



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Génie des matériaux

THÈSE

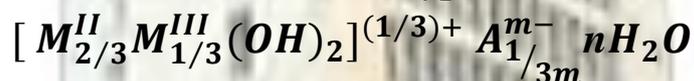
En vue de l'obtention du
Diplôme de Magister

Présentée et Soutenue par :

ZERADNI Amina

Intitulé

*Synthèse, Caractérisation et propriétés des
matériaux de type :*



avec $A: CO_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-$

Spécialité : Chimie

Option : *Elaboration et durabilité des éco-matériaux minéraux*

Soutenue le 01/06/2016

Le jury est composé de :

Prof, BETTAHAR Nourredine

Dr, BAHMANI Abdellah

Prof, BENDRAOUA Abdelaziz

Dr, MORSLI Amine

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

U.S.T.O-M.B

U.S.T.O-M.B

U.S.T.O-M.B

U.S.T.O-M.B

Année Universitaire 2015 / 2016



DEDICACE

Je dédie ce travail :

A mes chers parents.

Aux hommes qui m'ont soutenu: Mr. BENALI Ahmed,

Mr. KARKEB Oussama et Mr. FATAH Mustapha.

A mes chères sœurs et mon cher frère.

A mes chers neveux: Ali Amir, Islam, Chamseddine

Mohamed, Wassim Tayeb.

A mes chères nièces: Romayssa et Maria.

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mr. BAHMANI Abdellah qui a accepté de me proposer ce sujet sans hésiter de m'encourager et me donner des conseils tout au long de ce parcours.

Ainsi, je remercie Mr. BETTAHAR Nourredine le directeur du laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et applications (L.C.M.I.A) de l'université des sciences et de la technologie d'Oran "Mohamed Boudiaf" pour la confiance de m'accueillir dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury.

Sans oublier de présenter mes remerciements sincères aux membres du jury :

Mr. BENDRAOUA Abdelaziz professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran "Mohamed Boudiaf", qui a très aimablement accepté de faire partie du jury.

Mr. MORSLI Amine professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran "Mohamed Boudiaf", qui, en tant qu'examineur, a bien voulu juger ce travail.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I: Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	
I.1. Généralités.....	3
I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires.....	10
I.2.1. Structure.....	10
I.2.2. Composition des feuillets.....	11
I.2.3. La maille.....	11
I.2.3.1. Le paramètre de maille « a ».....	12
I.2.4. Entités interlamellaires.....	17
I.2.5. Distance interlamellaire « d ».....	18
I.3. Méthodes de synthèse.....	18
I.3.1. Les voies directes.....	18
I.3.1.1. Méthode de coprécipitation.....	19
I.3.1.1.1. Coprécipitation à sursaturation élevée.....	19
I.3.1.1.2. Coprécipitation à basse sursaturation.....	20
I.3.1.1.3. Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement.....	20
I.3.1.2. Hydrolyse induite.....	20
I.3.1.3. Méthode ‘sel + oxyde’.....	20
I.3.1.4. Synthèse à l’urée.....	21
I.3.1.5. Méthode de Sol gel.....	22
I.3.2. Les voies indirectes.....	22
I.3.2.1. Intercalation.....	22
I.3.2.2. Intercalation par dissolution et re-coprécipitation.....	25
I.3.2.3. Echange anionique.....	25
I.3.2.3.1. Les facteurs influents sur l’échange anionique.....	28
I.3.2.4. Reconstitution.....	29

I.3.2.5. Electrosynthèse.....	30
I.3.2.6. Synthèse à la surface d'un support.....	30
I.3.2.7. Traitement hydrothermal.....	30
I.3.2.7.1. Murissement.....	31
I.3.2.7.2. Recristallisation hydrothermale.....	31
I.4. Applications.....	31
I.4.1. Applications en catalyse.....	32
I.4.2. Charge minérale dans les polymères nanocomposites.....	33
I.4.3. Echange anionique et /ou adsorption.....	33
I.4.4. Applications médicales.....	35
I.4.5. Applications en électrochimie.....	36
I.4.6. Précurseurs de matériaux magnétiques.....	36
I.4.7. Piégeage-Restauration environnementale.....	36

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

II.1. Introduction.....	38
II.2. Synthèse des hydrotalcites.....	38
II.2.1. Produits chimiques.....	38
II.2.2. Verrerie.....	38
II.2.3. Matériel.....	39
II.2.4. Montage de synthèse.....	39
II.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	40
II.3.1. Modes opératoires.....	40
II.3.1.1. Méthode de coprécipitation en milieu aqueux.....	40
II.3.1.2. Méthode de coprécipitation en milieu alcoolique.....	41
II.3.1.3. Méthode de substitution anionique.....	43
II.3.1.3.1. Substitution de CO_3^{2-} par NO_3^-	43
II.3.1.3.2. Substitution de CO_3^{2-} par Cl^-	44
II.4. Caractérisation structurale.....	44
II.4.1. Caractérisation par la méthode de diffraction des rayons X.....	45
II.4.2. Caractérisation par la méthode spectroscopique infra-rouge.....	47

II.4.3. Analyse des phases [Ni-Ti-CO ₃], [Ni-Ti-NO ₃] et [Ni-Ti-Cl] obtenues en milieu aqueux.....	47
II.4.3.1. Caractérisation par DRX.....	47
II.4.3.2. Caractérisation par IRTF.....	51
II.4.3.2.1. La phase [Ni-Ti-CO ₃].....	51
II.4.3.2.2. La phase [Ni-Ti-NO ₃].....	52
II.4.3.2.3. La phase [Ni-Ti-Cl].....	53
II.4.4.3. Discussion.....	54
II.4.4. Analyse des phases [Ni-Ti-NO ₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu alcoolique...56	
II.4.4.1. Caractérisation par DRX.....	56
II.4.4.2. Caractérisation par IRTF.....	58
II.4.4.2.1. La phase [Ni-Ti-NO ₃].....	58
II.4.4.2.2. La phase [Ni-Ti-Cl].....	59
II.4.4.3. Discussion.....	50
II.4.5. Analyse des phases HDL préparées par substitution anionique.....	61
II.4.5.1. Caractérisation par DRX.....	61
II.4.5.2. Caractérisation par IRTF.....	63
II.4.5.2.1. La phase [S/Ni-Ti-CO ₃ /NO ₃].....	63
II.4.5.2.2. La phase [S/Ni-Ti-CO ₃ /Cl].....	64
II.4.5.3. Discussion.....	65

Chapitre.III: Applications des HDL préparés

III.1. Introduction.....	68
III.2. Fixation des anions sulfate, chromate et citrate.....	68
III.2.1. Matériaux et produits chimiques utilisés.....	68
III.2.2. Mode opératoire.....	68
III.3. Caractérisation des phases par DRX.....	69
III.4. Caractérisation des phases par spectroscopie infrarouge.....	71
III.4.1. La phase substituée [Ni-Ti-SO ₄].....	71
III.4.2. La phase substituée [Ni-Ti-CrO ₄].....	72
III.4.3. La phase substituée [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇].....	73
III.5. Discussion.....	74
Conclusion.....	80
Références bibliographiques.....	82

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Structure du graphite, AB formé par empilement de feuillets de graphène..	5
Figure I.2: Structure d'hydroxyde double lamellaire.....	6
Figure I.3: Représentation des feuilles des phyllosilicates (cookéite).....	7
Figure I.4: Schéma de la structure de l'hydroxyde double lamellaire.....	9
Figure I.5: Structure cristalline tridimensionnelle de la brucite $Mg(OH)_2$	10
Figure I.6: Structure générale d'un HDL montrant les deux modèles d'empilement polymorphe possibles: (a) hexagonal, (b) rhomboédrique.....	11
Figure I.8: Structure générale d'un HDL.....	13
Figure I.9: Les métaux incorporés dans les HDL.....	16
Figure I.10: Illustration schématique des différents termes utilisés pour caractériser un composé lamellaire.....	18
Figure I.11: Schéma représentatif d'une réaction d'intercalation.....	22
Figure I.12: Quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires.....	23
Figure I.13: Domaines d'application des HDL.....	32
Figure II.1: Montage de synthèse par coprécipitation.....	39
Figure II.2: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de $[Ni-Ti-CO_3]$, $[Ni-Ti-NO_3]$ ou $[Ni-Ti-Cl]$	41
Figure II.3: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de $[Ni-Ti-NO_3]$ ou $[Ni-Ti-Cl]$ en milieu alcoolique.....	42
Figure II.4: Montage utilisé pour la substitution de CO_3^{2-} par NO_3^- ou Cl^-	43
Figure II.5: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de $[Ni-Ti-NO_3]$ ou $[Ni-Ti-Cl]$ par substitution anionique en milieu alcoolique.....	44
Figure II.6: Techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.....	45
Figure II.7: Diffractomètre des rayons X de marque « D8 ADVANCE BRUKER »...46	
Figure II.8: Spectromètre « α ALPHA P ».....	47
Figure II.9: Diffractogramme des RX de la phase $[Ni-Ti-CO_3]$ synthétisée dans un milieu aqueux.....	48
Figure II.10: Diffractogramme de la phase $[Ni-Ti-NO_3]$ synthétisée en milieu aqueux.....	50
Figure II.11: Diffractogramme de la phase $[Ni-Ti-Cl]$ synthétisée en milieu aqueux...50	
Figure II.12: Spectre infrarouge du matériau $[Ni-Ti-CO_3]$ synthétisé en milieu aqueux.....	52

Figure II.13: Spectre infrarouge du matériau [Ni-Ti-NO ₃] synthétisé en milieu aqueux.....	53
Figure II.14: Spectre infrarouge du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu aqueux..	54
Figure II.15: Diffractogramme de RX des phases [Ni-Ti-CO ₃], [Ni-Ti-NO ₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux.....	55
Figure II.16: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-CO ₃], [Ni-Ti-NO ₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux.....	56
Figure II.17: Diffractogramme de RX du matériau [Ni-Ti- NO ₃] synthétisé en milieu alcoolique.....	57
Figure II.18: Diffractogramme de RX du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu alcoolique.....	57
Figure II.19: Spectre infrarouge de matériau [Ni-Ti-NO ₃] synthétisé en milieu alcoolique.....	58
Figure II.20: Spectre infrarouge du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu alcoolique.....	60
Figure II.21: Spectres infrarouge des phases [Ni-Ti-NO ₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux et alcoolique.....	61
Figure II.22: Diffractogramme de RX du matériau [S/Ni-Ti-CO ₃ /NO ₃].....	62
Figure II.23: Diffractogramme de RX du matériau [S/Ni-Ti-CO ₃ /Cl].....	62
Figure II.24: Spectre infrarouge du matériau [S/Ni-Ti-CO ₃ /NO ₃] synthétisé en milieu alcoolique.....	64
Figure II.25: Spectre infrarouge du matériau [S/Ni-Ti-CO ₃ /Cl] synthétisé en milieu alcoolique.....	65
Figure II.26: Diffractogrammes de RX des phases [Ni-Ti-CO ₃], [S/Ni-Ti-CO ₃ /NO ₃] et [S/Ni-Ti-CO ₃ /Cl].	66
Figure II.27: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-CO ₃], [S/Ni-Ti-CO ₃ /NO ₃] et [S/Ni-Ti-CO ₃ /Cl].....	67
Figure III.1: Diffractogramme de RX de la phase [Ni-Ti-SO ₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	69
Figure III.2: Diffractogramme de RXde la phase [Ni-Ti-CrO ₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	70

Figure III.3: Diffractogramme de RX de la phase [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	70
Figure III.4 : Spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-SO ₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	72
Figure III.5: Spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-CrO ₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	73
Figure III.6: Spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇] obtenue par substitution en milieu alcoolique.....	74
Figure III.7: Diffractogrammes de RX des phases [Ni-Ti-SO ₄], [Ni-Ti-CrO ₄] et [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇] enregistrés en utilisant une anode de cobalt.....	75
Figure III.8: Diffractogrammes de RX des phases [Ni-Ti-SO ₄], [Ni-Ti-CrO ₄] et [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇] enregistrés en utilisant une anode de cuivre.	75
Figure III.9: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-SO ₄], [Ni-Ti-CrO ₄] et [Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇].....	77
Figure III.10: Photos des poudres des phases HDL obtenues.....	78
Figure III.11: Images MEB des différentes phases.....	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Principales matrices inorganiques lamellaires (d'après C. Sanchez, 1996).....	8
Tableau I.2: Valeurs de paramètre de maille « c » en fonction de l'anion de compensation.....	12
Tableau I.3: Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrotalcite.....	13
Tableau I.4: La différence des rayons ioniques de chaque matrice.....	14
Tableau I.5: Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDL.....	15
Tableau I.6 : Propriétés d'échange anionique des HDL.....	28
Tableau II.1: Paramètres de maille et indexations des raies de $[Ni-Ti-CO_3]$	49
Tableau II.2: Paramètres de maille des diverses phases.....	55
Tableau II.3: Paramètres de maille des diverses phases.....	66
Tableau III.1: Paramètres de maille des diverses phases.....	76

INTRODUCTION

Introduction

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt pour la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres (silices lamellaires (magadiite, kenyaite), ou aux micas (muscovite, biotite)), soit anioniques (montmorillonites, saponites, etc ...), soit cationiques (HDL, sels basiques d'hydroxydes), les espaces interfeuillets peuvent contenir des entités inorganiques ou organiques.

Notre travail porte sur l'élaboration des phases de type "Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)" et leur caractérisation. Ceux-ci appartiennent à la large famille des argiles anioniques. Leur formule brute s'écrit $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}A^{-n}_{x/n}.mH_2O$ où M^{II} et M^{III} sont des cations métalliques à l'état d'oxydation +2 et +3 et A^{-n} l'anion de compensation permettant l'électroneutralité du matériau. Ces hydroxydes ont une structure de type brucite $Mg(OH)_2$ qui après calcination donnent des oxydes mixtes de type $M^{II}M^{III}_2O_4$ et des oxydes simples $M^{II}O$, qui sont des composés de haute réactivité.

Ces composés bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein du feuillet hydroxylé, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction, de caractère redox et acido-basique etc...ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse, analyse, environnement, batteries, médicament, etc....

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 les interactions au sein du feuillet, ou entre le feuillet et les espèces interfoliaires, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge s'avère indispensable, elle nous procure de multiples informations complémentaires, et a été d'avantage utilisée dans le but de caractériser la nature des espèces interfoliaires.

La structure du présent manuscrit est organisée comme suit :

Dans le chapitre I, nous rappelons tout d'abord les notions générales relatives aux matériaux lamellaires. Ce rappel est suivi d'un aperçu bibliographique sur la synthèse, la structure, les propriétés générales et les applications des phases HDL.

Le deuxième chapitre est consacré aux modes de préparation des HDL étudiés, à un bref aperçu des méthodes d'analyses utilisées et à la caractérisation des matériaux synthétisés. Nous avons sélectionné une seule structure hôte avec des feuillets composés de Ni^{2+} et Ti^{3+} et trois types d'anions y sont intercalés (CO_3^{2-} , NO_3^- et Cl^-) afin d'établir une comparaison. La synthèse a été faite en milieu aqueux et alcoolique par les méthodes de coprécipitation et substitution anionique.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude de l'échange de l'anion nitrate de l'HDL synthétisé par des anions inorganiques et organiques tel que le chromate (CrO_4^{2-}), le sulfate (SO_4^{2-}) et le citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), et ceci pour une éventuelle application en chimie analytique (purification, extraction etc...) ou en dépollution environnementale.

En conclusion, ils ont enfin récapitulé les principaux résultats obtenus et les perspectives de développement de ce travail.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES
HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES

I.1. Généralités

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des composés à structure lamellaire, lorsque les liaisons entre atomes se développent suivant deux directions de l'espace (x, y), les interactions suivant la troisième direction (z) étant plus faibles [1].

Les matériaux argileux sont parmi les minéraux les plus connus. Parmi ces matériaux, les argiles cationiques naturelles sont très répandues dans la nature par contre les argiles anioniques qui se distinguent des précédentes par des feuillets hydroxylés chargés positivement [2-3], sont au contraire rares et le plus souvent obtenues par synthèse [4-5]. Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitkneht au cours des années 1930 [6-7].

Leur développement s'est ensuite amplifié grâce aux travaux de Miyata et de Reichle dans les années 1980 [8-9]. Ces matériaux lamellaires constituent maintenant une famille de matériaux avec un éventail très large d'applications [10].

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés d'échange anionique [7], électrochimiques [5-6], médicales [11], catalytiques [12] et environnementales [13].

S. Solin (1984) [8] a établi une classification des composés lamellaires qui fait apparaître trois groupes en fonction de l'épaisseur des feuillets de constitution et en tenant compte de la rigidité des feuillets:

Groupe I

Les composés de ce groupe ont la particularité d'avoir des feuillets d'une seule couche d'atomes ce qui leur confère une grande flexibilité quant aux distorsions. Ainsi, il sera relativement aisé de provoquer des perturbations intrafeuille. On peut citer les exemples du graphite et du nitrure de bore.

Groupe II

Les composés de ce groupe sont souvent constitués de feuillets avec trois couches d'atomes. Cette structure sera plus résistante aux distorsions. On peut citer comme exemples les dichalcogénures (MS_2), l'oxychlorure de fer ($FeOCl$) et les argiles anioniques.

Groupe III

On peut compter dans ce groupe des composés avec une épaisseur de feuillet allant jusqu'à sept atomes, ce qui leur confère une grande rigidité. On peut citer en particulier l'exemple des argiles cationiques ou phyllosilicates, constituées de couches octaédriques condensées en sandwich entre deux couches tétraédriques.

Cette classification est intéressante du fait qu'elle est directement liée à une des caractéristiques importantes des composés lamellaires: la rigidité des feuillets constitutifs. Dans cette approche, Thorpe et al. [14] ont établi une relation qui relie la distance interlamellaire à la rigidité de l'interfeuillet, du feuillet ainsi qu'à la composition en cation trivalent, la dimension du cation et enfin la dimension de l'anion intercalé [15]

$$d_n(x) = \frac{2(r_{M^{II}} - r_{M^{III}})[1 - (1-x)_q] + h_A[1 - (1-x_p)]}{2(r_{M^{II}} - r_{M^{III}}) + h_A}$$

Où

d : la distance interfeuillet,

p : la rigidité de l'interfeuillet (exemple $p = 4,84 \pm 0,06$ pour les HDL [16]),

q : la rigidité du feuillet,

x : la composition en trivalent,

h_A : la dimension de l'anion,

r_M : la dimension du cation.

On représente schématiquement dans les figures suivantes I.1, I.2, I.3 les différents groupes des matériaux lamellaires.

