IN HYDROTALCITE*. Clays and Clay Minerals, 2004. **52**(6): p. 693-699.



# Annexe E

## Complément : Hybrides Organo-Minéraux

### E.1. Spectres vibrationnels supplémentaires.

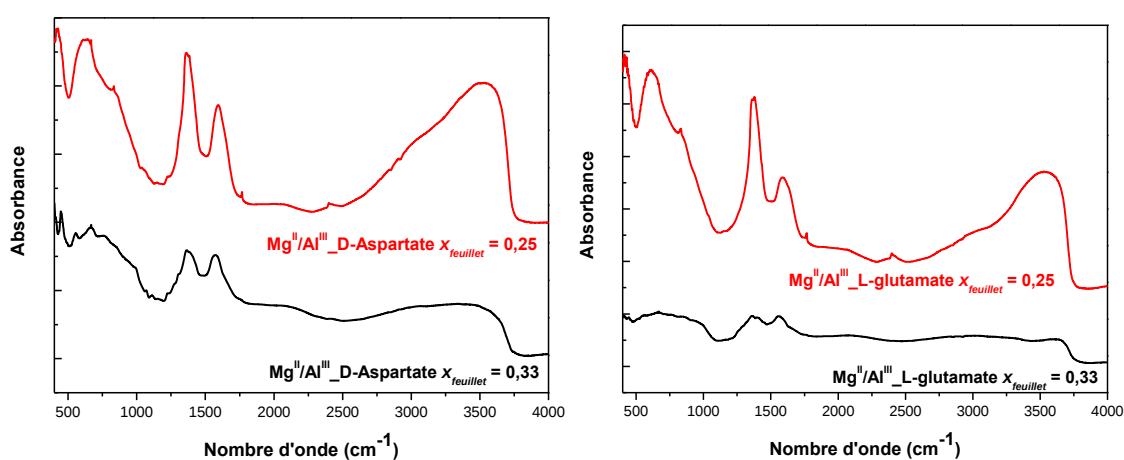


Figure E-1 : Spectres Infrarouge des échantillons Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup> contenant les anions D-aspartate et L-glutamate.

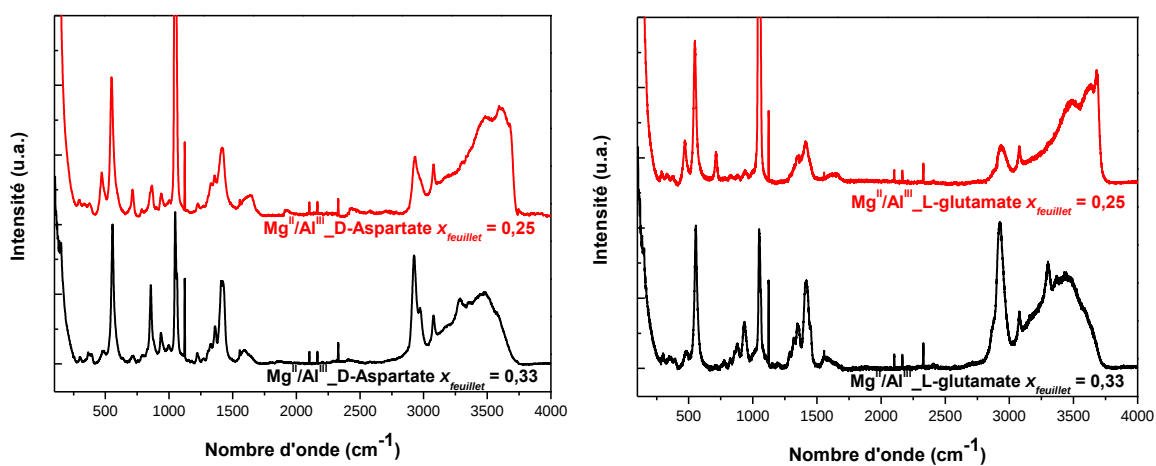


Figure E-2 : Spectres Raman des échantillons Mg<sup>II</sup>/Al<sup>III</sup> contenant les anions D-aspartate et L-glutamate.

## E.2. Calculs de spectres vibrationnels.

### E.2.1. Méthode de calcul.

L'optimisation des structures et les calculs vibrationnels des acides aminés et des dipeptides ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du logiciel de calcul Gaussian09. La structure de ces différentes molécules est optimisée sans contrainte de symétrie avec la fonctionnelle B3LYP et la base de calcul triple zeta 6-311++G(2d,2p) jusqu'à l'obtention d'un minimum d'énergie (absence de fréquences négatives). Les fréquences sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique. Les spectres théoriques sont construits à partir de fonctions lorentziennes, centrées sur les fréquences calculées, dont la largeur à mi-hauteur est fixée à  $15\text{ cm}^{-1}$ . Les effets de solvant (eau) sont modélisés de manière implicite à chaque étape de calcul au moyen du modèle IEF-PCM.

### E.2.2. Spectres du succinimide

Selon Yuan *et al.* la thermolyse d'un sel aspartate conduit à la formation de succinimide [1]. Lors du traitement thermique de leurs phases HDL, ils trouvent également la présence de ce produit dans la phase HDL. Nous avons donc vérifié si cela était également le cas pour nos échantillons. La **Figure E-3** compare le spectre calculé de la molécule de succinimide, aux spectres de la phase HDL chauffée à  $250\text{ °C}$  et aux sels chauffés à la même température. Nous constatons une bonne adéquation entre le spectre calculé et celui du sel. La fonction imide est reconnaissable par la bande vers  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Une telle bande n'est pas présente dans la phase HDL et par conséquent, ce produit n'est pas formé lors de la thermolyse.