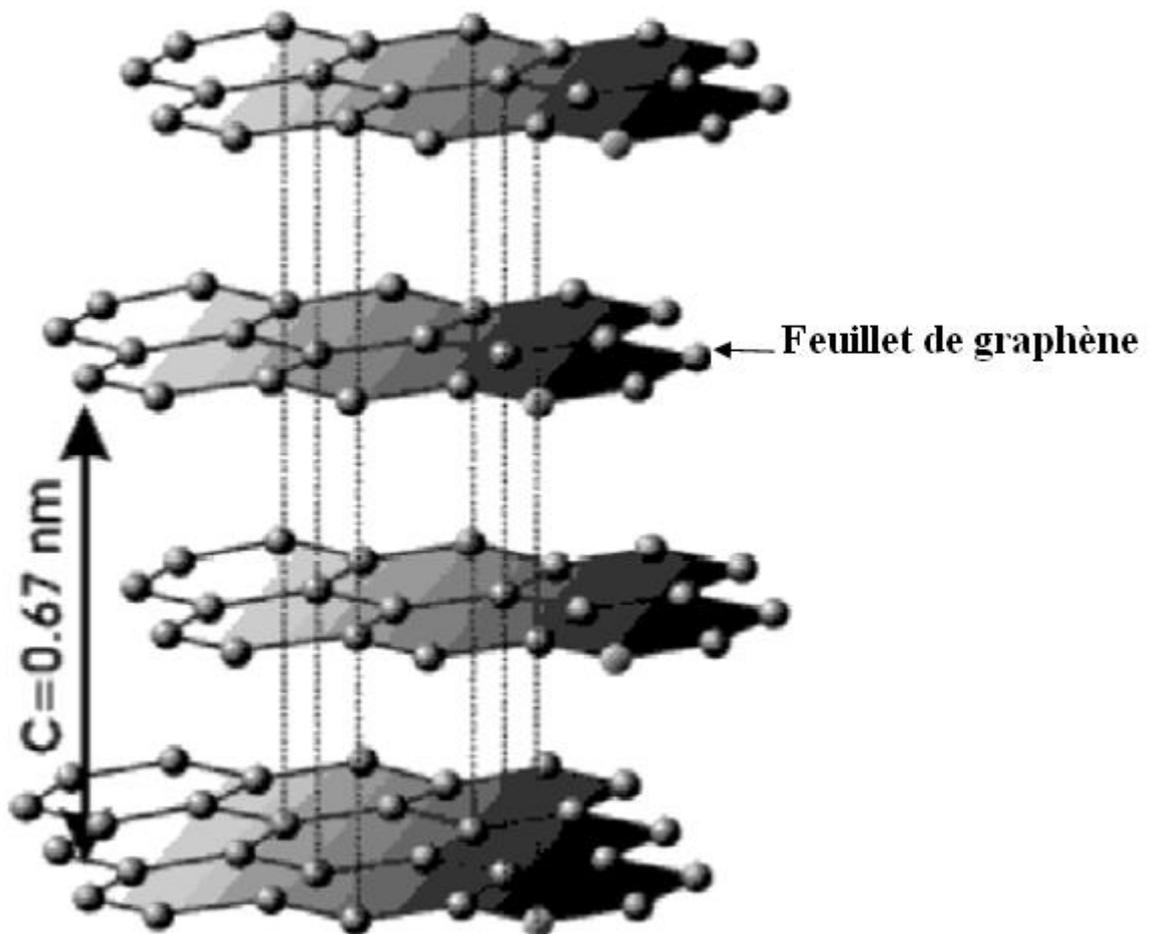


Figure I.1: Structure du graphite, AB formé par empilement de feuillets de graphène [17]

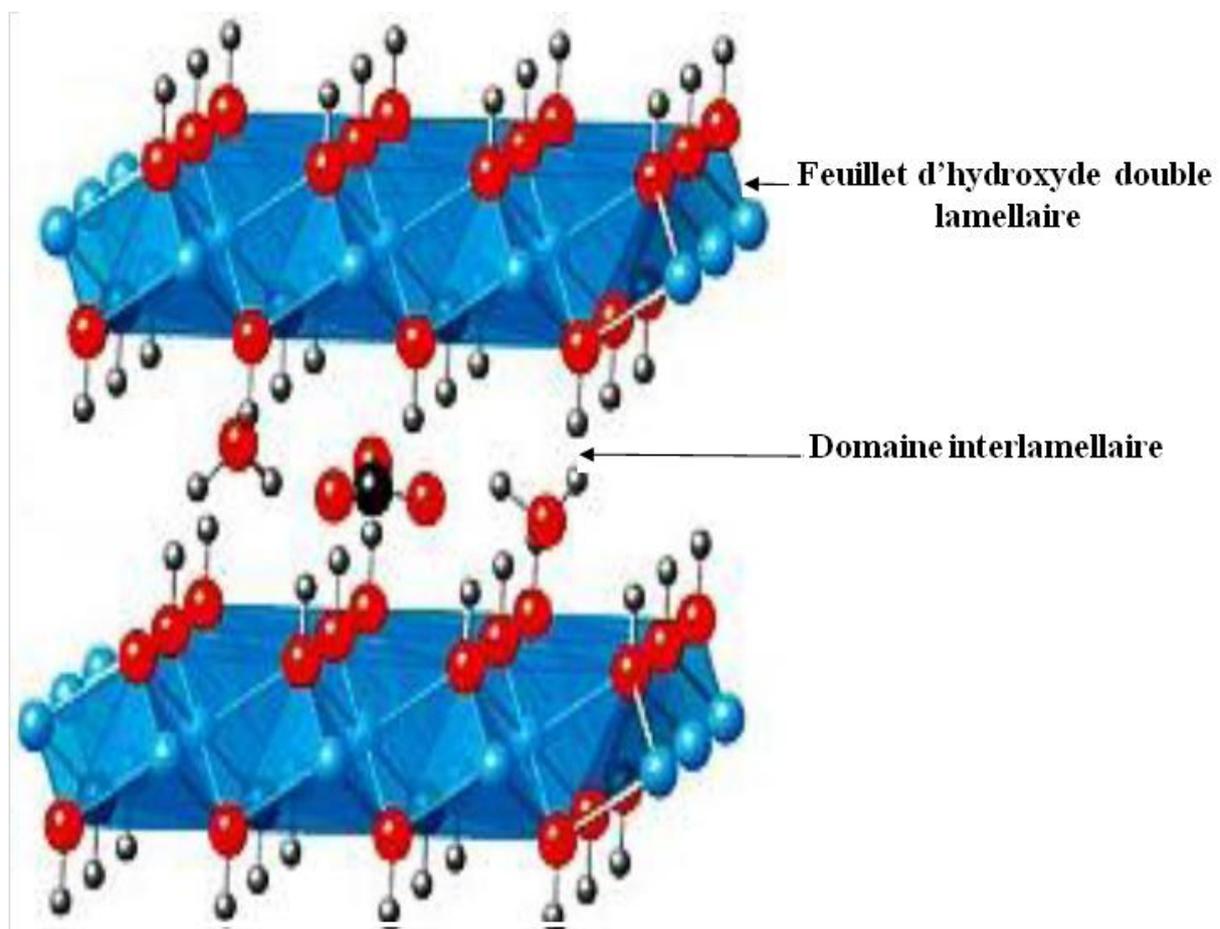


Figure I.2: Structure d'hydroxyde double lamellaire [18]

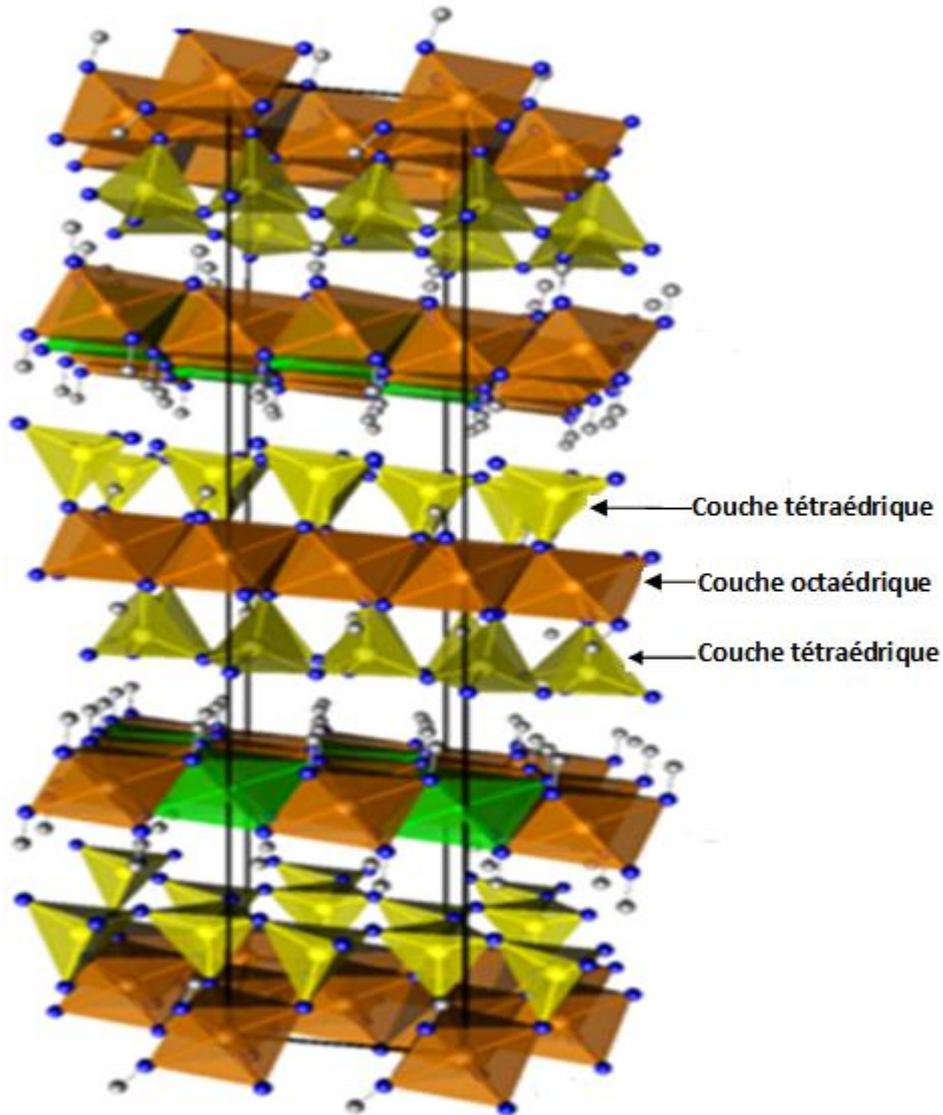


Figure I.3 : Représentation de structure des phyllosilicates (cookéite)

En prenant en compte la rigidité des feuillets et leurs particularités structurales ou chimiques nous allons présenter brièvement les argiles cationiques en les différenciant des hydroxydes doubles lamellaires dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principales matrices inorganiques lamellaires (d'après C. Sanchez, 1996) [19]

Feuillets négatifs	Feuillets neutres	Feuillets positifs
<p>Smectites et silicates</p> <p>Hectorite $\text{Na}_{0.6}[\text{Li}_{0.6}\text{Mg}_{0.54}]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$</p> <p>Montmorillonite $\text{Ca}_{0.35}[\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7}]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$</p> <p>Titanates et niobates $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9, \text{KTiNbO}_5$ $3 \leq n \leq 7$</p> <p>Vandates, molybdates</p> <p>Phosphonates $\text{HM}^{\text{III}}(\text{O}_3\text{PR})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ HUP M= Fe, Bi, Al, Ln R= phényl, n-alky</p> <p>Phosphates $\text{M}(\text{HOPO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{A}-\text{ZrP})$ $\text{HUO}_2(\text{PO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ASb}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{A}_3\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ A= groupe I</p>	<p>Chalcogénures $\text{MS}_2, \text{MSe}_2$ M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W</p> <p>$\text{MPS}_3, \text{MPSe}_3$ M= Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In</p> <p>AMS_2 M= Ti, V, Cr, Mn, Fe A= groupe I</p> <p>Oxydes métalliques M_xO_y $\text{MoO}_3, \text{MO}_{18}\text{O}_{52}, \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Oxyhalogénures métalliques MOCl, MOBr M= Fe, Cr, V</p> <p>Phosphonates $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_3\text{Pr}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ M= Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, $\text{Cdl}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ R= phényl, n-alkyl, t-butyl, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ $\text{M}^{\text{IV}}(\text{O}_3\text{PR})_2$ M= Zr, Ce, Ti, Sn, Th R= phényl, n-alkyl, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \dots$</p> <p>Phosphates MOPO_4 M= V, Ti</p> <p>Hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ M= Ni, Co, Zn, Cu, Mg... Argile type kaolinite: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$</p>	<p>Hydroxydes Doubles Lamellaires $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} \text{A}_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni} \dots$ $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \dots$ $\text{A}^{m-} =$ anion organique ou inorganique.</p> <p>Hydrotalcite $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Sels basiques d'hydroxydes $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{X}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$</p>

Les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés.

On peut distinguer deux grandes classes d'argiles:

a. Les argiles cationiques

Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de couches octaédriques et tétraédriques. La charge négative des feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les couches (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

b. Les argiles anioniques

Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de couches octaédriques, dont la charge positive peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau [20].

On présente un schéma explicatif de la structure de l'hydroxyde double lamellaire dans la figure I.4.

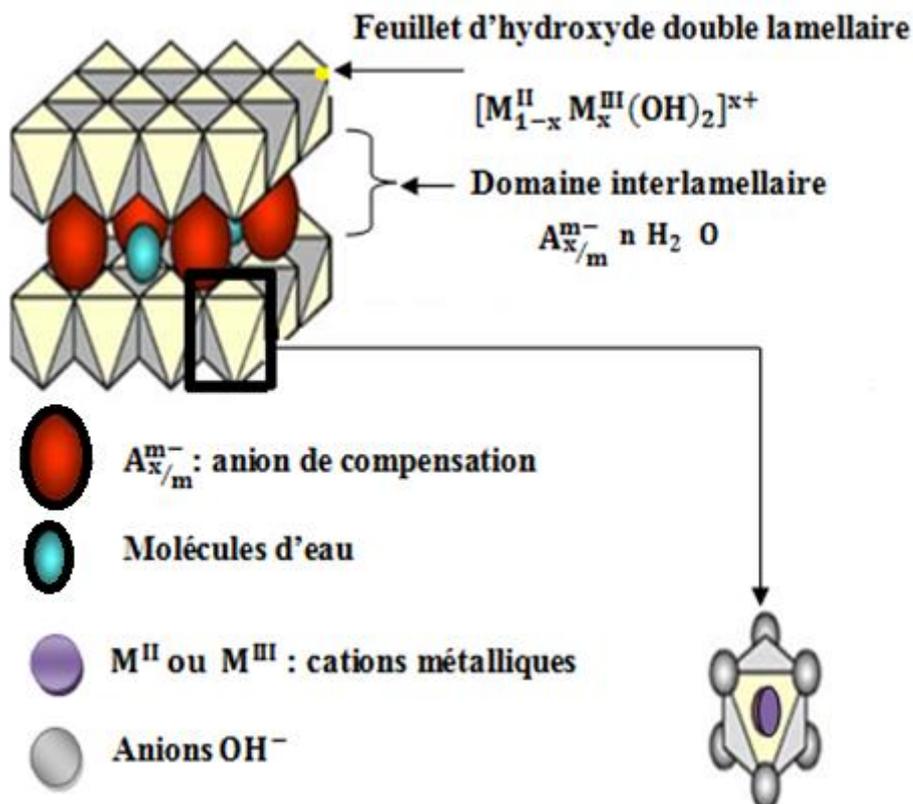


Figure I.4: Schéma de la structure de l'hydroxyde double lamellaire [3]

I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires

I.2.1. Structure

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires [9]. La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de structure cristalline tridimensionnelle représentée dans la figure I.5.

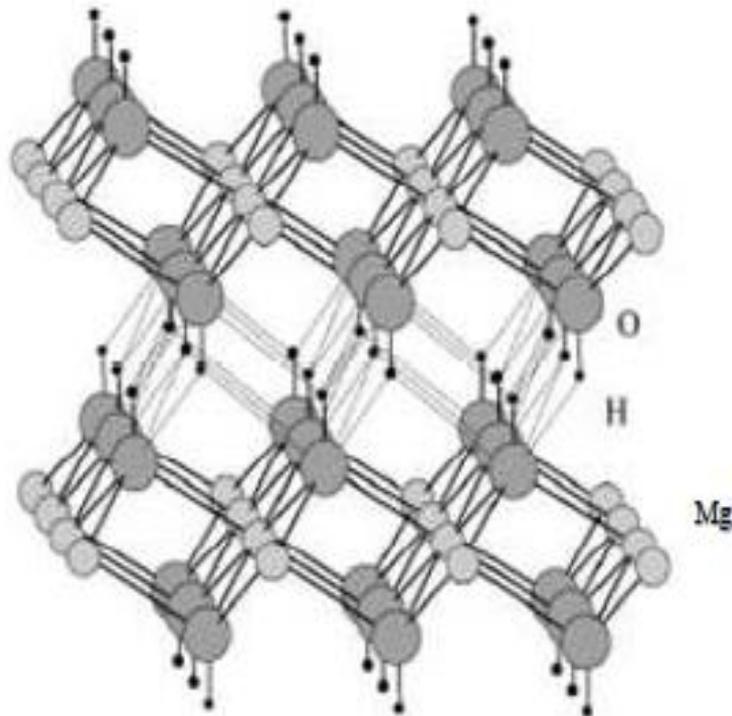


Figure I.5: Structure cristalline tridimensionnelle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [21]

Le représentant typique des phases hydroxydes doubles lamellaires est l'hydrotalcite dont la formule simplifiée est: $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12].

La structure des feuillets d'HDL est basée sur celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qui se compose de cation Mg^{2+} octaédrique entourés par des groupements hydroxyle OH^- [22].

Les HDL cristallisent généralement dans une symétrie rhomboédrique (3R) et sont composés de feuillets hydroxydes de formule $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{M}_x^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+}$. La substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents dans les HDL impose une charge positive qui est contrebalancée par la présence d'espèces anioniques dans l'espace interlamellaire [19]. La densité de charge du feuillet « x » (comprises entre 0,2 et 0,33) est équivalente au rapport

atomique du métal trivalent M^{III} sur la somme des métaux ($M^{II} + M^{III}$) selon l'équation

$$x = \frac{M^{III}}{M^{III} + M^{II}}$$

I.2.2. Composition des feuillets

Les HDL ayant une structure de type hydrocalcite peuvent être alors définis par la formule suivante: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/m}^{m-}n\text{H}_2\text{O}$

M_{1-x}^{II} : métal divalent tel que Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ...etc

M_x^{III} : métal trivalent tel que Al^{3+} , Cr^{3+} ...etc

$A_{x/m}^{m-}$: anion de compensation tel que CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- ...etc [23]

I.2.3. La maille

Les phases synthétiques présentent le plus souvent un mode d'empilement rhomboédrique, correspondant à la séquence d'empilement des feuillets BC-CA-AB-BC [26]. Les HDL cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace: $R-3m$), avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuillets AB-BC-CA. L'indexation du diagramme des rayons X peut être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille par analogie avec l'hydrocalcite [22].

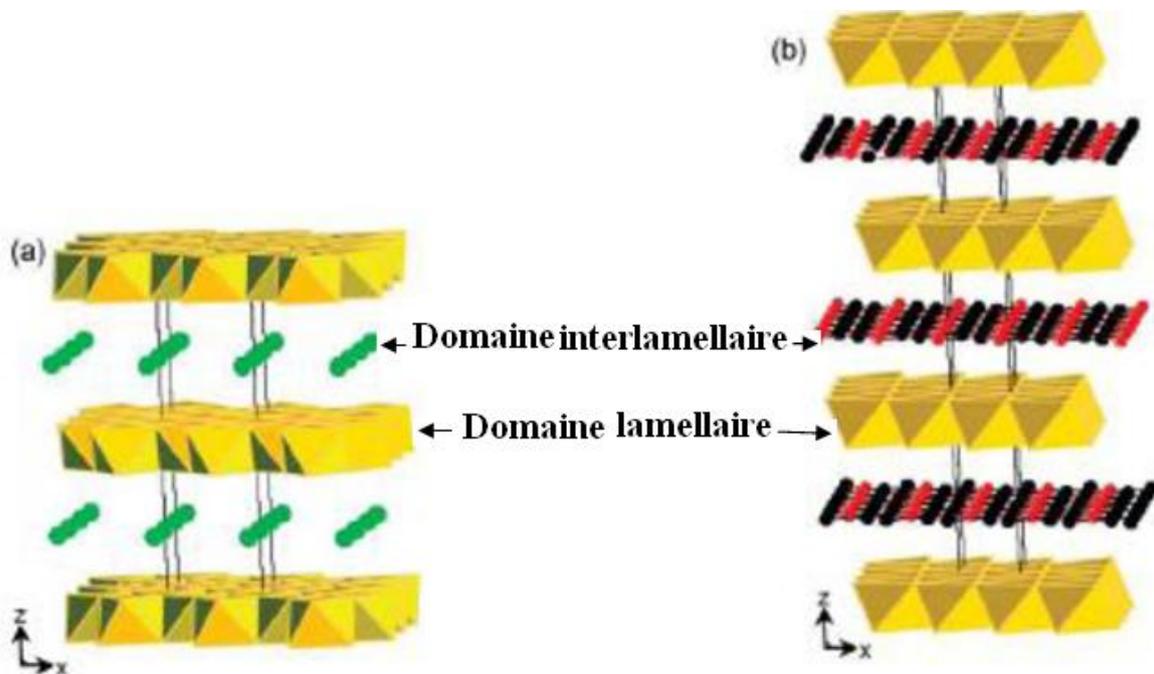


Figure I.6: Structure générale d'un HDL montrant les deux modèles d'empilement polymorphe possibles: (a) hexagonal, (b) rhomboédrique

I.2.3.1. Le paramètre de maille « a »

Nous définissons donc le paramètre de maille « a » qui est lié à la distance inter-cation est en effet sensible à la taille et au rapport de ces cations. Le fait de remplacer des cations divalents par des cations trivalents de rayon généralement inférieur, le paramètre « a » décroît quand le taux de substitution « x » augmente, et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent [9].

Rappelons que la valeur du paramètre de maille « a » est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuillets de type brucite [16] mais il dépend de « x » tandis que le paramètre de maille « c » qui correspond à trois fois la distance interfeuillelet, définie comme étant la distance entre deux plans métalliques de deux feuillets adjacents [19], il est en fonction de la nature de l'anion (taille, charge, orientation) et des molécules neutres insérées (CO₂, H₂O...) dans les interfeuillets [13].

Le tableau I.2 ci-dessous, regroupe les valeurs de paramètre de maille de « c » en fonction de l'anion de compensation.

Tableau I.2: Valeurs de paramètre de maille « c » en fonction de l'anion de compensation [23]

Anion	c (Å)
OH ⁻	7,55
(CO ₃) ²⁻	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,95
I ⁻	8,16
(NO ₃) ⁻	8,79
(SO ₄) ²⁻	8,58
(ClO ₄) ⁻	9,20

Par ailleurs, Brindley et coll [24] ont montré que pour certains HDL, « c » dépendait également de l'état d'hydratation du matériau. Dans le cas de l'anion NO₃⁻, sa monovalence implique une présence en plus grande quantité pour compenser la charge positive. Cependant, sa taille relativement importante entraîne un arrangement très dense dans le domaine interlamellaire et donc de fortes répulsions électroniques lorsque sa concentration augmente. Une expansion interlamellaire intervient alors naturellement.

On représente un schéma explicatif de la structure générale de l'hydroxyde double lamellaire dans la figure I.8 en montrant le domaine interlamellaire, le domaine lamellaire et les trois distances a, b et c où

- a: distance Métal-Métal,
 b: distance Métal-Oxygène,
 c: 3 fois la distance interfeuillelet.

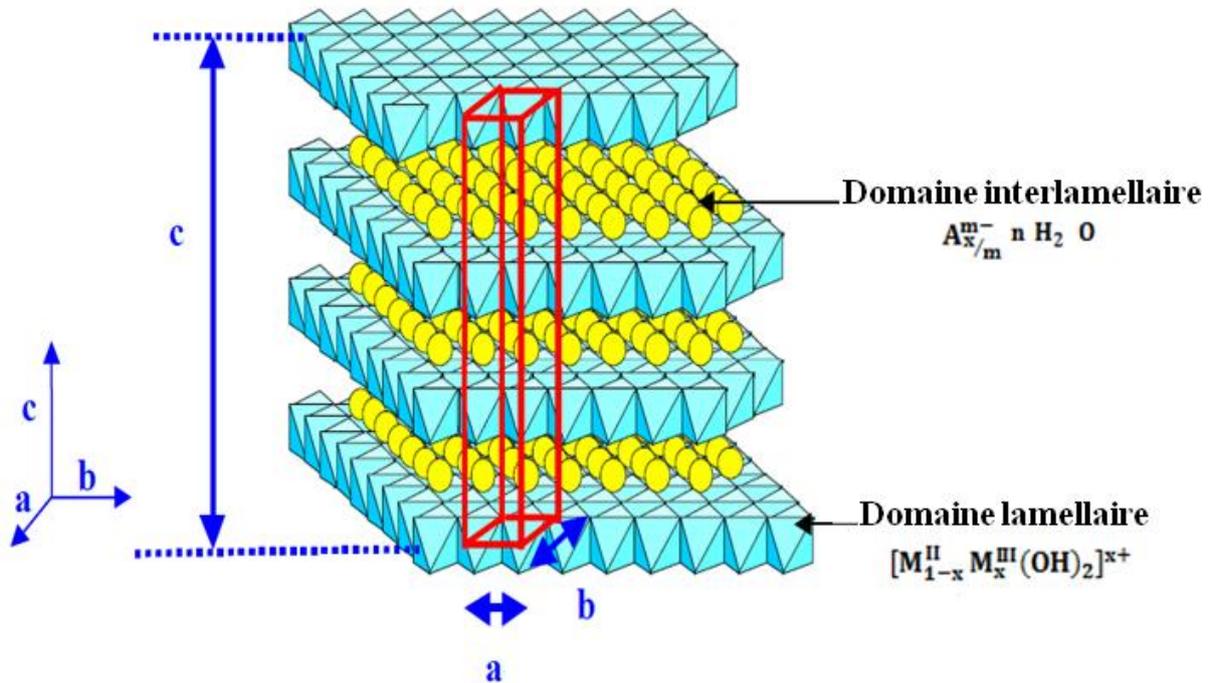


Figure I.8: Structure générale d'un HDL [13]

Le tableau I.3 ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type HDL.

Tableau I.3: Rayons ioniques de quelques cations de matériaux type hydroxalcite [23]

M^{II}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M^{III}	Al	Ga	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In		
Rayon ionique (Å)	0,50	0.62	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81		

On montre dans le tableau I.4 la différence des rayons ioniques de chaque matrice.

Tableau I.4: La différence des rayons ioniques de chaque matrice [25]

Cations	Rayons ioniques (Å)	Différence (Å)
$\text{Li}^+, \text{Al}^{3+}$	0.68, 0.51	0.17
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	0.74, 0.63	0.11
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	0.72, 0.63	0.09
$\text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	0.72, 0.51	0.21
$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	0.74, 0.51	0.23
$\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	0.66, 0.51	0.15
$\text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	0.69, 0.51	0.18
$\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	0.99, 0.51	0.48

Les rapports $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$ sont le plus souvent ajustables. Cependant, certaines matrices d'HDL ne présentent qu'un seul rapport et il est impossible de les synthétiser avec d'autres taux de substitution [26].

Le Tableau I.5 récapitule les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices. Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets [27].

Tableau I.5: Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDL [26].

Matrice	M^{II}/M^{III} ajustable
[Zn-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Ni-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Cu-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Fe]	$2.7 \leq R \leq 5.6$
[Zn-Fe]	$2.0 \leq R \leq 4.0$
[Co-Fe]	$1.0 \leq R \leq 4.0$
[Ni-Fe]	$2.0 \leq R \leq 3.0$
Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} fixé
[Zn-Cr]	2
[Mg-Cr]	2

On donne dans la figure I.9 les métaux incorporés dans les HDL (indiqués en rouge).

Hydrogène 1 H 1.0079																	Helium 2 He 4.0026														
3 Li 6.941	4 Be 9.0122																	9 F 18.998	10 Ne 20.180												
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948												
19 K 39.098	20 Ca 40.078																	35 Br 79.904	36 Kr 83.80												
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62																	53 I 126.90	54 Xe 131.29												
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33																	85 At 210	86 Rn 222												
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]		
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [260]	104 Db [262]	105 Sg [266]	106 Bh [264]	107 Hs [277]	108 Mt [276]	109 Uu [288]	110 Uu [289]	111 Uu [290]	112 Uu [294]	113 Uu [293]	114 Uuq [294]	115 Uu [294]	116 Uu [294]	117 Uu [294]	118 Uu [294]

Figure I.9: Les métaux incorporés dans les HDL (indiqués en rouge) [28]

Dans les HDL, les domaines interlamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. La nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces anioniques dans l'interfeuillet qui facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable [29]. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

I.2.4. Entités interlamellaires

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire soit par échange anionique ultérieur [9].

A priori, aucune limite structurale n'empêche l'intercalation de tous types d'anions dans la structure HDL et un nombre élevé d'espèces atomiques ou moléculaires peuvent être intercalées sous leur forme anionique. Ajoutons à cela que les molécules polaires neutres peuvent aussi être co-intercalées avec ces anions, étendant le très large domaine de composition dans le domaine interlamellaire.

Typiquement, les familles d'anions concernées sont les suivantes

- **halogénures** : (F^- , Cl^- , Br^- , I^-).
- **oxo-anions non métalliques**: (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- ...)
- **anions oxométallates**: (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...)
- **anions complexes**: ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$...)
- **anions organiques**: (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, C_2O^{42-} , $C_6H_5SO_3^-$...)
- **polymères anioniques**: (polyacrylate($C_3H_3NaO_2$) $_n$, polystyrène sulfonate ou PSS $C_8H_7SO_3Na$, ...) [30]
- **Halocomplexes**: ($(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$...)
- **Oxocomplexes**: ($[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)_4C_4H_2O_6]^{2-}$...)
- **Hétéropolyoxométallates**: ($(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...)
- **Ligands macrocycliques**: métallophthalocyanines (AlPc, ZnPc, SiPc)... [20]

I.2.5. Distance interlamellaire « d »

La distance séparant les plans correspondants à deux feuillets consécutifs est appelée distance interlamellaire ou distance interfeuillelet, et l'espace libre interfeuillelet ou hauteur de galerie est obtenue en soustrayant à cette valeur l'épaisseur d'un feuillet [19]. De façon générale, l'espace compris entre deux feuillets adjacents est nommé région interlamellaire, ces termes sont regroupés sur la figure I.10 [15].

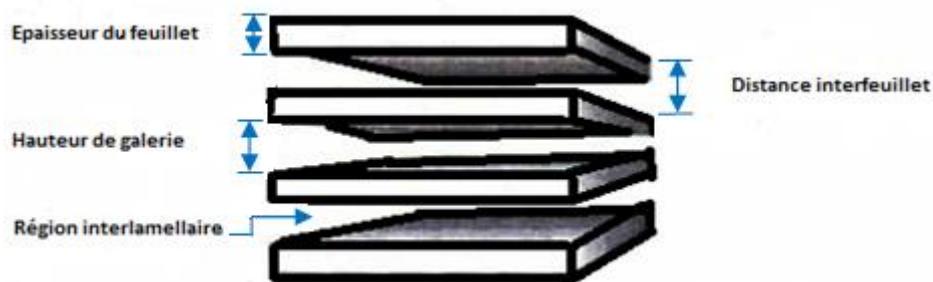


Figure I.10 : Illustration schématique des différents termes utilisés pour caractériser un composé lamellaire [15]

La raie (110), située au voisinage de 60° en 2θ , permet de déterminer la distance métal-métal et donc le paramètre de maille « a » : $a = d_{110} * 2$. L'évolution de ce paramètre est fonction du rayon ionique du métal trivalent ($r_{Ti} = 0,76 \text{ \AA}$). La distance d_{003} permet de déterminer la distance « d » et aussi le paramètre « c ». En effet le paramètre « c » est approximativement égal à trois fois la distance « d » (II.4.1.Caractéristiques des DRX) [13].

La variation de la distance interlamellaire des hydroxydes doubles lamellaires est donc tributaire de plusieurs facteurs, identiques à ceux impliqués dans le cas des argiles cationiques: la nature de l'anion échangeable présent entre les feuillets (charge, masse, structure), la nature du solvant (polarité, taille moléculaire) et de la densité de charge portée par le feuillet [31].

I.3. Méthodes de synthèse

On distingue plusieurs méthodes de synthèse pour la préparation d'argiles anioniques parmi lesquelles les voies directes et les voies indirectes..

I.3.1. Les voies directes

Parmi les voies directes, on distingue plusieurs méthodes: la coprécipitation, l'hydrolyse induite, la méthode « sel + oxyde », la synthèse à l'urée et la méthode de Sol-gel

I.3.1.1. Méthode de coprécipitation

Elle consiste à précipiter l'HDL par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler) [20].

Cette méthode consiste à réaliser la précipitation d'un gel contenant les sels des métaux divalents et trivalents généralement des nitrates [32-33] ou des chlorures [34-35] en proportions adéquates par une solution basique [36-37]. Les sels métalliques sont ajoutés à débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée et le pH est maintenu constant grâce à l'addition simultanée d'une solution basique d'hydroxyde de sodium [38-39] ou de carbonate de sodium [40-41] ou un mélange approprié des deux [33, 42-43], La réaction qui se produit est la suivante



Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [44].

L'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous [20].

L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace interlamellaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel. Par cette méthode, on peut ainsi intercaler des molécules encombrantes telles que des polymères [45].

Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible [9]. Il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal- au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [46]. Afin d'améliorer la cristallinité des phases HDL synthétisées à pH constant, il est possible de faire subir au précipité obtenu un traitement hydrothermal à une température comprise entre 60°C et 200°C [13].

I.3.1.1.1. Coprécipitation à sursaturation élevée

Cette méthode consiste à ajouter, à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler, une solution contenant les cations divalents et trivalents métalliques [27]. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petites tailles [20].

I.3.1.1.2. Coprécipitation à basse sursaturation

A la solution contenant l'anion à intercaler, on additionne, en même temps et lentement, la solution contenant les cations divalents et trivalents et la solution de base, en contrôlant le pH [47]. Les synthèses réalisées dans ces conditions donnent généralement des matériaux peu cristallisés [22].

I.3.1.1.3. Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement

Dans le procédé conventionnel de coprécipitation, divers phénomènes interviennent en même temps: nucléation, croissance, agglomération, rupture, maturation d'Ostwald. La coprécipitation par séparation qui a fait l'objet de dépôt de plusieurs brevets [48-49] consiste à réaliser le mélange et la nucléation dans un temps très court puis à mettre les germes de nucléation dans des conditions telles que seule l'étape de vieillissement intervienne. Cette méthode permet d'obtenir des cristallites de forme et de taille homogènes ; elle a été notamment utilisée pour produire des hydroxydes doubles lamellaires avec le cation divalent Cu, difficiles à synthétiser par les autres méthodes [50-51].

I.3.1.2. Hydrolyse induite

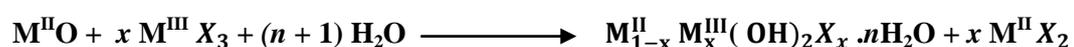
Par cette méthode [42], Dans un premier temps, l'hydroxyde du cation trivalent est précipité à pH constant et à une valeur légèrement inférieure au pH de précipitation du deuxième cation [9].

D'autre part, la solution contenant le sel métallique du cation divalent est amenée séparément au même pH que la solution précédente [10]. Enfin, l'hydroxyde en suspension du cation trivalent est ajouté à la solution du cation divalent en maintenant le pH constant par ajout contrôlé d'une solution basique [9].

I.3.1.3. Méthode « sel + oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm al. [52] et Woltermann [53] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel (chlorures) du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique.

La réaction globale est dans ce cas la suivante



Où : X est l'anion.

x est le taux du métal trivalent dans la matrice.

La fin de la réaction correspond à la disparition de l'oxyde $M^{II}O$.

Après la fin de la réaction, l'agitation de la suspension peut être maintenue pendant une durée variable afin de favoriser la cristallisation du composé.

I.3.1.4. Synthèse à l'urée

L'intérêt de la méthode urée [54-55] réside dans le contrôle de la cinétique de précipitation de la matrice HDL par l'utilisation de l'urée comme base retard de façon à contrôler son hydrolyse. Cette méthode a été développée pour obtenir une taille de particules monodispersée [56].

A des températures supérieures à 70 °C, l'urée se décompose et libère des OH^- qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase HDL sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation.

Le contrôle de l'hydrolyse thermique de l'urée, en évitant la sursaturation, permet de séparer ces deux étapes et de favoriser une meilleure homogénéité en taille des cristallites et une plus grande cristallinité. Une faible sursaturation induit une faible vitesse de nucléation, donc des cristallites en un nombre inférieur, mais de plus grande taille, $> 40 \mu m$ [57].

La précipitation est contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée, qui augmente avec l'élévation de la température (multipliée par 200 entre 60 °C et 100 °C).

Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse des phases hydroxydes doubles lamellaires car les produits de décomposition de l'urée (hydroxydes et carbonate) sont les constituants des HDL.

Les produits synthétisés par la méthode urée sont souvent constitués de plaquettes isolées, de taille relativement monodispersée, généralement entre 1 μm et 5 μm suivant les conditions.

Les dimensions de ces cristallites peuvent atteindre 20 μm en diminuant la concentration des sels, cette grande taille étant permise par la faible vitesse d'hydrolyse de l'urée qui mène à un faible taux de sursaturation. L'épaisseur de ces cristallites est variable suivant les compositions et le temps de réaction.

L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération insitu d'anions carbonates très favorable à l'intercalation dans les HDL. Les processus de nucléation et

croissance sont généralement confondus lors d'une coprécipitation classique car la solution est rapidement sursaturée en soude [26].

I.3.1.5. Méthode de Sol-gel

Segal [58] définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et al. [59] pour la préparation de la phase Mg-Al.

I.3.2. Les voies indirectes

Parmi les voies indirectes, on distingue plusieurs méthodes : l'intercalation, l'intercalation par dissolution et re-coprécipitation, l'échange anionique, la reconstitution, la synthèse à la surface d'un support et l'électrosynthèse.

I.3.2.1. Intercalation

On appelle "processus d'intercalation" l'intercalation réversible d'une espèce invitée : atome, molécule ou ion, au sein d'une espèce hôte, en l'occurrence lamellaire. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées, caractérisant ce processus comme une réaction topotactique [60] c'est-à-dire que la structure iono-covalente [10] des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions-feuillets sont cassées et la figure I.11 donne un schéma représentatif d'une réaction d'intercalation.

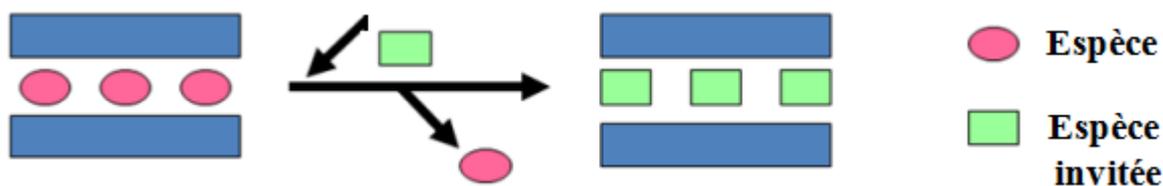


Figure I.11: Schéma représentatif d'une réaction d'intercalation

Le terme général d'intercalation englobe d'autres termes fréquemment utilisés, tels qu'insertion, inclusion et échange. Dans le cas où l'on considère que la réaction d'intercalation est purement topotactique, l'énergie d'activation nécessaire en terme de cinétique est faible. Le processus d'intercalation est de toute façon fortement dépendant des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Parfois, afin d'augmenter la mobilité des espèces en solution, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, dans une gamme où la matrice inorganique utilisée est encore stable. Si l'on se place maintenant plutôt d'un point de vue thermodynamique, la réaction d'intercalation est décrite comme une réaction réversible, liée à une constante d'équilibre. On donne quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires dans la figure I.12 [61].

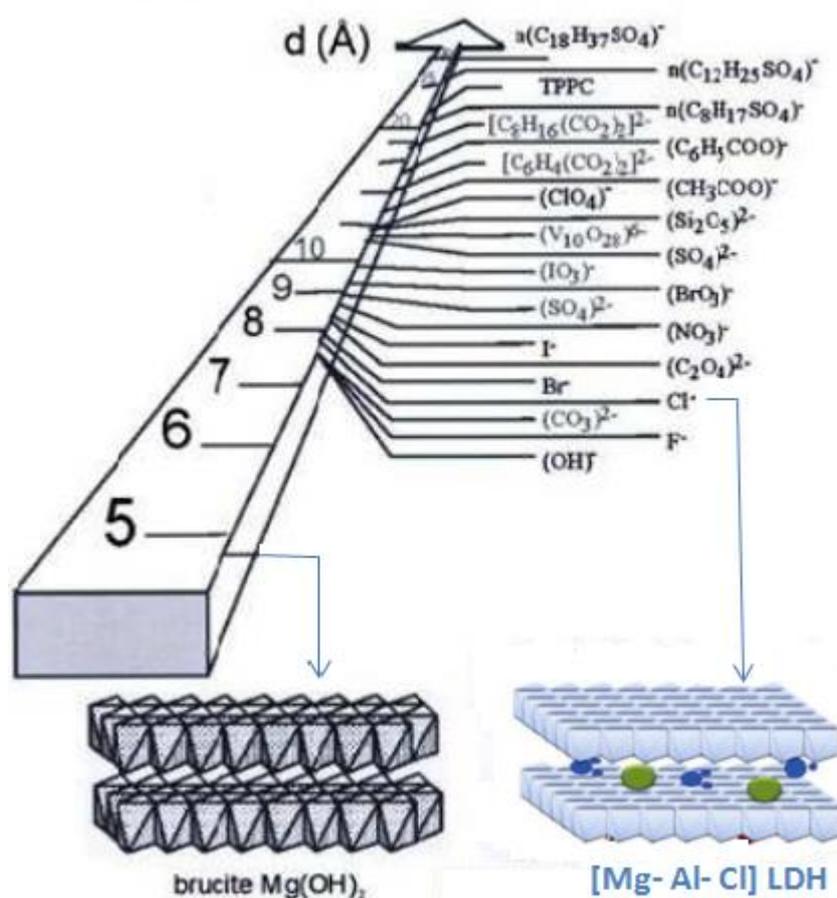


Figure I.12: Quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires [61]

Pour une intercalation totale, souvent grâce à l'utilisation d'un excès de molécules à intercaler. La stabilité en solution des molécules à intercaler, intervient aussi et elle est à comparer, dans le cas d'un échange, avec celle des espèces expulsées.