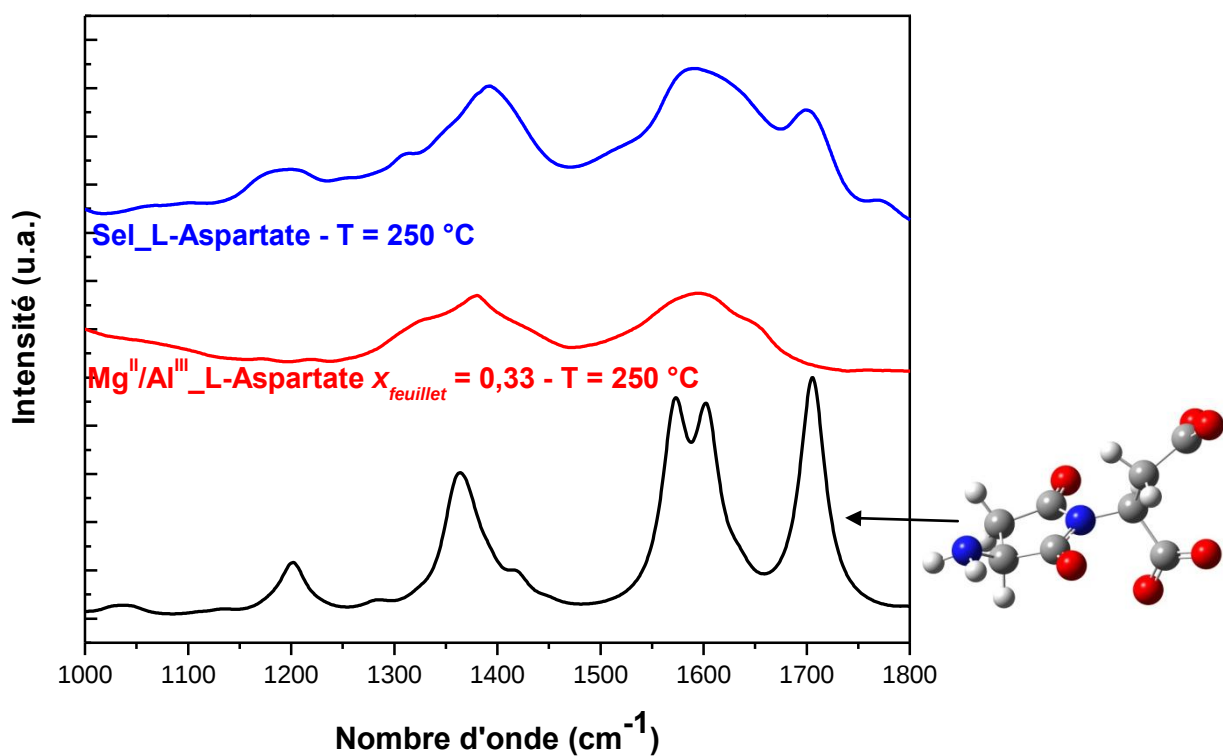


Figure E-3 : Spectre Infrarouge calculé du succinimide, comparé aux spectres expérimentaux lors de la thermolyse des phases HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ –Lasp et du sel L-aspartate à 250 °C.

### E.2.3. Spectres du dimère $\alpha$ -Asp-Asp et $\beta$ -Asp-Asp

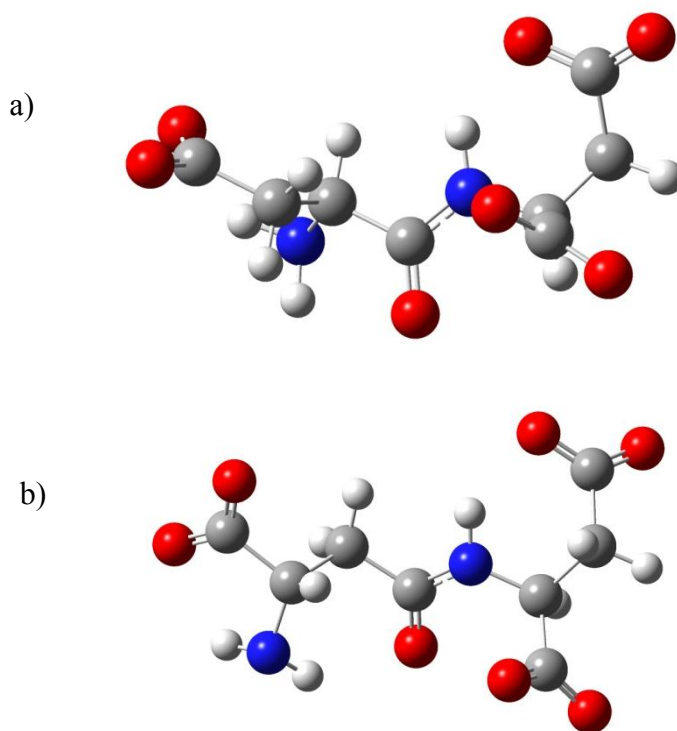


Figure E-4 : Dimère  $\alpha$ -asp-asp (a) et  $\beta$ -asp-asp (b)

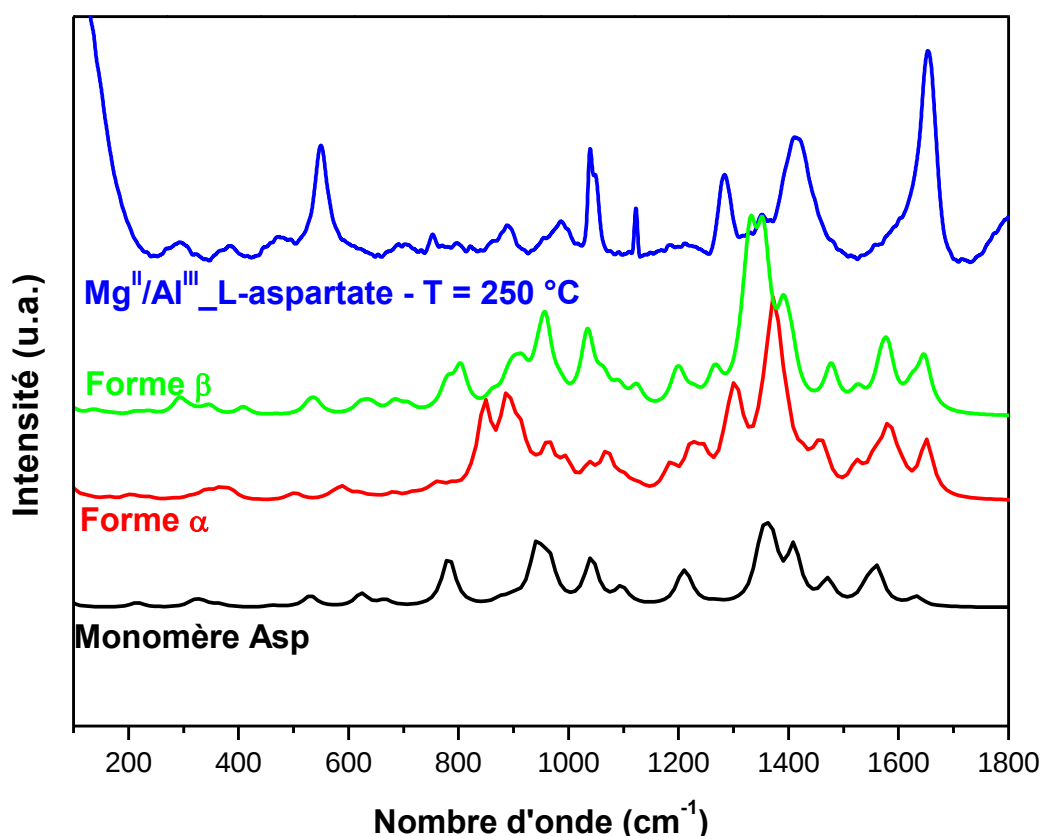


Figure E-5 : Comparaison entre les spectres Raman calculés du monomère « aspartate », et des dimère «  $\alpha$ -asp-asp » et «  $\beta$ -asp-asp » avec le spectre Raman expérimental  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ -L-asp.