Dans les composés où les feuillets sont chargés, on définit la capacité d'échange ionique (c.e.i) du matériau généralement exprimée en équivalent ou milliéquivalent d'ions monovalents par cent grammes de matrice.

Il est nécessaire au cours de l'échange ionique que tous les sites chargés soient neutralisés par la présence d'un contre ion. La section efficace de l'espèce intercalée, dans le cas d'un ion monovalent, doit être inférieure à la surface disponible associée par charge fixe.

Donc pour ces composés, une des caractéristiques importantes est la densité de charge (d.a) du feuillet, elle correspond au nombre de charge élémentaire par cm^2 ou nm^2 , et est directement reliée à la capacité d'échange. Dans le système international, elle s'exprime en $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$, c'est grâce à la connaissance de la structure des matrices inorganiques et de leurs compositions que l'on peut calculer sa valeur. Ainsi, pour une composition HDL idéale elle est donnée par la relation: $(\text{c.i.a}) = \frac{a^2\sqrt{3}.10^5}{2(d.c).M}$ avec M: la masse molaire du composé [15].

L'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/m}^{m-} \text{nH}_2\text{O}]$ (avec M^{II} , M^{III} : cations métalliques divalents et trivalents et $\text{A}_{x/m}^{m-}$ anions inorganiques) réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation.

Le domaine interlamellaire est constitué des anions, compensateurs de charges, et de molécules d'eau. Cette région montre d'une manière générale un fort désordre. En effet, les interactions entre les différentes espèces constituant ce milieu sont des liaisons faibles, de type électrostatique, liaison hydrogène ou de Van der Waals qui favorisent la mobilité des espèces intercalées. Une légère augmentation de la température ou la mise en suspension dans un solvant polaire permettent un écartement des feuillets qui facilite les processus d'intercalation-désintercalation.

Une grande diversité de composés hydroxydes doubles lamellaires peut être synthétisée en faisant varier

- la composition chimique du feuillet.
- l'anion intercalé.

Grâce à cette variabilité de composition chimique, il est possible d'élaborer des matériaux à propriétés physico-chimiques modulables pour une grande variété d'applications.

A priori, aucune limite structurale n'empêche l'intercalation de tous types d'anions dans la structure HDL et un nombre élevé d'espèces atomiques ou moléculaires peuvent être intercalées sous leur forme anionique comme: anions carbonate [62], nitrate [63], chlorure [64], anions organiques [65], complexes anioniques [66-67], oxoanions

(NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, SeO₃²⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻) [15] ou anions simples (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) [10], biomolécules [63].

Ajoutons à cela que les molécules polaires neutres peuvent aussi être co-intercalées avec ces anions, étendant le très large domaine de composition dans le domaine interlamellaire [26].

I.3.2.2. Intercalation par dissolution et re-coprécipitation

Une autre possibilité afin d'accéder à une phase HDL intercalée par un anion organique est d'induire la dissolution de la phase HDL par addition d'une solution d'acide organique. La solution transparente ainsi formée sert par la suite de solution précurseur dans laquelle est ajoutée une solution alcaline. L'augmentation de pH induit alors la synthèse d'une phase HDL intercalée par l'anion organique carboxylate utilisé. Cette méthode est non seulement appropriée pour la préparation d' HDL intercalés par des anions volumineux, mais elle est également un moyen efficace de réaliser une pré-insertion dans le domaine interlamellaire des HDL. Le glutamate [68], le citrate, l'oxalate, le tartrate et malate ont été intercalés dans des phases HDL [69] par cette procédure. 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 [70].

I.3.2.3. Echange anionique

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC) [71]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet et la nature cationique du feuillet [72].

Le principe de l'échange anionique [24,73] est de transformer une phase HDL de départ [M^{II}-M^{III}-X] en conservant la matrice hydroxylée par une réaction du type



Où

X et Y sont les anions.

x est la composition en métal trivalent dans la matrice.

Etant donnée la grande mobilité des anions dans l'espace interlamellaire, les possibilités d'échange sont très vastes.

De façon pratique, le composé HDL est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion qui doit être échangé en excès. La durée de traitement est variable, selon les phases HDL et l'anion à échanger, entre quelques heures et plusieurs jours. Les échanges sont généralement effectués à température ambiante mais l'utilisation d'une température supérieure peut permettre une accélération de la cinétique d'échange et une meilleure cristallinité de produit obtenu notamment pour les anions organiques alkylcarboxylates.

Il faut cependant noter que la cristallinité des phases ainsi obtenues est fortement dépendante de la nature des anions échangés ; les anions de grande taille entraînent fréquemment la formation de phases turbostratiques [10].

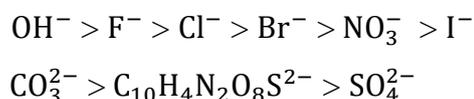
La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés [15]. L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt 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 [20].

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 [74]. L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur [20]. Le milieu réactionnel est agité pendant plusieurs heures sous une atmosphère contrôlée. Pour favoriser l'échange total, le protocole sera modifié en changeant la température, le temps de réaction, la nature du milieu réactionnel [26]. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonates s'intercalent préférentiellement [75], puis sont difficilement échangeables [31].

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- [75].

Cette affinité diminue en effet dans la série: $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$

Il est cependant nécessaire que l'affinité de l'anion à intercaler avec la matrice soit plus grande que celle de l'anion de départ. Miyata a proposé une échelle d'affinité pour des anions mono- et divalents [12]



La capacité d'échange anionique, (C.E.A) dépend de la valeur de « x » et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante

$$\text{C.E.A} = \frac{x \cdot 10^5}{\text{F.W}} \text{ meq/100g}$$

Où

F.W: est la masse moléculaire et est calculé $(M_{\text{M}^{\text{II}}} + 46) + (M_{\text{M}^{\text{III}}} + M_{\text{X}} - M_{\text{M}^{\text{II}}}) x$.

Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques interlamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0.66 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Métal}$) [26].

Comme la capacité d'échange anionique résulte du rapport molaire $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (R), elle est invariable lorsque (R) est fixé comme pour $[\text{Li-Al}_2]$, $[\text{Zn}_2\text{-Cr}]$ et $[\text{Cu}_2\text{-Cr}]$, mais fortement ajustable pour des systèmes $[\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}]$ avec des (R) modulables tels que $[\text{Mg}_R\text{-Al}]$ ou $[\text{Zn}_R\text{-Al}]$.

Le Tableau I.6 donne les capacités d'échange anionique calculées, la densité de charge électrique par unité de surface de feuillets et la surface de feuillet libre de certaines matrices par unité de charge [26].

Les résultats montrent que les capacités (C.E.A) sont comprises entre 150 et 450 meq/100g. En comparaison avec les argiles cationiques (80 meq/100g pour une bentonite sodique), les HDL présentent des capacités d'échange anionique beaucoup plus importantes et montrent donc une plus grande facilité à intercaler des ions.

Ces propriétés d'échange ont été utilisées pour la préparation de nouvelles phases HDL contenant différents types d'anions. La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante :



Tableau I.6 : Propriétés d'échange anionique des HDL [26]

$[M^{II}-M^{III}]$	x	Masse par unité formulaire	C.E.A (cmol/kg)	a (nm)	Densité de charge (charge/nm ²)	Surface libre (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0.20	77.92	256.7	0.3060	2.47	0.405
	0.25	79.83	313.2	0.3054	3.09	0.323
	0.33	82.88	398.2	0.3042	4.24	0.236
[Zn-Al-Cl]	0.25	110.80	180.5	0.309	2.49	0.319
	0.33	110.65	225.9	0.308	3.13	0.240
		110.41	298.9	0.307	4.16	
[Mg-Al-CO ₃]	0.33	81.08	407.0	0.3042	4.24	0.236
[Mg-Al-NO ₃]	0.33	91.64	360.1	0.3042	4.24	0.236
[Li-Al-Cl]	0.33	78.12	422.4	0.3070	4.16	0.240

I.3.2.3.1. Les facteurs influents sur l'échange anionique

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants

a. 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 [20]. L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique [27].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates ou chlorures intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates intercalés ; car l'affinité des ions NO₃⁻ et Cl⁻ pour le matériau est moindre que celle des ions CO₃²⁻ [75]. Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant: CO₃²⁻ >> Cl⁻ > NO₃⁻.

b. Le milieu réactionnel

En choisissant un solvant adéquat, il est possible d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [76-77].

c. Le pH du milieu

Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH con L'affinité duit 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.

d. 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 [20]. 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 [78-79].

I.3.2.4. Reconstitution

Cette méthode a été développée par Chibwe et Jones. Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 450°C en général, conduit à la formation d'une phase oxyde pré spinelle amorphe qui peut reformer une phase HDL [80-81] par simple remise en solution aqueuse. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors « d'effet mémoire » des HDL [82]. Pour cela, une condition doit être respectée: l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents. La solution utilisée pour réaliser la régénération contient alors l'anion que l'on désire intercaler [9], sous atmosphère exempte de CO₂, se recombine avec les oxydes mixtes obtenus après calcination pour former une nouvelle phase HDL [83-84].

I.3.2.5. Electrosynthèse

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et coll. [85-86] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate



Ils ont synthétisé ainsi les HDL

Mg-Al-NO₃, Mg-Cr-NO₃, Ni-Al-NO₃, Ni-Mn-NO₃, Ni-Fe-NO₃ et Ni-Cr-NO₃ avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique [29].

I.3.2.6. Synthèse à la surface d'un support

Certains hydroxydes doubles lamellaires peuvent être formés via une réaction chimique qui se produit à la surface d'un support. On aboutit ainsi à des composés fonctionnels parfaitement dispersés utilisables tels quels ou comme supports pour d'autres composés. Ainsi, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires suivants: Co-Al-CO₃, Ni-Al-CO₃ ou Zn-Al-CO₃ à la surface d'alumines α -Al₂O₃ ou γ -Al₂O₃ sous forme de particules ou de films anodiques – a été réalisée en faisant réagir partiellement ces alumines avec des solutions contenant des ions Co²⁺, Ni²⁺ ou Zn²⁺ sous forme d'un complexe aminé, ce qui donne à la solution un pH légèrement alcalin [87-88].

I.4. Traitement hydrothermal

On distingue deux méthodes faisant appel à des pressions et des températures élevées [9]. Quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques), les méthodes basées sur les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables. La synthèse par méthode hydrothermale est dans ce cas une des méthodes de synthèse possible. Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler [89] ; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde OH⁻ [80].

La synthèse hydrothermale a été aussi utilisée avec succès pour obtenir des particules de Mg (ou Co ou Zn)-Al-CO₃ et du composé Ni-Fe-CO₃, avec une faible dispersion de taille [81-82] et pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires Ca-Al-CO₃ [89]. On évite ainsi la formation de CaCO₃ dont la synthèse est favorisée lors de l'ajout d'une base dans une solution contenant des ions calcium et carbonate [27].

I.4.1. Murissement

Procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, il fut décrit par Paush et al. [90].

I.4.2. Recristallisation hydrothermale

L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirectes décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150 °C dans une bombe hermétique sous pression autogène [15].

I.5. Applications

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. [91] publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisés comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer [92], puis Miyata [93] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation [22].

Les domaines d'applications des matériaux HDL, comme elle montre la figure I.13, sont extrêmement variés [15] et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique [9].

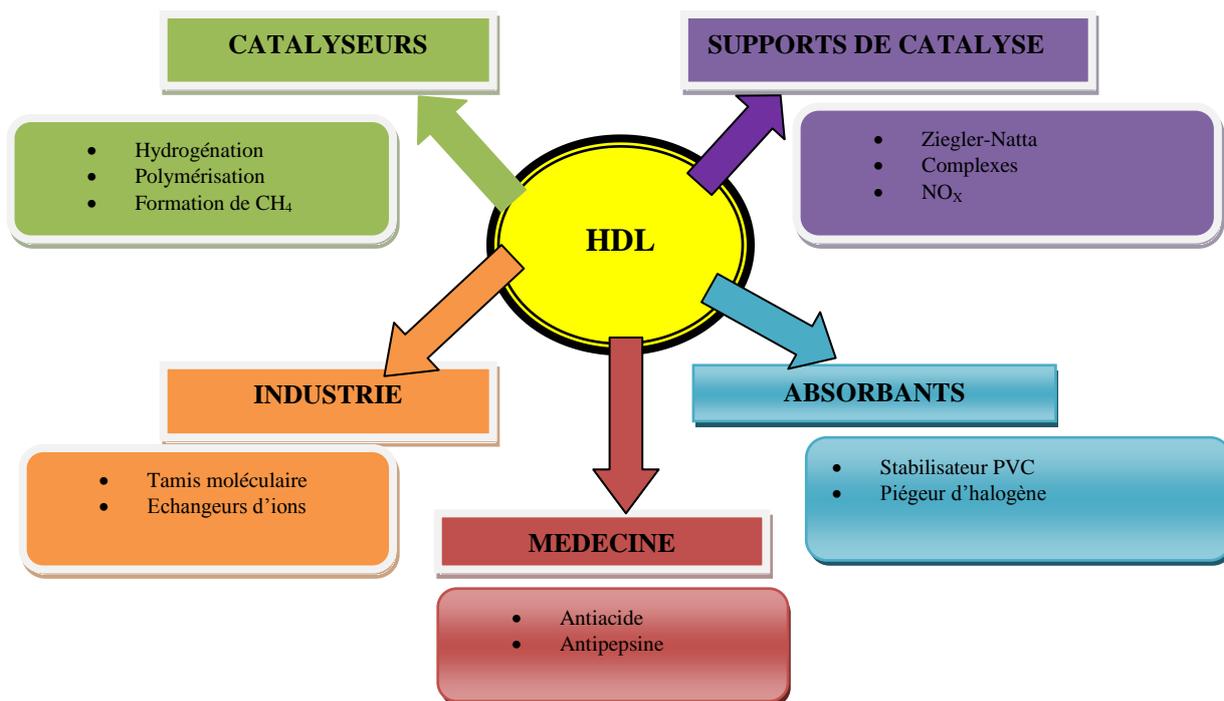


Figure I.13: Domaines d'application des HDL [31]

I.5.1. Applications en catalyse

Les composés utilisés en catalyse sont issus des HDL calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes [12]

a. activité intéressante des oxydes mixtes, obtenus par décomposition thermique. Ils sont employés en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, de condensation, de déshydrogénation et d'alkylation, grâce à l'existence en surface de sites O²⁻ très basiques. Ils peuvent être aussi utilisés dans des réactions de réduction et d'oxydation et comme support de catalyse [13].

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline petite (de l'ordre de quelques μm) [9].

b. basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.

c. non stœchiométrie de phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ.

- d. formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique généralement plus élevée que ceux préparés par voie céramique directe.
- e. la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler [31].

I.5.2. Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par des chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été fortement relayées du fait de l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances. Actuellement, de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation) [94], barrière au gaz... Les matériaux lamellaires, et en particulier les HDL, apparaissent comme des additifs de choix dans l'élaboration de nanocomposites pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence [95]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation de particules d'HDL [96].

I.5.3. Echange anionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet mais aussi de la densité de charge des feuillets, c'est à dire du rapport molaire M^{II}/N^{III} : plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile.

Cette aptitude à piéger des anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux. C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-}) [97-98] ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [99] par des hydroxydes doubles lamellaires calcinés ou non calcinés.

Une étude [84] a par exemple comparé les propriétés de rétention de l'hydrocalumite ($[\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de l'étringite ($[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) vis à vis des ions: $\text{B}(\text{OH})_4^-$, SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} présents dans les eaux usées ; cette étude a montré un piégeage plus important de ces ions avec l'hydrocalumite dans l'ordre suivant: $\text{MoO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{B}(\text{OH})_4^-$.

En revanche, l'étringite présente l'affinité la plus élevée avec les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$. En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique [100] et / ou adsorption [101], avec les hydroxydes doubles lamellaires. Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillettes des hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer

- ✓ le cas des anions téréphtalate ou benzoate par les produits de calcination de Mg-Al- CO_3 [102].
- ✓ le cas des pesticides (acide 4-chloro-2-méthylphenoxyacetic) [103] et des herbicides (Terbuthylazine, sebacate et dodecylsulfate [104]) sur Mg-Al- CO_3 .
- ✓ le cas des acides humiques sur les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer ou rouilles vertes [98].

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL [9]. Cette méthode d'échange est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement [25]. Le procédé d'échange anionique est basé sur les

propriétés des anions interfeuillettes [105]. La liaison entre les anions et les feuillettes étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés [15].

I.5.4. Applications médicales

Dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisées comme médicament [106] anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques [22].

Des hydrotalcites $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [93, 107].

Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [108].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [109-110] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [111].

I.5.4.1. Hôtes pour biomolécules

Présentant des charges positives à la surface des feuillettes, les HDL présentent également des propriétés adéquates pour jouer le rôle de matrices hôtes de biomolécules, souvent chargées négativement aux pH neutres. En plus d'être biocompatibles, les HDL possèdent en effet une structure ouverte qui permet d'intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés. . .). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela favorise le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule. Ainsi, l'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée [112] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique.

L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride HDL/ADN pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, conduisant à la libération des fragments d'ADN. L'immobilisation d'enzymes sur ces solides est également étudiée pour des applications en biotechnologie. L'objectif est de protéger efficacement leurs activités contre les processus de dénaturation. Des travaux récents ont montré une forte affinité de diverses enzymes avec les phases HDL et la possibilité de produire des biocapteurs ou des biocatalyseurs hybrides en immobilisant les enzymes sur des matrices HDL [113].

I.5.5. Applications en électrochimie

Afin d'améliorer les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins, il a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn [85, 114], Zn [115], Al [11] et Fe [116].

I.5.5.1. Électrodes / Conducteurs ioniques

Plusieurs études menées sur l'utilisation des HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée [117-118-119]. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interfoliaires, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases [120]. De fait, les phases HDL sont également intéressantes comme support pour élaborer des électrodes modifiées [121-122].

I.5.6. Précurseurs de matériaux magnétiques

La calcination de phases HDL de type $M^{II}-Fe^{II}-Fe^{III}-SO_4$ a permis de synthétiser des ferrites spinelles MFe_2O_4 [123]. Ces matériaux présentent une magnétisation à saturation supérieure à celle des spinelles produits par les méthodes de synthèse céramique traditionnelles bien que leurs compositions soient identiques. En effet, l'utilisation d'HDL comme précurseurs garantit une répartition homogène des cations métalliques à l'échelle atomique. De plus, des températures de traitement thermique moins élevées sur des temps plus courts sont nécessaires par la décomposition des HDL, comparativement à la synthèse classique des spinelles [30].

I.5.7. Piégeage- Restauration environnementale

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, et en particulier de traitements des eaux de rejets ou des émissions de gaz, les recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants. Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale [124] de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées

d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organiques que minérales, leurs propriétés de catalyseurs, supports ou précurseurs de catalyseurs [125-126]. Les phases HDL sont aussi très étudiées comme «matériaux-piégeurs » du fait de leur grande capacité d'échange. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques [127]. La neutralisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation dans ces phases.

Les champs d'application sont vastes : l'élimination des NO_3^- , PO_4^{3-} , piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA [128] etc...), le traitement des eaux par des procédés de séparation. Le piégeage par les phases HDL est également envisagé dans l'environnement.