Les différences spectrales observées entre le monomère et les dimères permettent d'apprécier les bandes relatives aux fonctions amides, ainsi que les modification des couplages vibrationnels lors du passage aux dimères. La formation de peptide via les méthodes SIPF pour les acides aminés aspartate conduit au dimère  $\beta$ -asp-asp. Nous avons donc cherché à montrer si l'analyse Raman permettait de différencier ces deux formes de dimère. Nous constatons que la vibration de la fonction amide à  $1650\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée par ces conformations. Cependant, la bande « amide III » situé vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  ne présente pas la même intensité en fonction de ces deux formes. De plus, nous constatons que l'allure générale de la courbe est plus proche de la forme  $\alpha$  que de la forme  $\beta$ . Cependant, ces résultats nécessitent d'être appuyée par des preuves expérimentales, telles que la spectrométrie de masse qui devrait présenter des fragmentations différentes en fonction de la forme du dimère.

1. Yuan, Q., et al., *Preparation and Investigation of Thermolysis of L-Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(33): p. 12381-12387.

# Annexe F

## Application de la théorie des groupes à l'étude des phases HDL

---

### F.1. Analyse vibrationnelle du feuillet

#### F.1.1. Considération

Il est possible de décrire les modes de vibration des HDL en dérivant d'une structure brucitique avec un groupe d'espace R-3m, soit  $D_{3d}$  en notation de Schönflies. Ceci implique alors que chaque atome se situe sur un site cristallographique bien précis, de haute symétrie. L'invariance des fréquences de vibration en fonction de la nature anionique, conduit à la séparation des modes de vibrations des anions et de l'eau interfoliaire et des modes de réseaux.

#### F.1.2. Cas de $M^{II} : M^{III} = 2 : 1$

Afin de considérer les modes de réseau, nous devons dans un premier temps étudier les translations des atomes de l'ensemble moléculaire  $[M_2^{II}M_1^{III}O_6]^-$  dans une symétrie de groupe ( $g_f$ )  $D_{3d}$  (**Tableau F- 1**). Dans le cas d'une maille ordonnée, cela correspond alors à considérer une supermaille. En considérant 9 atomes par maille, il existe alors  $3N - 3 = 24$  modes de vibration. Les atomes  $M^{III}$  se situent sur le site de Wickoff (3a) et correspondent à une symétrie de site ( $g_s$ )  $D_{3d}$ , identique au groupe facteur. Par conséquent, ce site de plus haute symétrie, laisse inchangés les atomes  $M^{III}$  sous toutes les opérations de symétries du groupe facteur  $D_{3d}$ . La position des atomes  $M^{II}$  ne conservent que l'axe 3 (orienté selon z) et le miroir (perpendiculaire à z) et appartiennent alors au sous-groupe du groupe facteur  $D_3$ . Le groupe  $D_3$  est un groupe d'ordre 6, vérifiant ainsi la relation  $g_f/g_s = 2$ , conformément à la formule de la maille. Les atomes  $O^{2-}$  sont quant à eux situés sur un site 18h, dont la seule

opération de symétrie est un miroir. Par conséquent, la symétrie de site est  $C_s$  d'ordre 2. De même, nous pouvons vérifier que  $g_f/g_s = 6$ . Nous construisons alors la table de caractère des symétries de sites pour chaque atome.

La symétrie de site du cation  $M^{III}$  étant égale à la symétrie du groupe facteur, seuls les mouvements de translations des atomes sont à considérer, soit pour  $M^{III}$  :  $\Gamma_{3N} = A_{2u} + E_u$ .

Les deux cations  $M^{II}$  possèdent une symétrie de site  $D_3$ . L'application des translations sur ces atomes donnent pour  $M^{II}$  :  $\Gamma_{3N}(D_3) = A_2 + E$ . Les tables de corrélation permettent alors de remonter du groupe de symétrie de site au groupe facteur. Par conséquent, la contribution des atomes  $M^{II}$  au groupe facteur devient  $\Gamma_{3N}(D_{3h}) = A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$ .

Les six atomes  $O^{2-}$  possèdent une symétrie de site  $C_s$ . Les translations de ce groupe de symétrie donnent :  $\Gamma_{3N}(C_s) = 2A' + A''$ . De la même façon, nous pouvons corréler la symétrie de site à la symétrie de la maille, ce qui donne :  $\Gamma_{3N}(D_{3h}) = 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u + A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + 2A_{2u} + A_{1u} + 3E_u$ .

Les  $3N = 27$  modes de réseau contiennent également les modes acoustiques que nous devons soustraire pour obtenir les représentations irréductibles des modes de vibration. Nous pouvons alors identifier leur activité infrarouge et raman :

- Modes actifs en IR :  $3A_{2u} + 4E_u$ .
- Modes actifs en Raman :  $2A_{1g} + 4E_g$

Tableau F- 1 : Modes normaux de vibration de  $[M_2^{II}M_1^{III}O_6]$

| $D_{3d}$                     | $A_{1g}$ | $A_{2g}$ | $E_g$   | $A_{1u}$ | $A_{2u}$ | $E_u$  | Nombre de modes       |
|------------------------------|----------|----------|---------|----------|----------|--------|-----------------------|
|                              | (Raman)  |          | (Raman) |          | (IR - z) | R -xy) |                       |
| $\Gamma_{M(III)}$            |          |          |         |          | 1        | 1      | $3N = 3$              |
| $\Gamma_{2M(II)}$            |          | 1        | 1       |          | 1        | 1      | $3N = 6$              |
| $\Gamma_{6O}$                | 2        | 1        | 3       | 1        | 2        | 3      | $3N = 18$             |
| $\Gamma_{3N}$                | 2        | 2        | 4       | 1        | 4        | 5      | $3N \text{ tot} = 27$ |
| $\Gamma_{\text{acoustique}}$ |          |          |         |          | 1        | 1      | 3                     |
| $\Gamma_{\text{vibration}}$  | 2        | 2        | 4       | 1        | 3        | 4      | $3N-3 = 24$           |

## F.2. Analyse vibrationnelle des anions

### F.2.1. Analyse vibrationnelle des anions dans leur symétrie libre.

#### F.2.1.1. Anions de symétrie $T_d$ : $\text{ClO}_4^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$

Les anions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans leurs symétries libres et non perturbées appartiennent au groupe de symétrie  $T_d$ . Les 9 modes de vibrations ( $3N-6$ ) de ces molécules se décomposent dans les représentations irréductibles suivantes (**Tableau F-2**) :

$$\Gamma_{\text{élongation}} : A_1 + T_2$$

$$\Gamma_{\text{déformation}} : E + T_2$$

**Tableau F-2 : Modes normaux de vibration des anions de symétrie  $T_d$**

| $T_d$                         | E  | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | Représentation<br>irréductible |
|-------------------------------|----|--------|--------|--------|-------------|--------------------------------|
| $\Gamma_{\text{at inchangé}}$ | 5  | 2      | 1      | 1      | 3           |                                |
| $\Gamma_{\text{trans}}$       | 3  | 0      | -1     | -1     | 1           | $T_2$                          |
| $\Gamma_{3N}$                 | 15 | 0      | -1     | -1     | 3           | $A_1 + E + T_1 + 3T_2$         |
| $\Gamma_{\text{rot}}$         | 3  | 0      | -1     | 1      | -1          | $T_1$                          |
| $\Gamma_{\text{vib}}$         | 9  | 0      | 1      | -1     | 3           | $A_1 + E + 2T_2$               |
| $\Gamma_{\text{élongation}}$  | 4  | 1      | 0      | 0      | 2           | $A_1 + T_2$                    |
| $\Gamma_{\text{déformation}}$ | 5  | -1     | 1      | -1     | 1           | $E + T_2$                      |

Les 9 modes de vibration se décomposent selon : un mode d'élongation symétrique ( $\nu_1$ ,  $A_1$ , Raman), deux modes dégénérés de déformation symétrique ( $\nu_2$ , E, Raman), trois modes dégénérés d'élongation antisymétrique ( $\nu_3$ ,  $T_2$ , IR et Raman) et trois modes dégénérés de déformation antisymétrique ( $\nu_4$ ,  $T_2$ , IR et Raman).

### F.2.1.2. Anion $\text{SO}_4^{2-}$

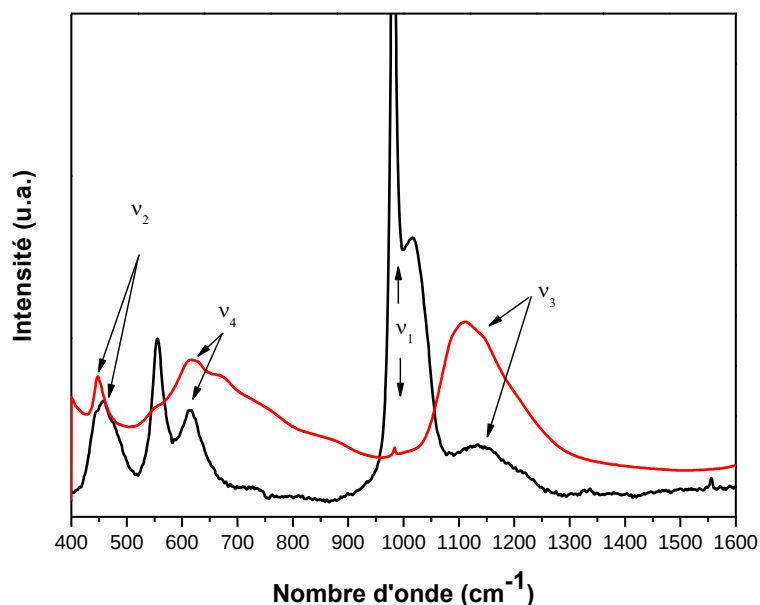


Figure F-1 : Spectres Infrarouge et Raman des échantillons  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}\text{-SO}_4$  avec  $x_{\text{feuille}} = 0,33$

Les modes de vibrations des ions sulfate intercalés dans la structure HDL sont présentés **Figure F-1**. De nombreux minéraux de la famille des HDL possèdent des anions sulfate intercalés tels que honessite, hydrohonessite et carboydite. Notons que dans ces phases tous les modes de symétrie sont actifs à la fois en IR et en Raman, impliquant que l'ion sulfate est de plus basse symétrie (**Tableau F-3**). De plus, le mode de vibration  $v_3$  présente clairement une levée de dégénérescence. Le mode de vibration  $v_2$  de symétrie E, présente une bande unique en IR alors que deux bandes distinctes sont observées en Raman. Le seul sous groupe de symétrie satisfaisant ces conditions est alors la symétrie  $C_{2v}$ .

Tableau F-3 : Fréquences des modes actifs en Infrarouge et Raman.

|               | Sulfate en symétrie libre ( $T_d$ ) [30] |       | Phase HDL sulfatée |       |
|---------------|------------------------------------------|-------|--------------------|-------|
|               | Infrarouge                               | Raman | Infrarouge         | Raman |
| $v_1 (A_1)$   |                                          | 981   | 984                | 980   |
| $v_2 (A_2'')$ |                                          | 451   | 447                | 459   |
| $v_3 (E')$    | 1104                                     | 1104  | 1000-1320          | 1133  |
| $v_4 (E')$    | 613                                      | 613   | 615                | 614   |

### F.2.1.3. Anion de symétrie $D_{3h}$ : $\text{NO}_3^-$ et $\text{CO}_3^{2-}$

Les anions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans leurs symétries libres appartiennent au groupe de symétrie  $D_{3h}$ . Les 6 modes de vibrations ( $3N-6$ ) de ces molécules se décomposent dans les représentations irréductibles suivantes :

$$\Gamma_{\text{élongation}} : A_1' + E'$$

$$\Gamma_{\text{déformation}} : A_2'' + E'$$

Les 6 modes de vibrations se décomposent selon : un mode d'élongation symétrique ( $\nu_1$ ,  $A_1'$ , Raman), un mode de déformation symétrique ( $\nu_2$ ,  $A_2''$ , IR), deux modes dégénérés d'élongation antisymétrique ( $\nu_3$ ,  $E'$ , IR) et deux modes dégénérés de déformation antisymétrique ( $\nu_4$ ,  $E'$ , IR et Raman) (**Tableau F-4**).

**Tableau F-4 : Modes normaux de vibration des anions de symétrie  $D_{3h}$**

| $D_{3h}$                      | E  | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | Représentation<br>irréductible     |
|-------------------------------|----|--------|--------|------------|--------|-------------|------------------------------------|
| $\Gamma_{\text{at inchagé}}$  | 4  | 1      | 2      | 4          | 1      | 2           |                                    |
| $\Gamma_{\text{trans}}$       | 3  | 0      | -1     | 1          | -2     | 1           | $E' + A''$                         |
| $\Gamma_{3N}$                 | 12 | 0      | -2     | 4          | -2     | 2           | $A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$ |
| $\Gamma_{\text{rot}}$         | 3  | 0      | -1     | -1         | 2      | -1          | $A_2' + E''$                       |
| $\Gamma_{\text{vib}}$         | 6  | 0      | 0      | 4          | -2     | 2           | $A_1' + 2E' + A_2''$               |
| $\Gamma_{\text{élongation}}$  | 3  | 0      | 1      | 3          | 0      | 1           | $A_1' + E'$                        |
| $\Gamma_{\text{déformation}}$ | 3  | 1      | -1     | 1          | -2     | 1           | $A_2'' + E'$                       |



# Annexe G

## Simulation quantique

---

### **G.1. Un exemple de l'apport de la modélisation : Le calcul du spectre de vibration d'un HDL**

La chimie théorique permet, par l'application des lois de la mécanique quantique, de construire un modèle d'un système chimique (moléculaire ou cristallin) et de simuler ses propriétés électroniques et structurales.