Ainsi, lors de la sorption du Ni sur le minérale pyrophyllite [129], la quantité de Ni contenue dans la solution diminue et des atomes de Si appartenant à la structure sont relargués. La spectroscopie EXAFS a montré que la phase intermédiaire sorbée est un matériau de type HDL [Ni-Al]. Cette réaction transforme l'HDL en un précurseur Ni-Al/phyllsilicate beaucoup plus stable structurellement. Cette étude a permis de montrer l'intérêt potentiel des HDL pour la stabilisation des cations Ni dans l'environnement.

Dans une autre étude, Seida et Nakano [130] rapportent la suppression de substance humique par des HDL riches en fer [15].

CHAPITRE II
SYNTHESE DES HYDROXYDES
DOUBLES LAMELLAIRES

II.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les moyens utilisés, les différents modes opératoires de synthèse par coprécipitation directe à pH constant et par substitution anionique des phases HDL à base de nickel (II) et de titane (III) intercalées soient par les anions carbonates, chlorures ou nitrates dans les milieux aqueux ou alcoolique et leurs caractérisations par les différentes méthodes.

II.2. Les moyens utilisés

Les moyens nécessaires pour accomplir ce travail ont été procurés du laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et applications (LCMIA).

II.2.1. Produits chimiques

Chlorure de Nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM chemopharma)

Chlorure de titane TiCl_3 (BIOCHEM chemopharma)

Carbonates de Sodium Na_2CO_3 (BIOCHEM chemopharma)

Chlorures de Sodium NaCl (BIOCHEM chemopharma)

Nitrates de Sodium NaNO_3 (BIOCHEM chemopharma)

Hydroxyde de sodium NaOH (BIOCHEM chemopharma)

Méthanol industriel CH_3OH

II.2.2. Verrerie

Verres de montre

Petit entonnoir

Fioles de 25 ml

Béchers de 25 ml, 50 ml et 100 ml

Erlenmeyers de 25 ml, 50 ml et 100 ml

Pipette de 2 ml

Burettes de 50 ml

Flacons hermétiques de 200 ml

Ballons de 100 ml

Réfrigérants

II.2.3. Matériels

Balance analytique ($\pm 10^{-4}$ g) (OHAUS ADVENTURER)

Plaque chauffante + Agitation magnétique (Lab. Tech DAIHAN LABTECH Co LTD)

pH-mètre (HANNA Instruments pH211 Microprocessor pH Meter)

Etuve (HERAEUS Instruments)

Centrifugeuse (Apogee-Swing 3000)

Pompe à vide (ALCATEL)

II.2.4. Montage de synthèse

Le montage, représentant l'appareillage utilisé pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par coprécipitation, est représenté dans la figure II.1.

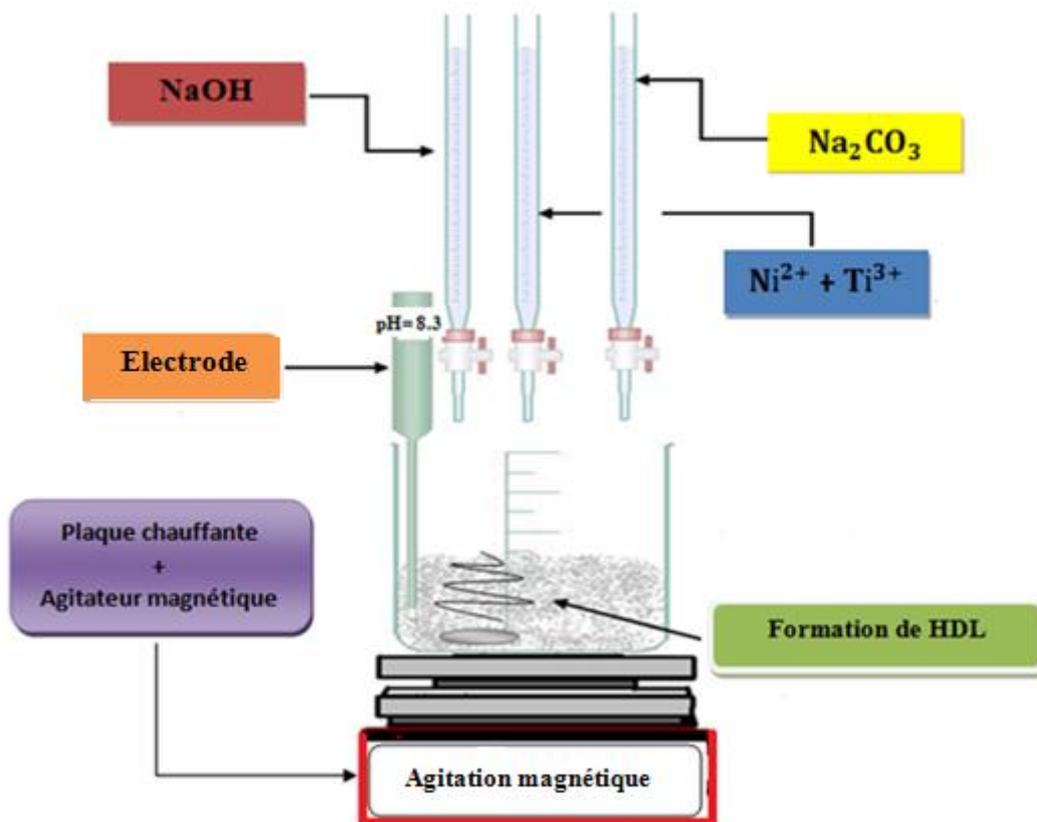


Figure II.1: Montage de synthèse par coprécipitation

II.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

L'objectif d'utiliser les différentes méthodes et conditions de synthèse est d'aboutir à la formation de matériaux désirés ayant la meilleure cristallinité et intercalation d'anions, tout en évitant aux mieux la présence des ions carbonates dans les hydroxydes aux nitrates ou aux chlorures.

Les matériaux à synthétiser sont des HDL à base de titane (III) et nickel ayant l'anion intercalé CO_3^{2-} , Cl^- ou NO_3^- dans deux milieux différents : aqueux et alcoolique. Deux méthodes de synthèse ont été adoptées : la méthode de coprécipitation et la méthode d'échange anionique.

II.3.1. Modes opératoires

La préparation des phases $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ est effectuée en utilisant les mêmes protocoles de synthèse.

II.3.1.1. Méthode de coprécipitation en milieu aqueux

La phase carbonatée $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$ (nitraté $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou chlorurée $[\text{Ni-Ti-Cl}]$) est synthétisée par coprécipitation directe à pH constant en utilisant l'eau distillée comme solvant. La solution aqueuse des sels métalliques est préparée d'un mélange en proportions adéquates de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de TiCl_3 selon le rapport molaire : $\text{Ni/Ti} = 2$. Cette solution et les solutions aqueuses de NaOH [1M] et Na_2CO_3 [1M] (NaNO_3 ou NaCl suivant l'anion choisi à intercaler), contenues séparément dans des burettes, sont introduites goutte à goutte dans un bécher contenant 200 ml d'eau distillée sous forte agitation et à température ambiante. Le pH du milieu réactionnel ajusté et maintenu à 8.3 par l'ajout minutieusement de la solution NaOH , provoque la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents. A la fin de l'opération, on laisse la solution sous agitation durant une heure.

Afin de cristalliser le matériau, on recourt au traitement hydrothermal en mettant la solution dans un flacon hermétique dans l'étuve à 80 °C pendant 48 heures.

Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les ions indésirables jusqu'au test négatif avec le nitrate d'argent en utilisant la pompe à vide ou la centrifugeuse selon le cas. Ensuite, le matériau est déposé dans l'étuve pour le séchage à 60°C durant 24 heures. Les matériaux sont ensuite broyés et conservés pour être caractérisés par différentes techniques d'analyses (DRX, IR, MEB).

La figure II.2 suivante présente un organigramme des différentes opérations de la synthèse des matériaux $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ en milieu aqueux.

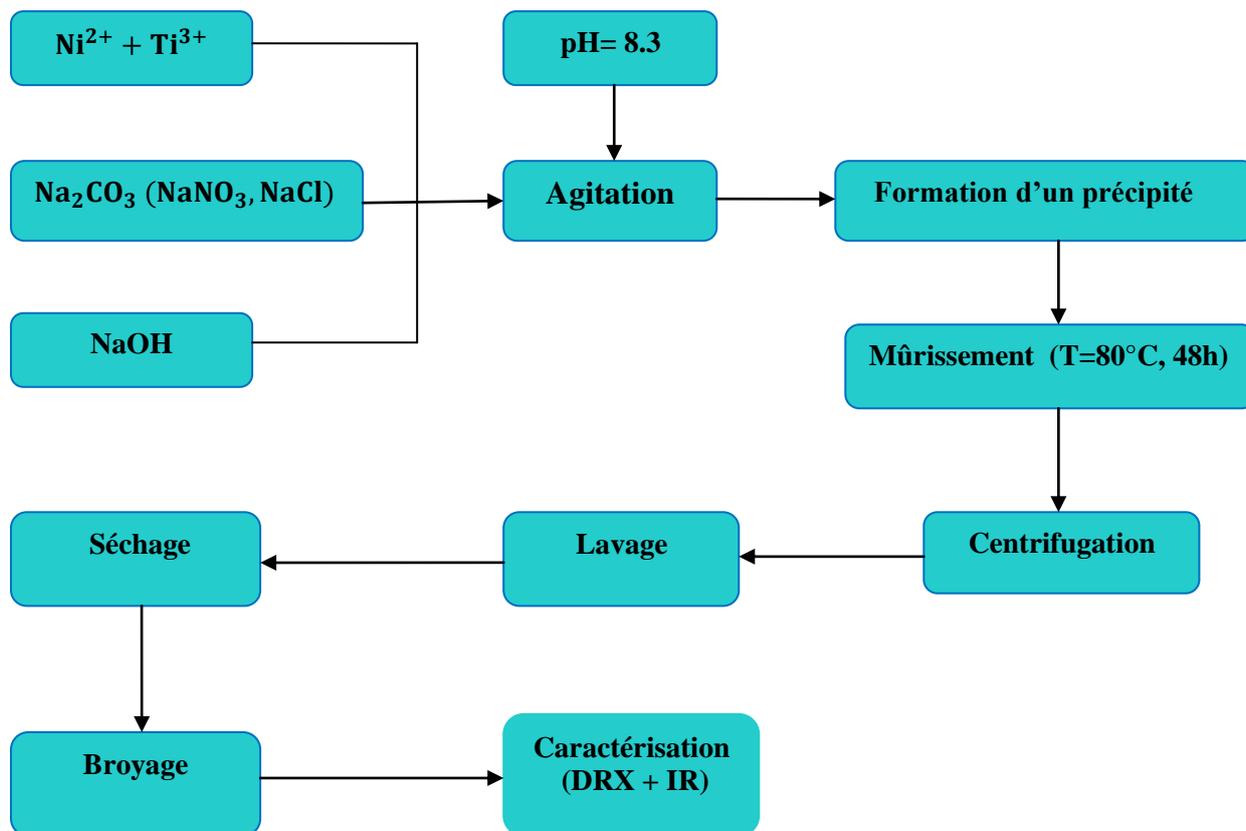


Figure II.2: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou $[\text{Ni-Ti-Cl}]$

II.3.1.2. Méthode de coprécipitation en milieu alcoolique

On utilise le mélange constitué de 90% de méthanol industriel et 10% d'eau distillée comme solvant pour la synthèse par coprécipitation des phases $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$.

La phase nitratée $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou chlorurée $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ est synthétisée par coprécipitation à pH constant. La solution alcoolique des sels métalliques est préparée d'un mélange en proportions appropriées de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de TiCl_3 selon le rapport molaire : $\text{Ni/Ti} = 2$. Cette solution et les solutions alcooliques de NaOH [1M] et NaNO_3 [1M] (ou NaCl suivant l'anion à intercaler), contenues séparément dans des burettes, sont introduites goutte à goutte dans un bécher contenant 200 ml de solvant (90% de méthanol et 10% d'eau distillée) sous forte agitation et à température ambiante. Le pH du milieu réactionnel, ajusté et maintenu à 8.3 par l'ajout minutieusement de la solution NaOH , provoque la précipitation simultanée des cations

métalliques divalents et trivalents. A la fin de l'opération, on laisse la solution sous agitation durant une heure.

Afin de cristalliser le matériau, on porte le contenu du bécher dans un flacon hermétique dans l'étuve à 60 °C pendant 48 heures.

Le précipité est lavé plusieurs fois au solvant formulé pour éliminer les ions indésirables jusqu'au test négatif avec le nitrate d'argent. Ensuite, le matériau est déposé dans l'étuve pour le séchage à 60 °C durant 24 heures. Les matériaux sont ensuite broyés et conservés pour différentes techniques de caractérisation (DRX, IR).

La figure suivante II.3 présente un organigramme des différentes opérations de la synthèse des matériaux [Ni-Ti-NO₃] ou [Ni-Ti-Cl] en milieu alcoolique.

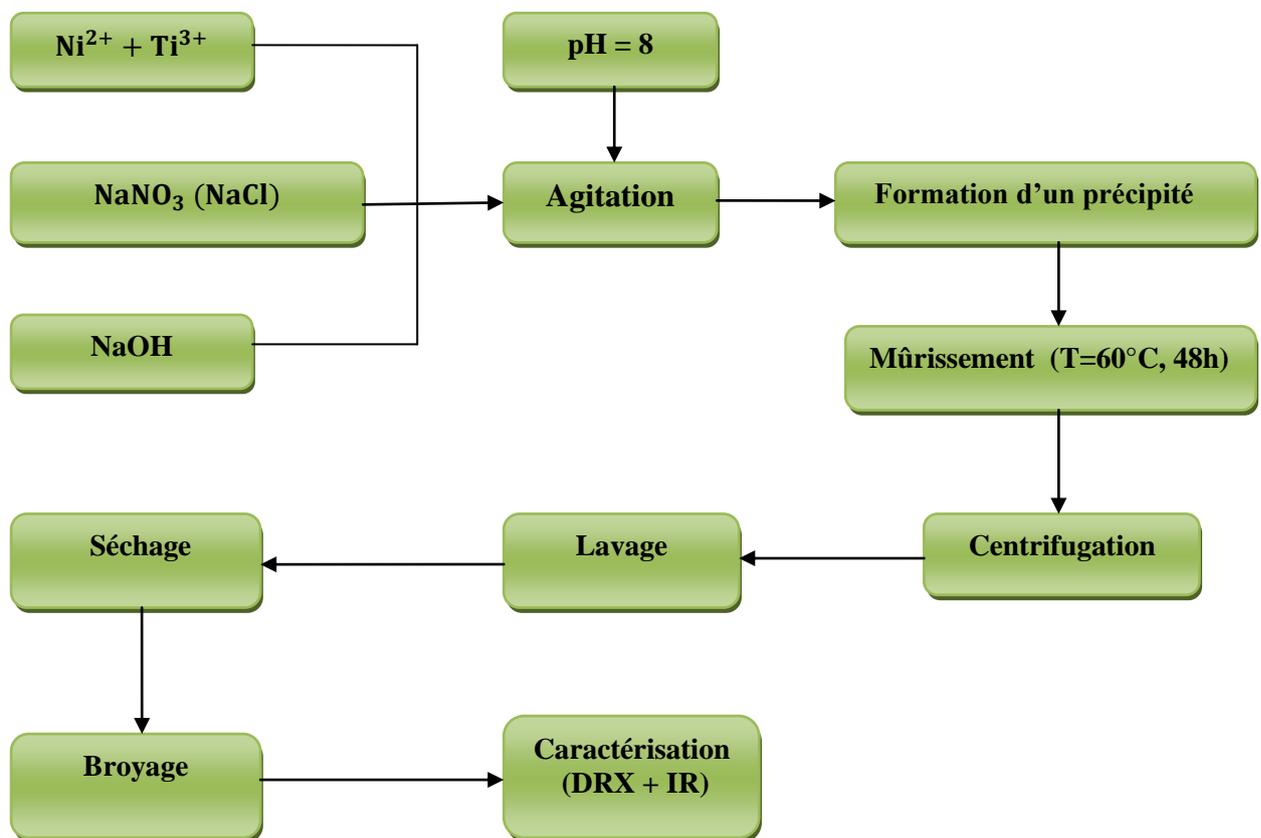


Figure II.3: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de [Ni-Ti-NO₃] ou [Ni-Ti-Cl] en milieu alcoolique

II.3.1.3. Méthode de substitution anionique

La phase nitraté [Ni-Ti-NO₃] ou chlorurée [Ni-Ti-Cl] est synthétisée cette fois-ci en substituant les ions carbonates CO₃²⁻ de la phase [Ni-Ti-CO₃], obtenue précédemment en milieu aqueux, par les ions nitrates NO₃⁻ ou chlorures Cl⁻ en milieu alcoolique. Le solvant utilisé est toujours un mélange constitué de 90% de méthanol et de 10% d'eau distillée.

II.3.1.3.1. Substitution de CO₃²⁻ par NO₃⁻

Dans un ballon contenant 40 ml de solvant stipulé, on y introduit 0.35 g de NaNO₃, le pH est ajusté à 3 par l'addition de l'acide nitrique HNO₃, puis on y ajoute 0.5 g de HDL-CO₃-H₂O obtenue auparavant. On met la solution contenue dans le ballon sous reflux et chaque deux heures on ajuste le pH à 3 par l'ajout d'acide nitrique HNO₃ et ceci jusqu'à ce que le pH devienne constant.

La solution est mise ensuite dans un flacon hermétique et placée dans l'étuve à 60 °C pendant 48 heures. Le précipité est lavé plusieurs fois en utilisant le solvant indiqué. Ensuite, le matériau est séché dans l'étuve à 60 °C durant 24 heures. Le matériau est ensuite broyé et conservé pour les caractérisations ultérieures (DRX, IR).

Le montage, comprenant les différents appareillages nécessaires à la synthèse des HDL par substitution anionique, est représenté dans la figure II.4

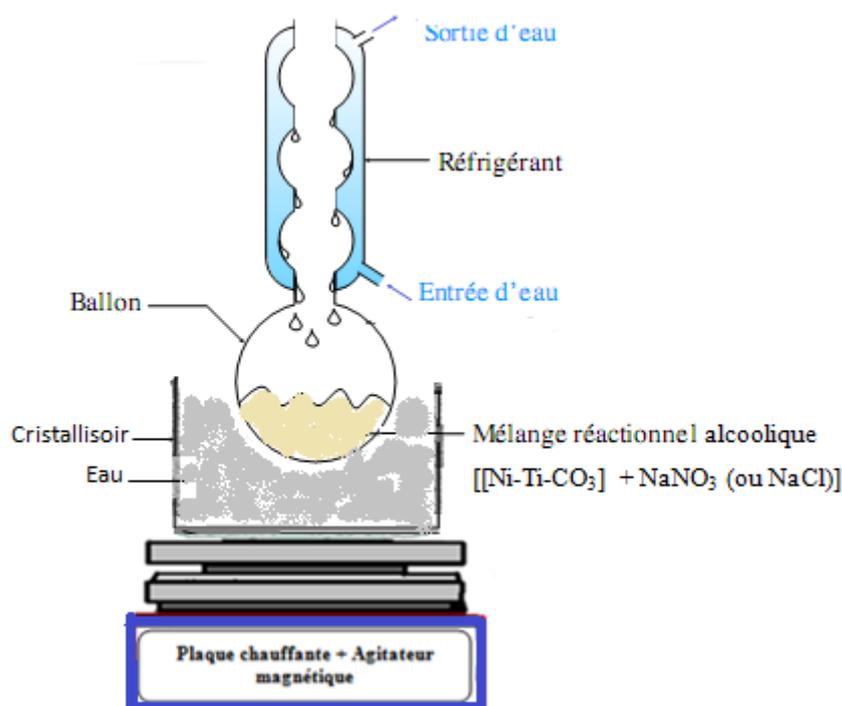


Figure II.4: Montage utilisé pour la substitution de CO₃²⁻ par NO₃⁻ ou Cl⁻

L'organigramme représentant les différentes opérations de la synthèse de $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ par substitution anionique en milieu alcoolique est exposé dans la figure II.5.