Par certains aspects, la modélisation offre des avantages par rapport à l'expérience. Par exemple, elle permet de travailler avec des échantillons parfaitement purs ou encore de faire varier facilement différents paramètres (nature des atomes impliqués, charge du système, position des groupements chimiques...). Toutefois, elle possède également un certain nombre de limitations, la principale étant la taille des systèmes modélisable. Enfin, dans la mesure où l'on travaille sur un modèle, se pose également la question de la validité de ce modèle. On voit donc que chaque approche, expérimentale ou théorique, possède ses avantages et ses inconvénients. L'idée est alors de combiner ces approches pour profiter de leurs forces respectives et aller plus loin dans l'étude du système d'intérêt.

Pour illustrer cette idée, l'objectif de la présente annexe est d'appliquer cette approche à l'étude des vibrations d'un HDL  $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ (\text{Cl}^-)$ ,  $m\text{H}_2\text{O}$ . Deux systèmes ont été envisagés :

Le cas anhydre ( $m = 0$ ) qui sera désigné comme HTC.

Le cas d'une hydratation à humidité ambiante ( $\text{RH} = 25\text{-}30\%$  où  $m = 2$ ) qui sera désigné comme  $\text{HTC} \cdot \text{H}$ .

Les données expérimentales, obtenues par spectroscopies IR et Raman, sont comparées aux données théoriques, calculées pour leur part dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliquée aux systèmes périodiques.

## G.2. Méthode de calcul

Le calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles de ces systèmes a été réalisé en DFT à l'aide du logiciel Crystal09 [1, 2].

Parmi les nombreuses fonctionnelles permettant de relier la densité électronique et l'énergie du système, le choix s'est porté sur la fonctionnelle hybride B3LYP [3, 4] qui a déjà montré de bonnes performances pour la simulation des propriétés vibrationnelles de matériaux ioniques et semi-ioniques [5-7]. Le code Crystal a la particularité de décrire la fonction d'onde d'un système périodique dans une base de fonctions gaussiennes centrée sur les atomes (au lieu d'un couplage entre ondes planes et pseudopotentiels). Cette approche, similaire à celle employée pour traiter les systèmes moléculaires, nous a paru adaptée à la description des interfaces solides liquide et plus particulièrement à la description des interactions entre les feuillets et les espèces présentes dans l'espace interfoliaire. Ces fonctions gaussiennes sont ensuite contractées pour décrire les différentes couches électroniques de chaque atome constituant l'HDL. Toutes les couches électroniques sont décrites explicitement (pas de pseudopotentiels) pour l'ensemble des atomes du système. Ainsi, au magnésium, à l'aluminium, au chlore, à l'oxygène et à l'hydrogène correspondent les contractions (8s)-(511sp)-(1d), (8s)-(621sp)-(1d), (8s)-(6311sp)-(1d), (8s)-(411sp)-(1d) et (211s)-(1p) respectivement. Ces jeux de fonctions de base ont déjà été utilisés pour décrire des hydroxydes d'aluminium [8] et de magnésium [9]. La base du chlore a été, quant à elle, extraite de la référence [10].

Le niveau d'approximation pour le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange est contrôlé par cinq paramètres [1]. Pour cette étude, les valeurs 7 7 7 8 18 ont été utilisées. Le seuil de convergence de l'énergie lors du processus SCF (champ auto-cohérent) été fixé à  $10^{-10}$  Ha pour les optimisations de géométrie ainsi que pour les calculs de fréquences. L'intégration numérique de la contribution d'échange corrélation a été réalisée sur le volume de la maille au moyen de la grille XLGRID qui contient 75 point radiaux et 974 point angulaires conduisant à une erreur sur la densité de charge de l'ordre de  $10^{-5}$  |e| pour les deux systèmes. L'espace réciproque a été échantillonné selon un sous réseau défini par un facteur de rétrécissement de 4 (le long de chacun des 3 vecteurs du réseau), ce qui correspond à respectivement 24 et 36 vecteurs k indépendants dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin pour les systèmes anhydre et hydraté.

Les fréquences ont été calculées uniquement au point  $\Gamma$  dans le cadre de l'approximation des vibreurs harmoniques. A partir des fréquences obtenues pour les

différents modes de vibration, les spectres théoriques ont été construits comme somme de fonctions lorentziennes  $F$  de formule :

$$F(\omega; \omega_{theo}, I_{theo}, \gamma) = \frac{I_{theo}}{\gamma} \left[ \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_{theo})^2 + \gamma^2/4} \right]$$

Avec  $\omega_{theo}$  et  $I_{theo}$  représentant les fréquences et intensité des modes de vibrations calculées et  $\gamma$  le facteur d'amortissement du mode de vibration qui dépend de la durée de vie du phonon. N'étant pas en mesure de calculer ce facteur dans le cadre de la méthode de calcul employée, une valeur arbitraire de  $8 \text{ cm}^{-1}$  (identique pour tous les modes) a été utilisée.

Pour déterminer la contribution de chaque atome aux différents modes de vibrations des deux matériaux, des substitutions isotopiques ont été réalisées. Cette opération consiste à faire varier la masse d'un atome et à suivre l'effet de cette variation sur les fréquences calculées. L'amplitude de la perturbation en fréquence dépend de la participation de l'atome dans le mode. En effet, dans le cadre de l'approximation harmonique, la fréquence de vibration d'un oscillateur dépend de deux facteurs :

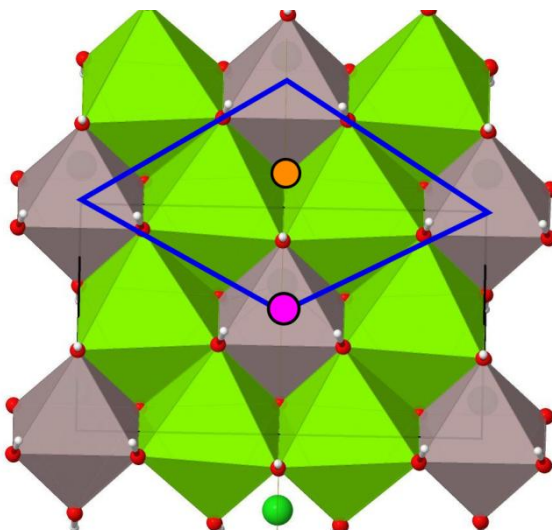
$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$k$ , la constant de raideur de l'oscillateur et  $m$  la masse réduite des atomes intervenant dans le mode. Si le calcul des constantes de raideur passe par celui de la matrice hessienne (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées) dont la construction est extrêmement couteuse en temps de calcul, celui de la masse réduite est quant à lui presque instantané. Le calcul des déplacements isotopique peut ainsi être réalisé pour un coût computationnel nul.

Dans le cadre de cette étude, les masses d'Al, Mg, Cl et H ont été tour à tour augmentées de 20%.

### G.3. Structure de HTC et HTC•H

La maille élémentaire des HDL est dérivée de celle de la Brucite qui appartient au groupe hexagonal de symétrie  $R\bar{3}m$ . Dans le cadre de calculs *ab initio*, il n'est pas possible d'avoir recours à une occupation partielle des sites de symétrie. Pour modéliser l'abondance relative des cations divalents et trivalents au sein des feuillet, une supermaille a été construite (**Figure G-1**), permettant d'accéder à un nombre de positions équivalentes (3 pour l'ensemble des cations) compatible avec le ratio désiré (2 pour  $\text{Mg}^{\text{II}}$  et 1 pour  $\text{Al}^{\text{III}}$ ).