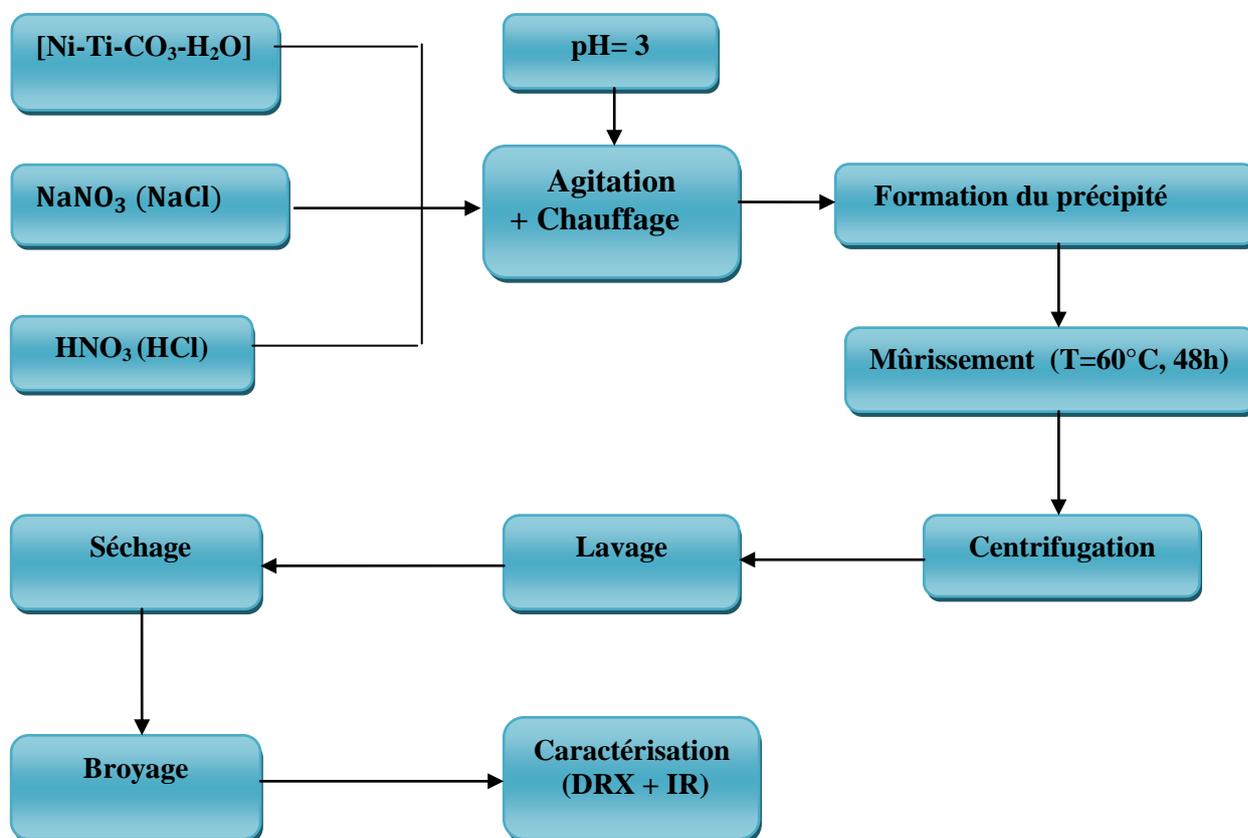


Figure II.5: Organigramme des différentes opérations de la synthèse de $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ ou $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ par substitution anionique en milieu alcoolique

II.3.1.3.2. Substitution de CO_3^{2-} par Cl^-

On procède de la même manière que précédemment et au lieu d'utiliser le nitrate de sodium NaNO_3 et l'acide nitrique HNO_3 on emploie le chlorure de sodium NaCl et l'acide chlorhydrique HCl .

II.4. Caractérisation structurale

Les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés sont caractérisés par deux différentes techniques, la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge, utilisées essentiellement pour nous informer sur la nature du matériau obtenu et particulièrement les caractéristiques de ses feuillets et de son espace interlamellaire [130].

La figure II.6 schématise les sujets d'informations obtenus par ces deux techniques de caractérisation.

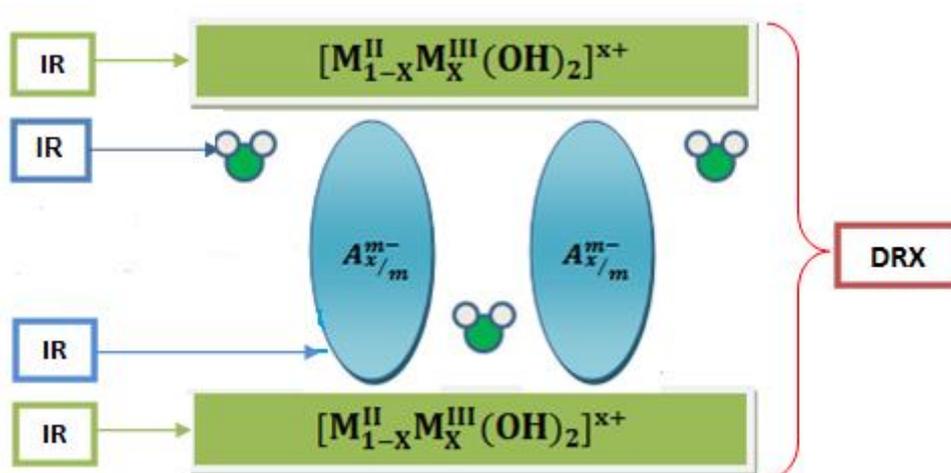


Figure II.6: Techniques utilisées pour la caractérisation des HDL [130].

II.4.1. Caractérisation par la méthode de diffraction des rayons X

De toutes les méthodes d'analyse structurale, la plus indépendante des données empiriques et la plus directe est celle qui utilise la diffraction des rayons X. Elle ne s'applique pas aux molécules comme font les méthodes optiques mais aux réseaux cristallins des substances existants à l'état solide.

L'analyse par diffraction X des matériaux type hydrotalcite naturelle ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, technique facile à mettre en œuvre et le diffractomètre utilisé dans nos caractérisations est de marque « D8 ADVANCE BRUKER », employant l'anode de cuivre, représenté dans la figure II.7.

La DRX permet de donner dans notre cas des indications sur les feuillets et sur l'espace interfoliaire; cependant, ces matériaux sont parfois faiblement cristallisés et par conséquent les pics de diffraction recueillis sont larges et asymétriques. L'indexation de leurs diffractogrammes s'avère donc parfois délicate.

On peut identifier les matériaux par l'intermédiaire des valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. L'identification des phases à partir du diagramme expérimental se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M [131].

Les diffractogrammes se présentent sous forme de pics plus ou moins étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , alors que les pics pour les valeurs de 2θ élevées sont moins intenses et plus larges. Ce résultat est dû au fait que les HDL sont des minéraux faiblement cristallisés et ont une structure bidimensionnelle sous forme de feuillet [132].

Les réflexions (110) et (003) permettent de calculer respectivement les paramètres a (Å) et c (Å) à partir de la relation relative au système hexagonal suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

Et par conséquent on aura [133]

$$a \text{ (Å)} = 2d \text{ (110)}$$

$$c \text{ (Å)} = d \text{ (003)} + 2d \text{ (006)} + 3d \text{ (009)}$$



Figure II.7: Diffractomètre des rayons X de marque « D8 ADVANCE BRUKER »

II.4.2. Caractérisation par la méthode spectroscopique infra-rouge [134]

Un spectre peut être défini comme étant la mesure de l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie de la lumière incidente. Les spectres sont par principe continus mais ils ne peuvent être enregistrés et stockés que sous la forme d'une succession de mesures effectuées en un nombre limité de points. Les spectres sont acquis à l'aide de spectromètres.

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Cette technique est très intéressante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} .

Dans cette étude, le spectromètre utilisé est de marque « α ALPHA P » représenté dans la figure II.8 et les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Figure II.8: Spectromètre « α ALPHA P »

II.4.3. Analyse des phases $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ obtenues en milieu aqueux

II.4.3.1. Caractérisation par DRX

Les différents diffractogrammes obtenus des phases $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ synthétisées en milieu aqueux sont représentés dans les figures II.9 à II.11.

On constate suivant les figure ci-dessus que les composés synthétisés à base du titane et du nickel sont bien identifiés comme étant des hydroxydes doubles lamellaires, avec une cristallinité assez bonne pour celui obtenu en présence de $(\text{CO}_3)^{2-}$, par contre elle est médiocre pour celui correspondant au $(\text{NO}_3)^-$. La cristallinité de la phase [Ni-Ti-Cl] est très mauvaise, son diffractogramme présente des pics très larges. Tous les diffractogrammes présentent un pic très intense aux bas angles ($2\theta \approx 2^\circ$) qui dévoilent la nature mésoporeuse des composés synthétisés obtenus.

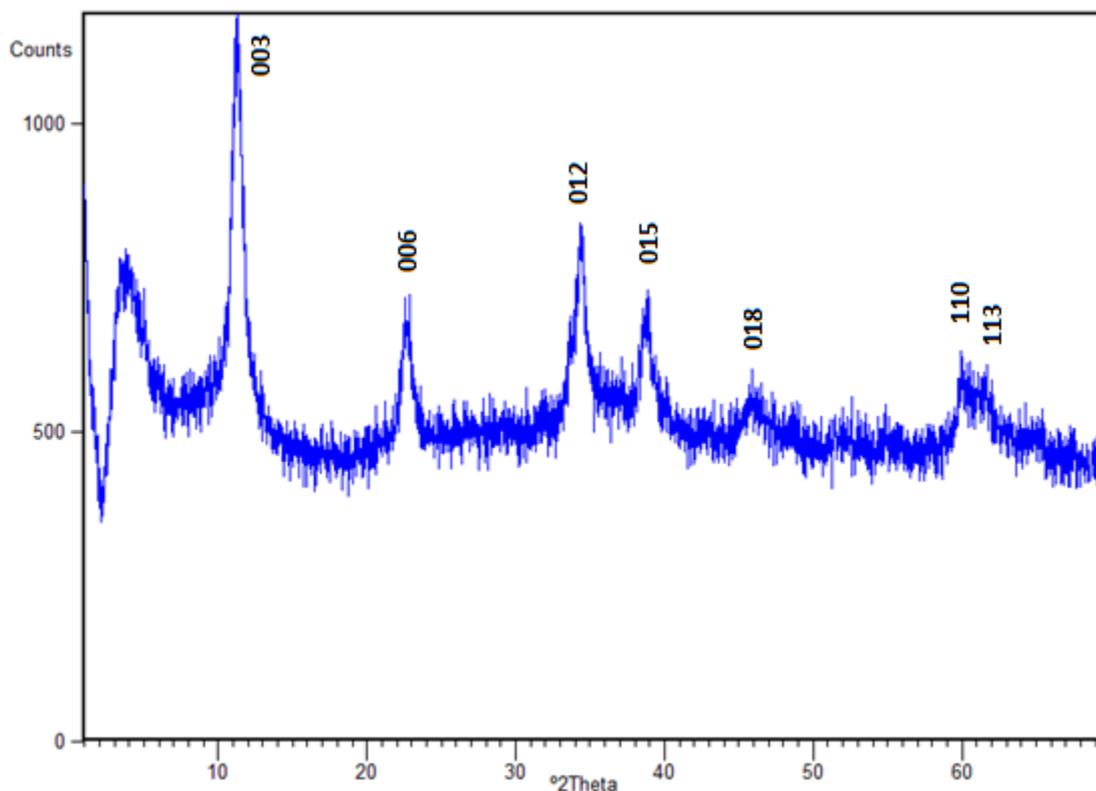


Figure II.9: Diffractogramme de la phase [Ni-Ti- CO_3] synthétisée en milieu aqueux

L'examen du diffractogramme de la phase [Ni-Ti- CO_3] montre que les raies (003) et (006) présentent des intensités relativement élevées, leurs positions angulaires (2θ), étudiées de façon isolée, révèlent directement la valeur de la distance interlamellaire tels que $d = d_{(003)} = 2 d_{(006)}$ et par conséquent la détermination directe du paramètre de la maille hexagonale c (Å) = $3 d_{(003)}$. Cette distance interlamellaire dépend de la taille de l'anion intercalé.

Tandis que la position de la raie (110) de faible intensité, située au voisinage de 60 degrés (2θ), permet d'accéder au paramètre de la maille a par la relation $a = 2 d_{(110)}$. La valeur de a représente la distance cation-cation, elle dépend donc de la nature des cations métalliques ainsi que de l'arrangement de ces derniers dans les feuillets brucitiques. Pour des phases HDL mal organisées, la mesure des positions de ces raies de diffraction particulières permet ainsi

de caractériser deux paramètres structuraux importants. Lorsque la phase HDL est suffisamment bien cristallisée, comme c'est le cas ici un ajustement des paramètres de maille, en utilisant un logiciel, est effectué sur la totalité des raies de diffraction.

L'indexation des pics du diffractogramme correspondant à la phase [Ni-Ti-CO₃] (Fig. II.9), suivi d'un affinement réalisé à l'aide du programme Wincell nous a conduit aux résultats présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Paramètres de maille et indexations des raies de [Ni-Ti-CO₃]

```

###REMINDER### THE REFINEMENT CONSTRAINTS ACT
ON THE RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT ONES
ZERO      LAMBDA      A           B           C           ALPHA      BETA      GAMMA
-0.179    1.5406      3.0690     3.0690     23.3171    90.000    90.000    120.000
 0.094    0.0000     0.0107     0.0107     0.1373    0.000     0.000     0.000

Reciprocal Cell :           0.37625      0.37625      0.04289      90.000      90.000      60.000
Volume (Å3) : 190.196

      H      K      L      2TH(OBS)  2TH-ZERO  2TH(CALC)  DIFF.
      0      0      3      11.230    11.409    11.376     0.033
      0      0      6      22.573    22.752    22.865    -0.114
      0      1      2      34.330    34.509    34.586    -0.077
      0      1      5      38.900    39.079    38.973     0.105
      0      1      8      46.050    46.239    46.187     0.052
      1      1      0      60.009    60.188    60.263    -0.075
      1      1      3      61.449    61.628    61.551     0.076

SQRT (SUM(TH O-C)^2)/(NREF-NPAR)*1000 : 0.9285
FACTOR R : 0.0019

```

Le diffractogramme des RX de la phase synthétisée [Ni-Ti-NO₃] est représenté par la figure II.10 qui montre que son allure est tout à fait caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire avec notamment les raies (003), (006) et (110) rencontrées dans ces composés à structure lamellaire [3]. En effet, ces composés de type hydrotalcite cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace N°166: R3m), Néanmoins ces raies obtenues sont plus larges et moins intenses et on constate que d'autres sont manquantes à cause de la cristallinité médiocre de la phase.

Le diffractogramme correspondant à la phase [Ni-Ti-Cl] (fig. II.11) est de caractère amorphe, mais on peut distinguer les raies (003), (006) et (110) caractéristiques des HDL. Les positions des réflexions (003) et (006) sont difficilement repérables avec précision.

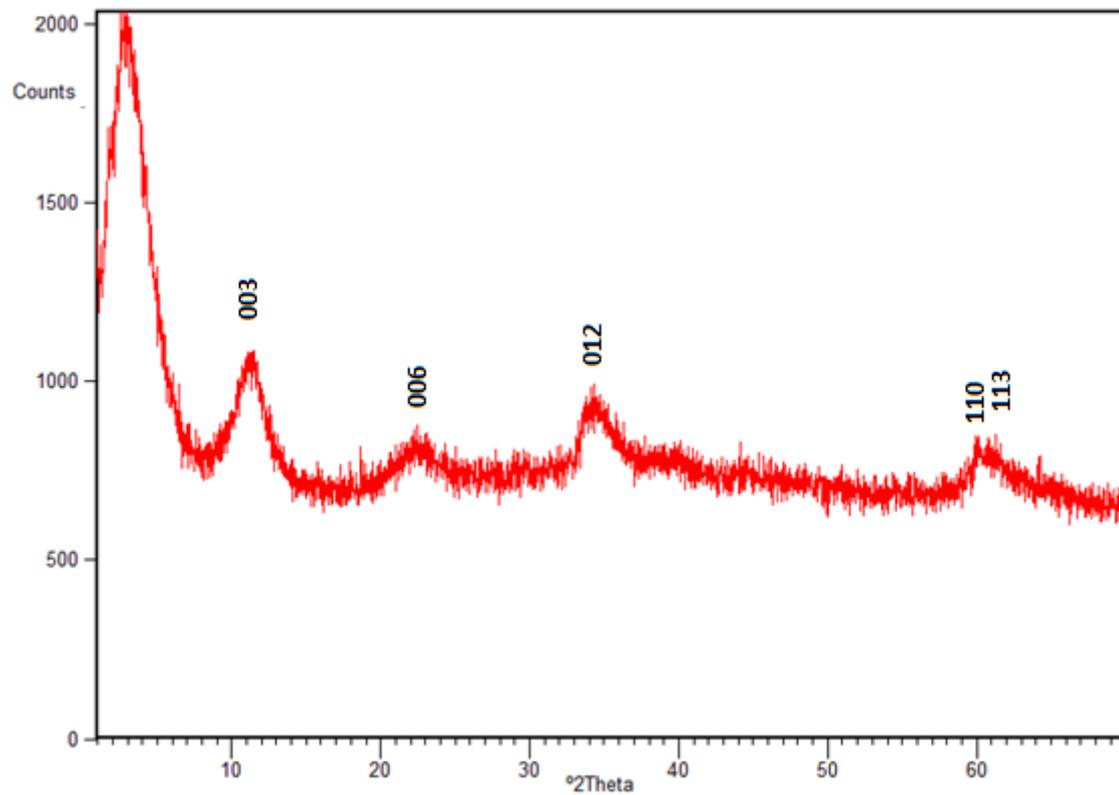


Figure II.10: Diffractogramme de la phase [Ni-Ti-NO₃] synthétisée en milieu aqueux

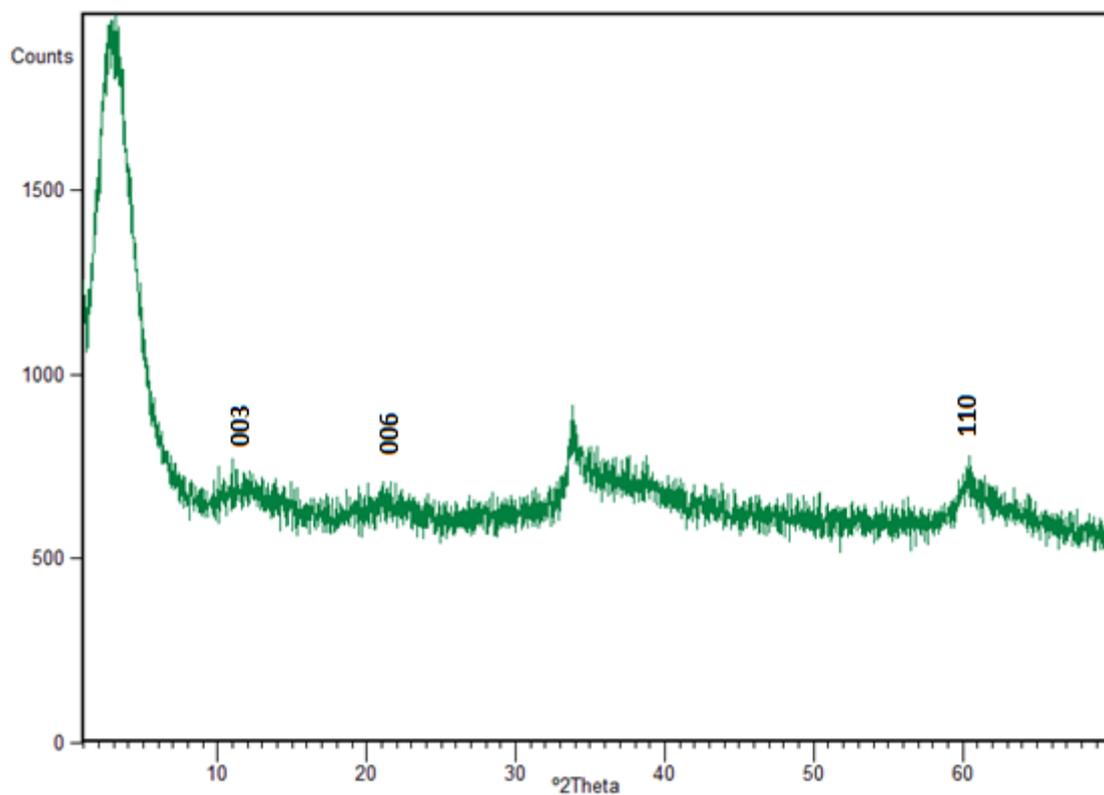


Figure II.11: Diffractogramme de la phase [Ni-Ti-Cl] synthétisée en milieu aqueux

II.4.3.2. Caractérisation par IRTF

Les différents spectres infrarouges obtenus des phases [Ni-Ti-CO₃], [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux sont représentés dans les figures II.12 - II.14.

II.4.3.2.1. La phase [Ni-Ti-CO₃]

Le spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-CO₃] (Fig.II.12) présente une allure semblable à celles de tous les spectres des phases de type hydroxyde double lamellaire carbonatée cités dans la littérature [135].

L'identification des principales bandes de vibration infrarouge observées, est exposée comme suit:

- Une bande large asymétrique et intense s'étalant de 2500 à 3650 cm⁻¹ correspondant à l'eau interlamellaire et à la vibration des groupements hydroxyles OH participant à des liaisons hydrogène. En effet, plus cette bande est large et plus le nombre de liaisons hydrogène est grand et ceci est le résultat de liens entre les carbonates interlamellaires, les molécules d'eau et les OH structuraux.
- La bande à 2921 cm⁻¹ est attribuée aux anions carbonate interlamellaires liés aux molécules d'eau par des liaisons hydrogènes [136, 24, 25].
- La bande d'absorption localisée aux environs de 1633 cm⁻¹ est associée à la vibration de déformation des molécules d'eau.
- La bande faible localisée à 950 cm⁻¹ est assignée à la présence des groupes hydroxyles [8].
- La présence de l'anion carbonate est représenté par plusieurs bandes d'absorption ; parmi ces bandes on cite celles d'intensités intenses situées à 1362 cm⁻¹ ($\nu_3(\text{CO}_3)$), à 1006 cm⁻¹ et 680 cm⁻¹ et d'autres d'intensité plus faibles et localisées à 2075 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹.
- La bande de vibration à 1490 cm⁻¹ est assignée au mode de vibration des carbonates libres.
- L'apparition d'une bande $\nu_1(\text{CO}_3^-)$ à 1050 cm⁻¹ sous forme d'épaulement, peut être expliquée par l'abaissement de symétrie dans l'espace interlamellaire. Ceci est probablement dû à la déformation causée par des liaisons hydrogènes avec l'un ou les deux oxygènes de l'anion carbonate. Ces résultats coïncident avec ceux reportés par Hernandez-Moreno et al. Pour l'hydrotalcite Al-Li [8] et par F. M. Labajos et al. pour l'hydrotalcite Mg-Al [136].
- On remarque aussi une multitude de bandes apparaissant entre 400 cm⁻¹ à 540 cm⁻¹ qui pourraient correspondre à des fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons métal-oxygène-métal formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire.

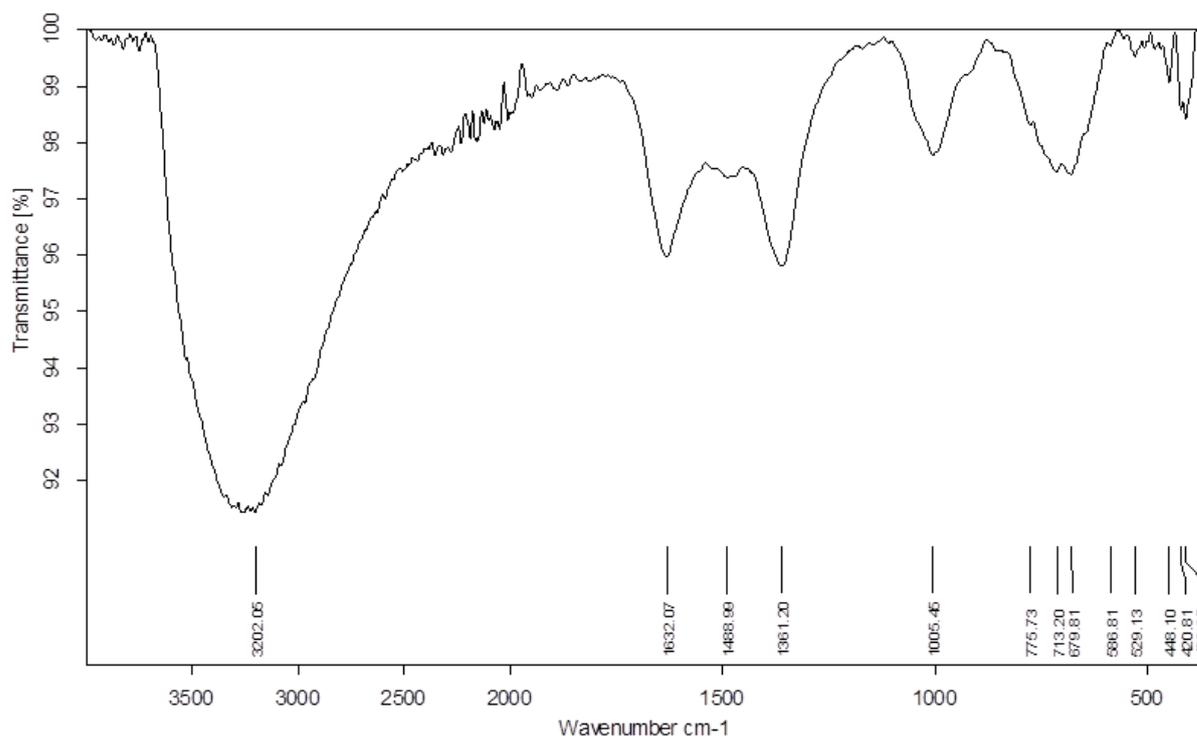


Figure II.12: Spectre infrarouge du matériau $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$ synthétisé en milieu aqueux

II.4.3.2.2. La phase $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$

L'allure du spectre infrarouge de la phase $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ (Fig.II.13) synthétisée en milieu aqueux est analogue à celle des HDL. Les principales bandes de vibration illustrées sont identifiées comme suit :

- Une bande large et intense apparaissant vers 3226 cm^{-1} correspond à la présence des molécules d'eau interlamellaires, les OH structuraux et les différentes liaisons hydrogène.
- Une autre bande d'absorption associée à la vibration de déformation des molécules d'eau apparaît aussi aux environs de 1630 cm^{-1} .
- La présence de l'anion nitrate est indiquée par les deux bandes d'absorption intenses et caractéristiques localisées à ν_3 : 1386 et 1637 cm^{-1} , une bande moyenne ν_1 : 1108 cm^{-1} et deux autres bandes faibles ν_2 : 864 cm^{-1} et ν_4 : 617 cm^{-1} .
- La présence de l'anion carbonate est représentée par quelques bandes d'absorption ; parmi ces bandes on cite celle d'intensité intense située à 1358 cm^{-1} ($\nu_3(\text{CO}_3)$), et d'autres d'intensité plus faibles localisées à 2083 cm^{-1} et à 1475 cm^{-1} . Cette dernière est assignée au mode de vibration des carbonates libres. L'apparition de la bande $\nu_1(\text{CO}_3)$ à 1050 cm^{-1} sous forme d'épaule, peut être expliquée par l'abaissement de symétrie dans l'espace interlamellaire.

- On remarque aussi une multitude de bandes apparaissant entre 400 cm^{-1} à 750 cm^{-1} qui pourraient correspondre à des fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons métal-oxygène-métal formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire.

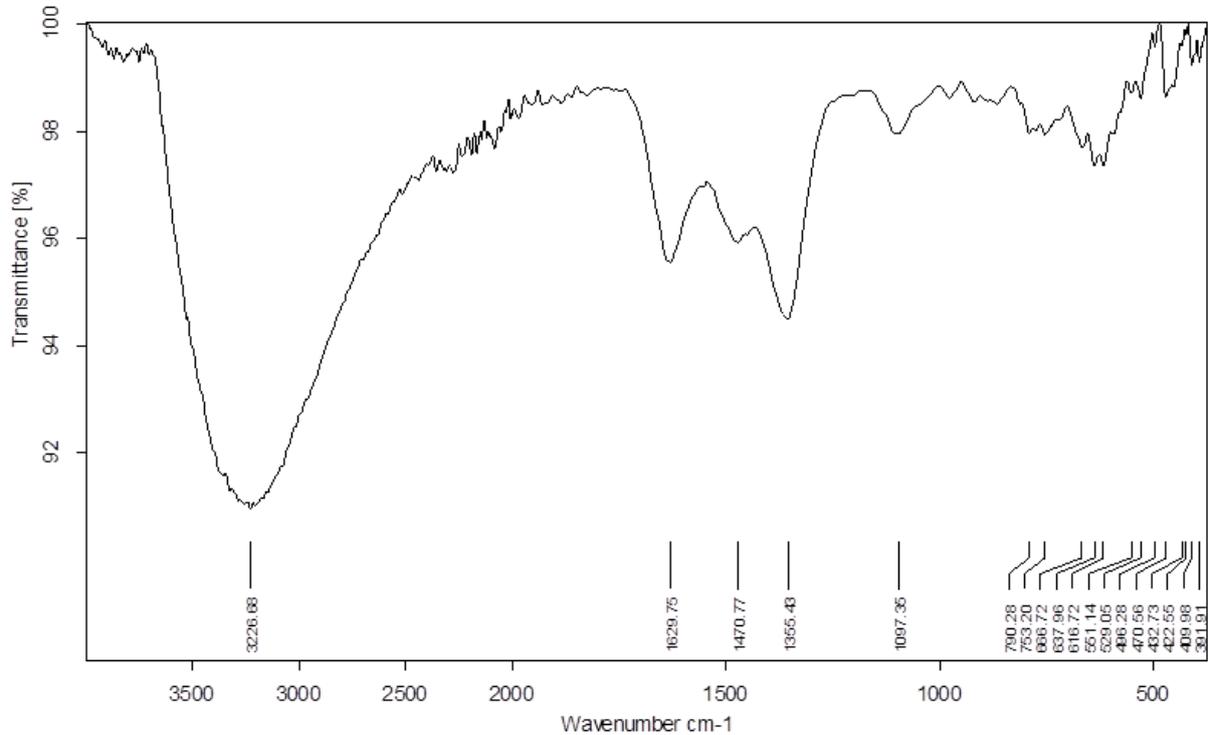


Figure II.13: Spectre infrarouge du matériau $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ synthétisé en milieu aqueux

II.4.3.2.3. La phase $[\text{Ni-Ti-Cl}]$

Le spectre infrarouge de la phase $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ (Fig.II.14) obtenue en milieu aqueux correspond à ceux des HDL. Les positions des principales bandes qui le composent correspondent aux vibrations des groupements suivants:

- Vers 3220 cm^{-1} , la bande large et intense correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles (OH).
- A 1633 cm^{-1} apparait la vibration de déformation des molécules d'eau.
- Les bandes localisées à 1490 et 1365 cm^{-1} révèlent la présence des carbonates.
- Les différentes bandes d'absorption situées à moins de 700 cm^{-1} , sont dues aux fréquences de vibration des liaisons métal-oxygène M-O et M-O-M formant les couches lamellaires de l'hydroxyde.

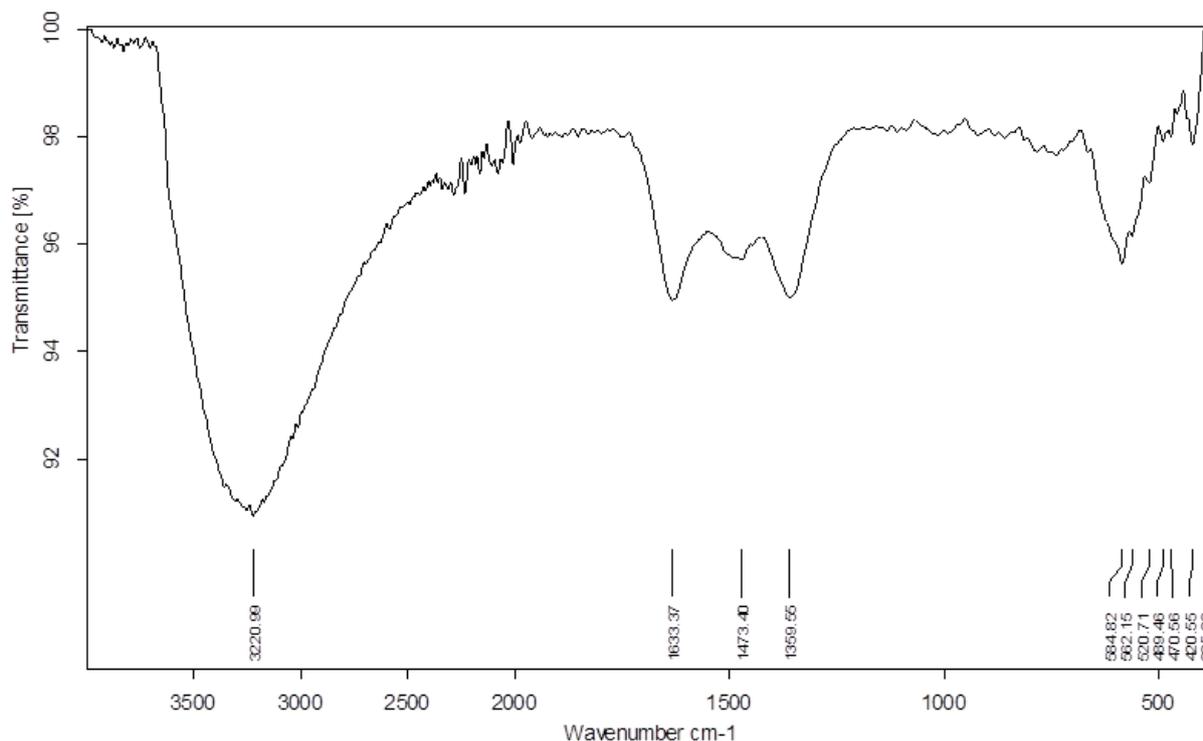


Figure II.14: Spectre infrarouge du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu aqueux

II.4.3.3. Discussion

La superposition des diffractogrammes (Fig. II.15) des trois phases [Ni-Ti-CO₃], [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl], synthétisées dans les mêmes conditions, permet de comparer leurs différentes propriétés. On remarque que la cristallinité de la phase dépend de la nature de l'anion à intercaler présent en solution de synthèse, elle décroît suivant les anions (CO₃)²⁻, (NO₃)⁻ et Cl⁻. On constate une légère différence de positions des réflexions (003) et (006) ce qui explique les différentes natures de l'anion intercalé. Par contre la position de la raie (110) est presque identique pour les trois phases et ceci en accord avec la même nature et proportion des cations (Ni²⁺ et Ti³⁺) qui constituent les feuillets de ces hydroxydes doubles lamellaires.

A partir des positions des réflexions (003), (006) et (110) des trois phases, on regroupe dans le tableau. II.2. les valeurs des paramètres de la maille hexagonale **a** et **c** pour les trois phases HDL.

On remarque que la valeur du paramètre de maille **a** pour les trois phases est presque constante avec un écart inférieur à 0.3 %. Tandis que la valeur du **c** change, ce qui prouve que l'espace interlamellaire varie, et ceci ne peut être dû qu'à la nature de l'anion intercalé.

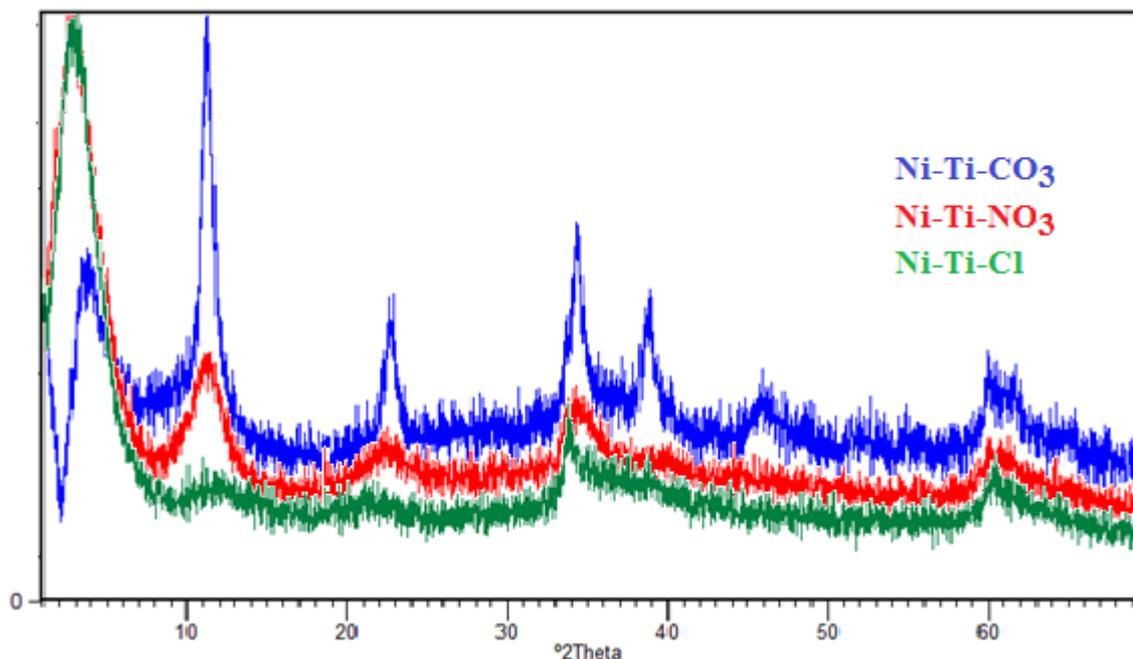


Figure II.15: Diffractogrammes de RX des phases $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ synthétisées en milieu aqueux

Tableau II.2. Paramètres de maille des diverses phases

Phase	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(006)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
$[\text{Ni-Ti-CO}_3]$	7.8026	3.9031	1.5411	23.4132	3.0822
$[\text{Ni-Ti-NO}_3]$	7.8845	3.9435	1.5366	23.6572	3.0732
$[\text{Ni-Ti-Cl}]$	8.0392	4.0845	1.5402	24.3123	3.0804

La figure II.16 représente la superposition des spectres infra-rouges des trois phases citées. On remarque clairement que ces phases comportent tous les ions carbonates. Les bandes situées vers 1475 cm^{-1} des phases $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ sont plus intenses à celle de $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$ ce qui prouve que la majorité des carbonates se trouvant dans les phases $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ et $[\text{Ni-Ti-Cl}]$ sont de nature libre. La bande située aux alentours de 1380 cm^{-1} de la phase $[\text{Ni-Ti-NO}_3]$ est plus intense aux deux autres, ceci est expliqué par le fait qu'elle est le résultat de la superposition de deux bandes liées aux ions nitrate et carbonate. En conclusion, on peut avancer que les ions nitrates et chlorure sont bel bien intercalés dans les phases $[\text{Ni-}$

Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] respectivement en compagnie des ions carbonates comme le prouve les caractérisations DRX et IRTF.