**Figure G-1 : Répartition des Octaèdres d'hydroxydes d'Al<sup>III</sup> en gris et de Mg<sup>II</sup> en vert au sein d'un feuillet. La supermaille est représentée en bleu.**

Bien que ce modèle ne représente qu'un seul type de répartition des cations au sein des feuillets, il est pertinent dans le cas de HTC et HTC·H où cet enchainement ordonné est la seule possibilité permettant de minimiser les répulsions électrostatiques. Par ailleurs, cette répartition particulière des cations provoque un abaissement de symétrie du système d'hexagonal vers une symétrie monoclinique pour HTC et triclinique pour HTC·H (dû à la présence des molécules d'eau). Les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille ont été optimisés dans ces symétries et il est apparu que les paramètres de maille sont restés proche de ceux d'un système hexagonal. Le **Tableau G-1** compare les paramètres de maille ainsi calculés aux données expérimentales.

| Paramètres de maille |  | HTC   |       | HTC·H |       |
|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|
|                      |  | Théo. | Exp.  | Théo. | Exp.  |
| a                    |  | 3,07  | 3,05  | 3,12  | 3,05  |
| c                    |  | 22,66 | 22,31 | 24,36 | 23,07 |
| C <sub>0</sub>       |  | 7,55  | 7,44  | 8,12  | 7,69  |
| α                    |  | 96,9  | 90    | 95,4  | 90    |
| β                    |  | 83,1  | 90    | 84,6  | 90    |
|                      |  | 120,1 | 120   | 120,4 | 120   |
| Volume               |  | 184,4 | 179,5 | 204,5 | 185,9 |

**Tableau G-1 : Paramètres de maille (longueurs en Å, angles en °) et volumes de maille (en Å<sup>3</sup>) calculés et mesurés pour HTC et HTC·H. C<sub>z</sub> représente l'espace interfoliaire.**

L'accord entre les valeurs théorique et les données expérimentales est bon avec un écart inférieur à 6% pour les distances et 8% pour les angles (traduisant tout de même une légère déformation de la structure). L'augmentation du volume de la maille lors de

l'hydratation du matériau est bien reproduite. Cette augmentation se traduit par un gonflement de l'espace interfoliaire et donc une augmentation de  $C_0$ .

L'exploitation de ces modèles théoriques permet d'aller plus loin dans la description de ces matériaux dans le sens où ils donnent accès aux positions des différents atomes dans la maille renseignant notamment sur la structure des espèces (l'anion chlorure et l'eau) situées dans l'espace interfoliaire. La **Figure G-2** met en évidence la position de  $\text{Cl}^-$  vis-à-vis des feuillets, permettant de déterminer la nature des sites qu'il occupe, tandis que les différents paramètres structuraux de ces sites (distances entre les centres des atomes et angles entre les liaisons) sont reportés dans la **Figure G-3**. Dans le cas de HTC, le chlorure se place au centre d'un site prismatique dont chacun des sommets est formé par un hydroxyle. L'orientation de ces derniers, pointant vers l'anion (angles  $\text{O-H-Cl} < 180^\circ$ ), ainsi que les distances  $\text{H} - \text{Cl}$  ( $\sim 2,4 \text{ \AA}$ ) mettent en évidence la présence de 6 liaisons hydrogènes. Ces liaisons ne sont pas toutes équivalentes, ceci s'explique par le fait que l'environnement du chlorure n'est pas symétrique entre les deux feuillets. En effet, ce dernier se trouve « au-dessus » d'une des faces d'un octaèdre d' $\text{Al}^{\text{III}}$  mais « au-dessous » d'une cavité formée par trois octaèdres, 2 de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  et 1 d' $\text{Al}^{\text{III}}$ . La situation du chlorure est différente lorsque le matériau est hydraté : dans HTC-H, les molécules d'eau s'alignent sur le même  $C_0$  que le chlorure pour former un plan équidistant des deux feuillets. L'intersection de ce plan et du site prismatique est un triangle dont 2 des 3 sommets sont occupés par les molécules d'eau. Ceci s'explique par le fait qu'étant de meilleurs accepteurs de liaisons hydrogènes que  $\text{Cl}^-$ , leur interaction avec les hydroxyles des feuillets est préférentielle. L'anion est alors repoussé du centre du site vers le troisième sommet du triangle et ne forme alors plus que deux liaisons hydrogènes avec les feuillets. Cette perte de coordination est compensée par la formation de 4 liaisons hydrogène avec les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Il apparaît ainsi que l'hydratation du matériau a une influence sur l'environnement de l'anion ainsi que sur ses interactions avec le feuillet.

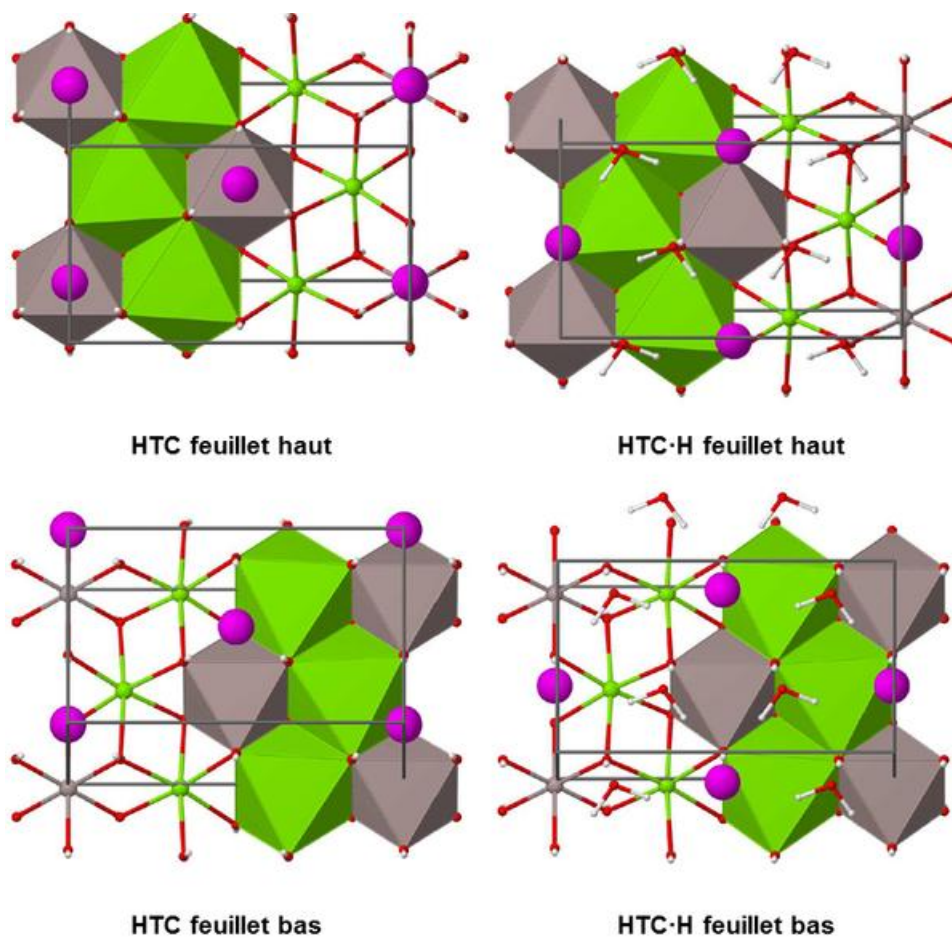
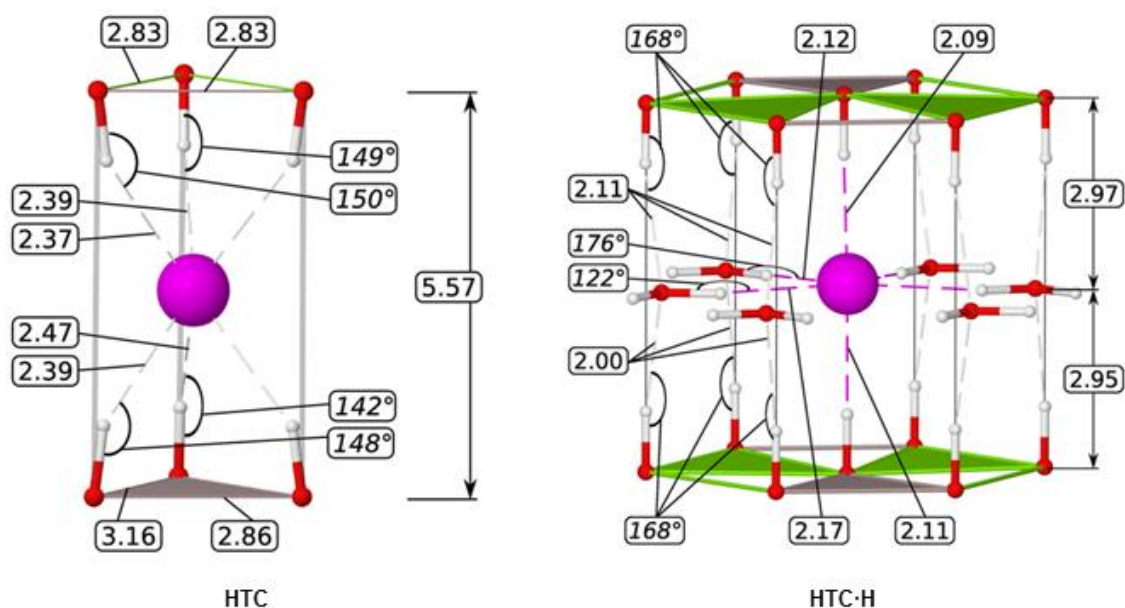


Figure G-2 : Vues du dessus et du dessous des HDL le long du plan (001). Les octaèdres de Mg<sup>II</sup> et Al<sup>III</sup> sont en vert et en gris respectivement, les chlorures en mauve. Dans un but de clarté les polygones n'ont été que partiellement représentés.



**Figure G-3 : Site prismatique de l'anion dans l'espace interfoliaire (le chlore est en mauve).**  
**Principales valeurs pour les distances et angles (en Å et en °) sont reportés. Les triangles gris et vert**  
**représentent les faces des octaèdres d'hydroxydes d'Al<sup>III</sup> et de Mg<sup>II</sup> respectivement.**

#### G.4. Vibrations de HTC et HTC·H :

Un autre moyen de sonder la structure de ces matériaux consiste à modéliser leur signature vibrationnelle. Ainsi, les spectres Infra Rouge calculés sont comparés aux spectres expérimentaux dans la **Figure G-4**. On constate, pour les deux matériaux, un bon accord entre théorie et expérience pour la gamme spectrale (0 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ ). L'écart entre les valeurs calculées et mesurées est plus important aux hautes fréquences. Cela s'explique par le fait que ces bandes correspondent à des modes d'élongations O – H pour lesquels l'anharmonicité est importante, or celle-ci est totalement négligée dans le modèle employé. Afin d'obtenir une estimation de sa valeur, l'anharmonicité de l'élongation antisymétrique O – H a été calculée pour la brucite. Ces calculs ont montré que les fréquences théoriques étaient surestimées de  $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond au décalage observé pour HTC. L'idéal serait, bien entendu, de prendre en compte les effets de l'anharmonicité sur l'ensemble des modes de vibration de ces matériaux mais le code de calcul, ainsi très certainement que la puissance de calcul disponible pour cette étude, ne le permettent pas.

Pour entrer plus en détail dans l'analyse des spectres, il convient de se concentrer dans un premier temps sur le matériau déshydraté. Le **Tableau G-2** liste les fréquences des 45 modes de vibration de HTC ainsi que les déplacements isotopiques calculés pour Mg, Al et H.

L'observation des déplacements isotopiques permet de quantifier l'implication des différents constituants de l'HDL pour chaque bande observée expérimentalement. Il apparaît que les contributions des cations et de l'anion sont bien séparées. Ainsi, les deux premières bandes du spectre (situées à  $\sim 70$  et  $\sim 170$   $\text{cm}^{-1}$ ) sont des modes propres aux vibrations du chlorure, tandis que les bandes à  $\sim 400$  et  $\sim 450$   $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux déplacements de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  et  $\text{Al}^{\text{III}}$  respectivement. Les déplacements isotopiques de l'hydrogène mettent en évidence les bandes propres aux modes de vibration des hydroxyles du feuillet. Aucun de ces modes ne possède une contribution de  $\text{Cl}^-$ , l'énergie de liaison O-H des groupements hydroxyles du feuillet n'est donc pas affectée par les interactions entre le feuillet et l'anion interfoliaire.

Enfin, voyons l'effet de l'hydratation de l'HDL sur son spectre de vibration (**Figure G-4**). Celui-ci se traduit principalement par l'apparition d'une bande correspondant au mode de déformation des molécules d'eau vers  $1630$   $\text{cm}^{-1}$ . D'autre part, le couplage avec les modes de vibration des molécules d'eau conduit à un plus grand éclatement des bandes de déformation ( $650 - 1000$   $\text{cm}^{-1}$ ) et d'élongation ( $3100 - 3700$   $\text{cm}^{-1}$ ) des hydroxyles du feuillet.

**Tableau G-2 : Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) et intensités IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ ) calculées pour HTC. Déplacements isotopiques  $\Delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de Mg, Al, Cl et H calculés pour une augmentation de 20% de leur masse atomique ; seuls les déplacements  $> 5$   $\text{cm}^{-1}$  ont été reportés (10 pour H).**

| Mode   | I   | $\Delta$ : | Mg    | Al    | Cl    | H | Mode    | I    | $\Delta$ : | Mg | Al | Cl | H     |
|--------|-----|------------|-------|-------|-------|---|---------|------|------------|----|----|----|-------|
| 1 70   | 31  |            |       |       | -5,0  |   | 28 716  | 721  |            |    |    |    | -56,8 |
| 2 71   | 27  |            |       |       | -5,1  |   | 29 721  | 862  |            |    |    |    | -52,6 |
| 3 172  | 146 |            |       |       | -12,1 |   | 30 769  | 344  |            |    |    |    | -62,9 |
| 4 173  | 0   | -11,5      |       |       |       |   | 31 779  | 440  |            |    |    |    | -63,9 |
| 5 238  | 1   | -7,4       | -9,7  |       |       |   | 32 780  | 84   |            |    |    |    | -60,5 |
| 6 299  | 9   |            |       |       |       |   | 33 794  | 27   |            |    |    |    | -66   |
| 7 302  | 1   |            |       |       |       |   | 34 889  | 142  |            |    |    |    | -68,9 |
| 8 334  | 9   |            |       |       |       |   | 35 921  | 13   |            |    |    |    | -73,7 |
| 9 337  | 30  |            |       |       |       |   | 36 921  | 126  |            |    |    |    | -73,4 |
| 10 346 | 1   | -5,3       |       |       |       |   | 37 934  | 300  |            |    |    |    | -74,9 |
| 11 367 | 26  | -16,4      |       |       |       |   | 38 1004 | 27   |            |    |    |    | -77,7 |
| 12 369 | 0   | -18,0      |       |       |       |   | 39 1035 | 42   |            |    |    |    | -82,1 |
| 13 390 | 477 | -21,0      |       |       |       |   | 40 3629 | 150  |            |    |    |    | -297  |
| 14 392 | 536 | -19,8      |       |       |       |   | 41 3639 | 960  |            |    |    |    | -298  |
| 15 395 | 57  | -9,5       |       |       |       |   | 42 3643 | 96   |            |    |    |    | -298  |
| 16 401 | 34  | -8,0       |       |       |       |   | 43 3653 | 1665 |            |    |    |    | -299  |
| 17 408 | 1   |            |       |       |       |   | 44 3682 | 696  |            |    |    |    | -301  |
| 18 449 | 49  |            |       |       |       |   | 45 3722 | 125  |            |    |    |    | -304  |
| 19 451 | 143 |            |       | -19,7 |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 20 453 | 214 |            |       | -22,1 |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 21 477 | 3   | -8,8       |       |       |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 22 479 | 9   | -6,3       |       |       |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 23 481 | 18  |            |       |       |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 24 548 | 88  |            |       | -13,4 |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 25 557 | 135 |            |       | -14,9 |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 26 559 | 2   |            |       |       |       |   |         |      |            |    |    |    |       |
| 27 658 | 538 | -10,6      | -18,1 |       |       |   |         |      |            |    |    |    |       |

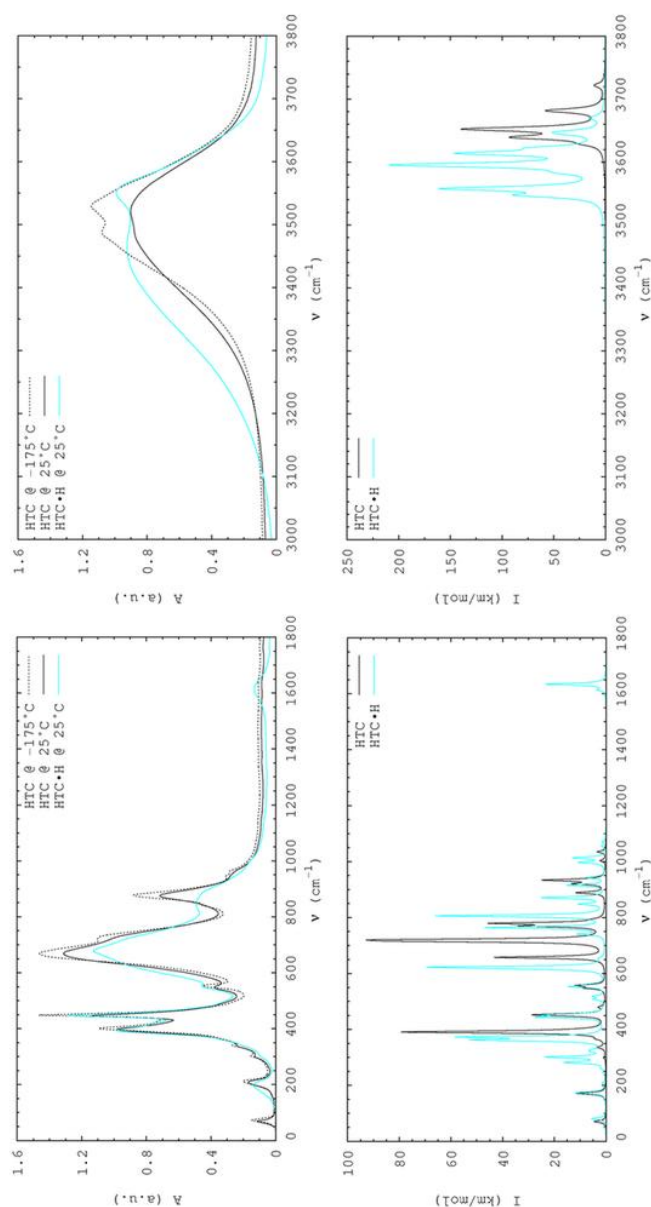


Figure G-4 : Comparaison des spectres Infra rouges expérimentaux (à gauche) et calculés (à droite) de HTC et HTC-H

## G.5. Bibliographie

1. Dovesi, R., et al., *Crystal09 user's manual*. 2009: Torino.
2. Dovesi, R., et al., CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 2005. **220**(5-6-2005): p. 571-573.

3. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
4. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
5. Dovesi, R., et al., *Ab initio quantum-mechanical simulation of the Raman spectrum of grossular*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(4): p. 416-418.
6. Orlando, R., et al., *Vibrational Spectrum of Katoite  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_4]_3$ : A Periodic ab Initio Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **110**(2): p. 692-701.
7. Valenzano, L., et al., Ab initio quantum-mechanical prediction of the IR and Raman spectra of  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Uvarovite garnet. International Journal of Quantum Chemistry, 2010. **110**(2): p. 416-421.
8. Demichelis, R., et al., Physico-Chemical Features of Aluminum Hydroxides As Modeled with the Hybrid B3LYP Functional and Localized Basis Functions. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(27): p. 13107-13134.
9. Pascale, F., et al., Vibrational spectrum of brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. Chemical Physics Letters, 2004. **396**(4–6): p. 308-315.
10. Apra, E., et al., On the structural properties of NaCl : an ab initio study of the B1-B2 phase transition. Journal of Physics: Condensed Matter, 1993. **5**: p. 2969-2976.