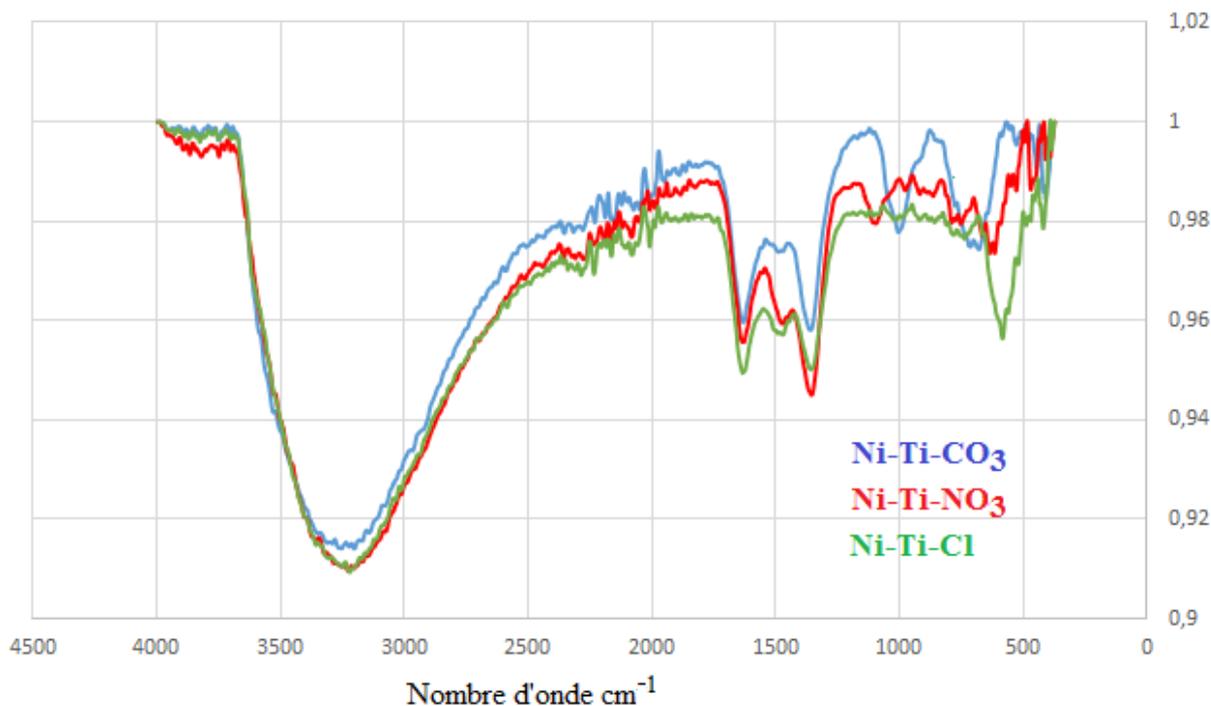


Figure II.16: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-CO₃], [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux

II.4.4. Analyse des phases [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu alcoolique

II.4.4.1. Caractérisation par DRX

Les différents diffractogrammes obtenus des phases [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu alcoolique (90% méthanol + 10% eau distillée) sont représentés dans les figures II.17 et II.18. On constate l'obtention de phases amorphes à caractère mésoporeux défini par la présence d'un pic très intense aux bas angles. Ces composés ne peuvent être que de type lamellaire. La présence de la réflexion large aux alentours de 60° suppose l'existence de lamelles désorganisées.

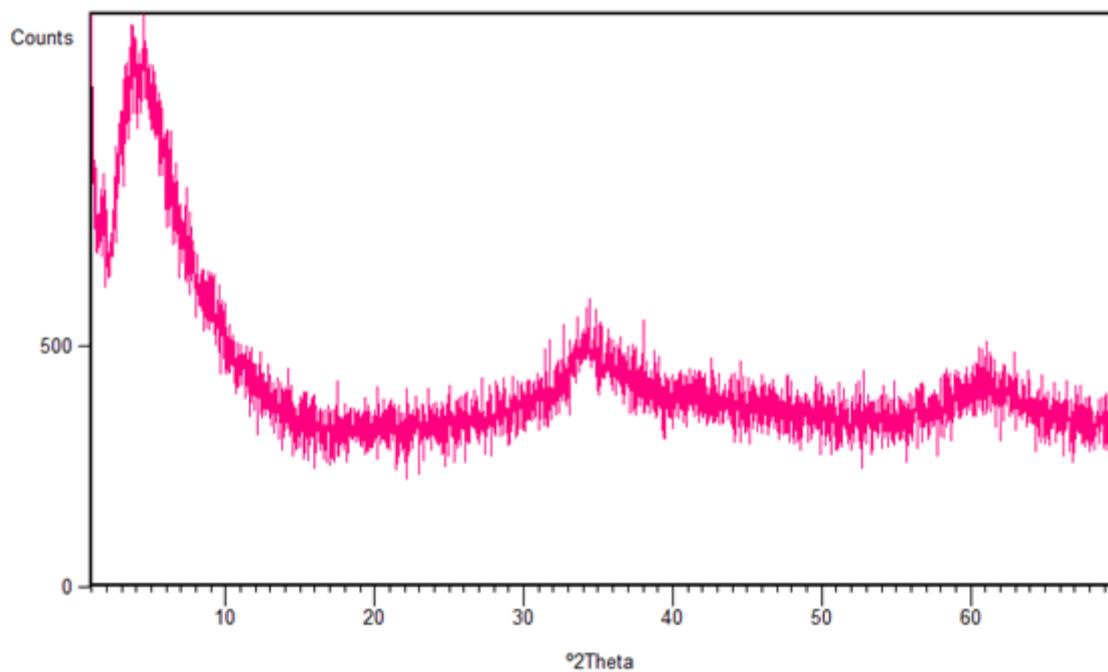


Figure II.17. Diffractogramme de RX du matériau [Ni-Ti-NO₃] synthétisé en milieu alcoolique

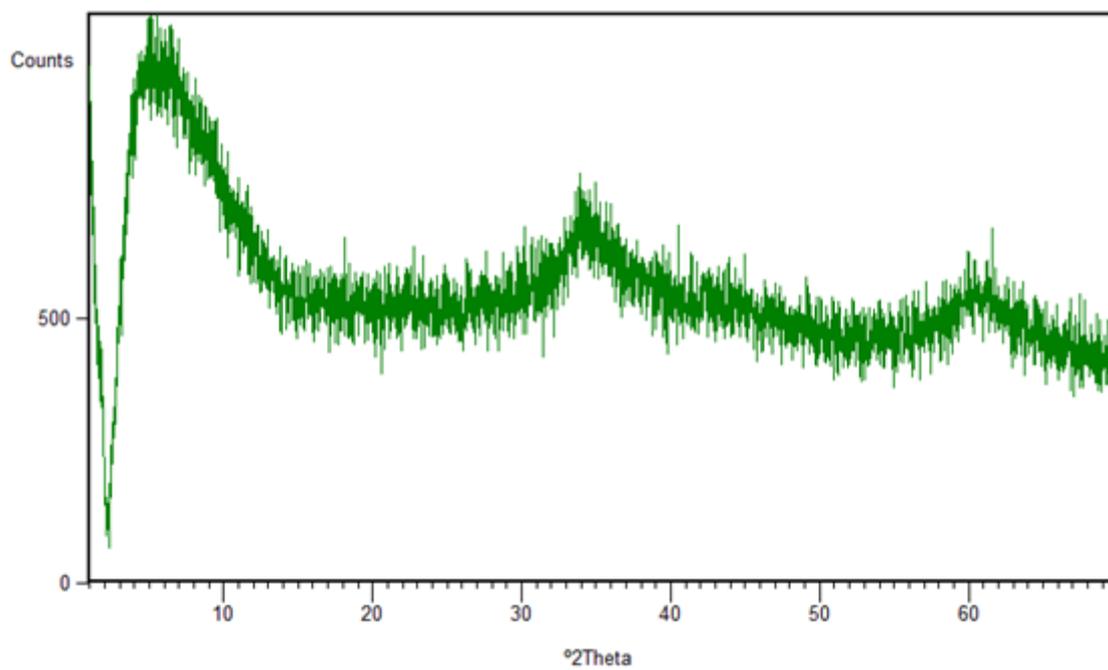


Figure II.18. Diffractogramme de RX du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu alcoolique

II.4.4.2. Caractérisation par IRTF

Les spectres infrarouges obtenus des phases [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu alcoolique (90% méthanol + 10% eau distillée) sont représentés respectivement dans les figures II.19 et II.20 ci-dessous.

II.4.4.2.1. La phase [Ni-Ti-NO₃]

Les principales bandes de vibration composant le spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-NO₃], obtenue en milieu alcoolique, sont identifiées comme suit :

- La bande large et intense comprise entre 2600 et 3700 cm⁻¹ est due aux vibrations des hydroxyles structuraux, de l'eau, du méthanol et les liaisons hydrogènes. Une autre bande, sous forme d'épaule caractéristique de la vibration O-H des alcools est localisée à 640 cm⁻¹. Les vibrations symétriques du groupement méthyl du méthanol H₃C- sont responsables de l'épaule situé à 2920 cm⁻¹.
- L'absorption de CO₂ atmosphérique est indiquée par la présence de la bande faible située à 2350 cm⁻¹ et une autre à 665 cm⁻¹.
- La bande apparaissant à 1620 cm⁻¹ indique la présence de la vibration de déformation des molécules d'eau.
- La bande située à 1455 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations asymétriques du méthyl.
- La présence de l'anion nitrate est justifiée par les bandes caractéristiques situées à 1389 cm⁻¹ et 868 cm⁻¹.
- L'anion carbonate est représenté par les bandes localisées à 1362 cm⁻¹, 1008 cm⁻¹ et 2080 cm⁻¹.
- La vibration de la liaison C-O est représentée par les bandes situées à 1056 cm⁻¹ et 1440 cm⁻¹.
- Les bandes situées à moins de 800 cm⁻¹ sont assignées aux différentes liaisons M-O et O-M-O.

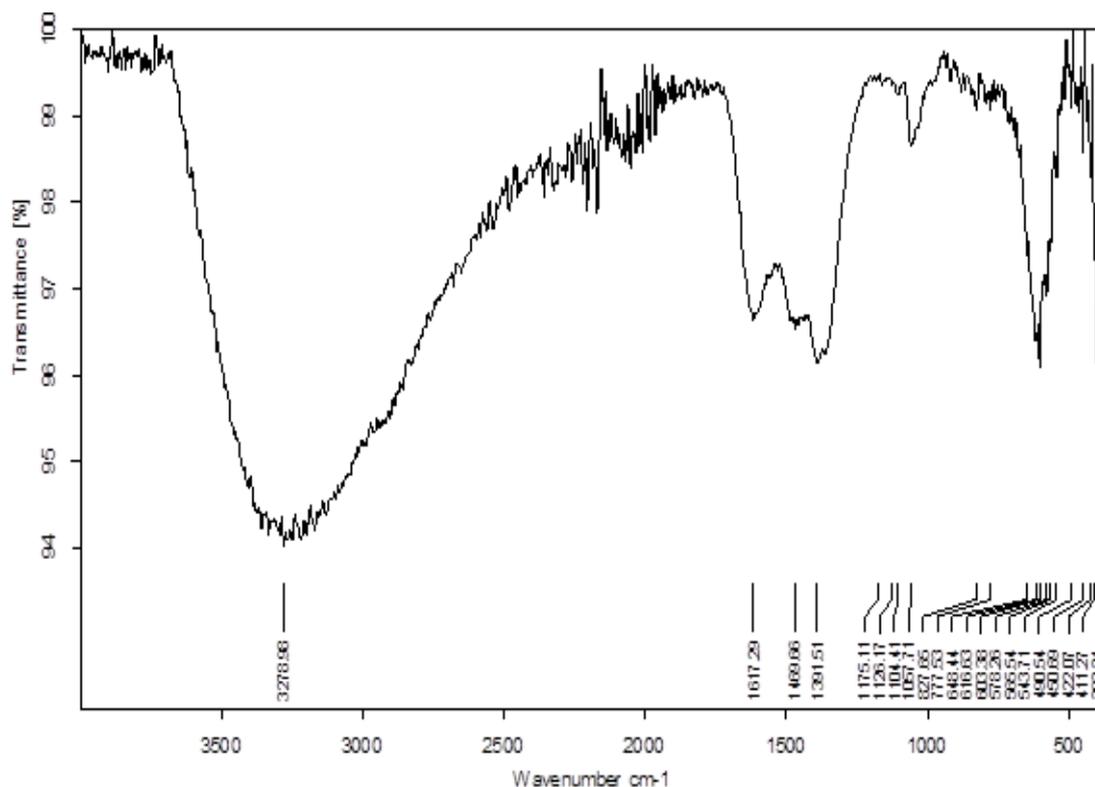


Figure II.19: Spectre infrarouge de matériau [Ni-Ti-NO₃] synthétisé en milieu alcoolique

Trois bandes d'absorption à 619 cm⁻¹, 431 cm⁻¹ et 395 cm⁻¹ qui pourraient correspondre à des fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons métal-oxygène-métal formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire.

II.4.4.2.2. La phase [Ni-Ti-Cl]

Le spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-Cl], synthétisée en milieu alcoolique, présente une allure presque semblable à celui de la phase précédente, on y retrouve:

- La présence du solvant méthanol qui est caractérisée par les mêmes bandes que précédemment à savoir celles situées à 2924 cm⁻¹, 1455cm⁻¹, 1059 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹ et 645 cm⁻¹.
- L'anion carbonate qui est représenté par les bandes localisées à 1362 cm⁻¹, 1008 cm⁻¹ et 2080 cm⁻¹.
- Les bandes de vibrations des hydroxyles qui sont déterminés par la bande large et intense qui s'étend de 2600 à 3700 cm⁻¹ et celle de l'eau située à 1600 cm⁻¹.
- Les mêmes bandes caractéristiques des liaisons métal-oxygène et celles de CO₂.

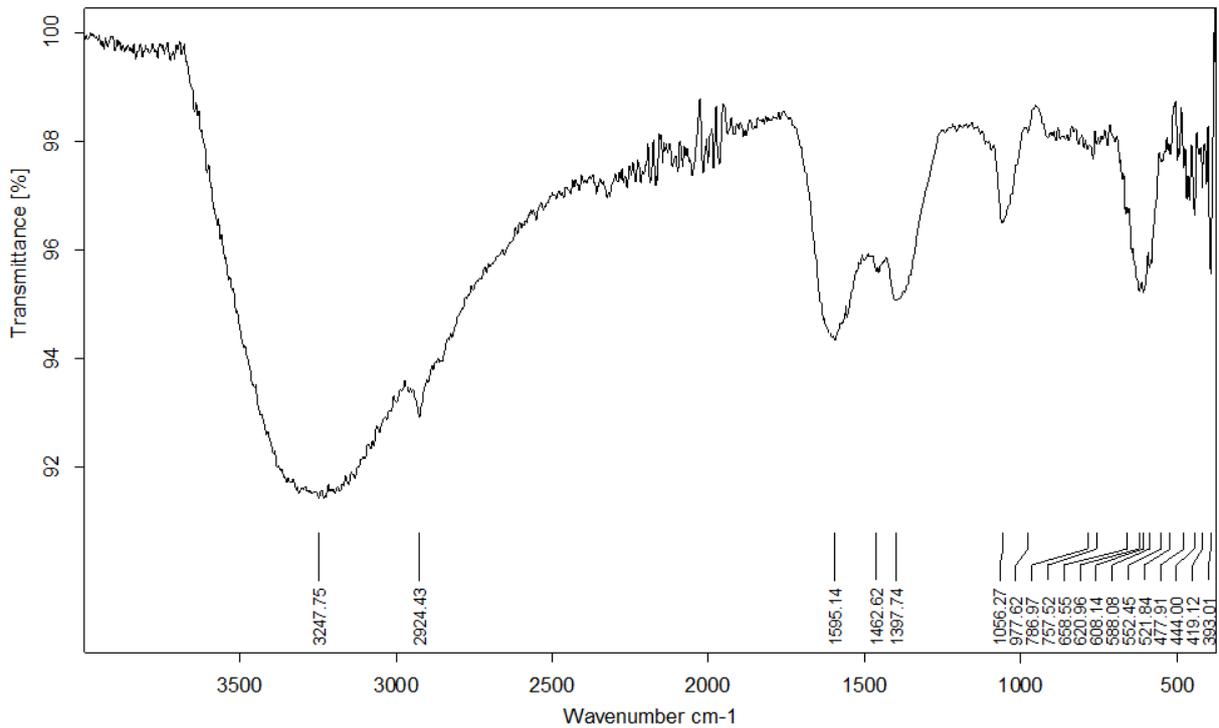


Figure II.20: Spectre infrarouge du matériau [Ni-Ti-Cl] synthétisé en milieu alcoolique

II.4.4.3. Discussions

La superposition des spectres infra-rouges des phases [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux et alcoolique comme indiqué sur la figure II.21, montre une grande similitude dans l'allure de ces spectres à part un léger déplacement de certaines bandes et l'apparition de bandes caractéristiques de l'anion nitrate et celles du méthanol. On peut conclure qu'on a pu obtenir des phases hydroxydes doubles lamellaires en milieu alcoolique contenant soit les anions nitrates ou chlorures et en présence dans les deux cas d'ions carbonates mais en proportion moindre par rapport à ceux synthétisées en milieu aqueux. On enregistre tout de même que les matériaux obtenus en milieu alcoolique sont amorphes et il y a toujours contamination des ions carbonates issues du CO₂ atmosphérique.

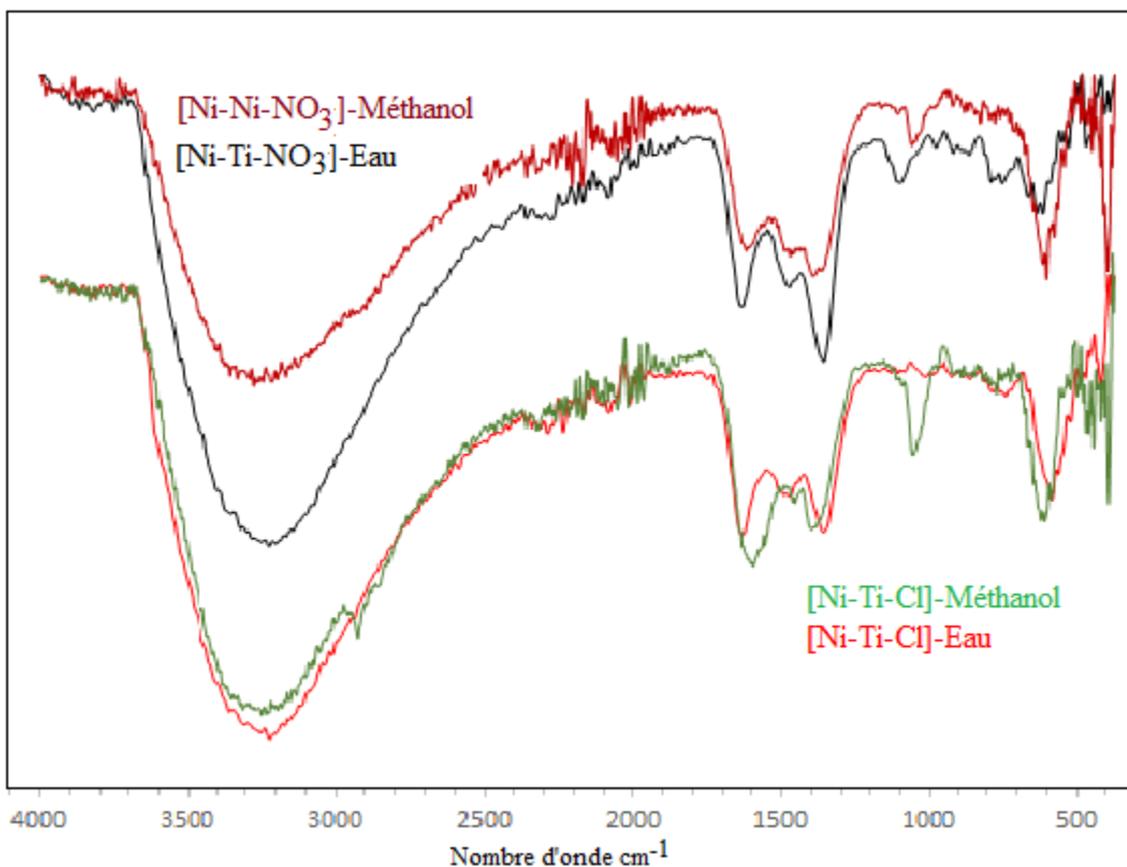


Figure II.21: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-NO₃] et [Ni-Ti-Cl] synthétisées en milieu aqueux et alcoolique

II.4.5. Analyse des phases HDL préparées par substitution anionique

II.4.5.1. Caractérisation par DRX

Les différents diffractogrammes des phases [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] et [S/Ni-Ti-CO₃/Cl] synthétisées en milieu alcoolique (90% méthanol + 10% eau distillée) par substitution des ions carbonates de la phase [Ni-Ti-CO₃] obtenue en milieu aqueux par les ions nitrates et chlorures sont représentés respectivement dans les figures II.22 et II.23, celles-ci montrent clairement que les différentes réflexions caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires subsistent toujours tout en remarquant que la phase [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] est accompagnée d'une phase amorphe. On conclue que la structure lamellaire de la phase HDL initial resta intacte.

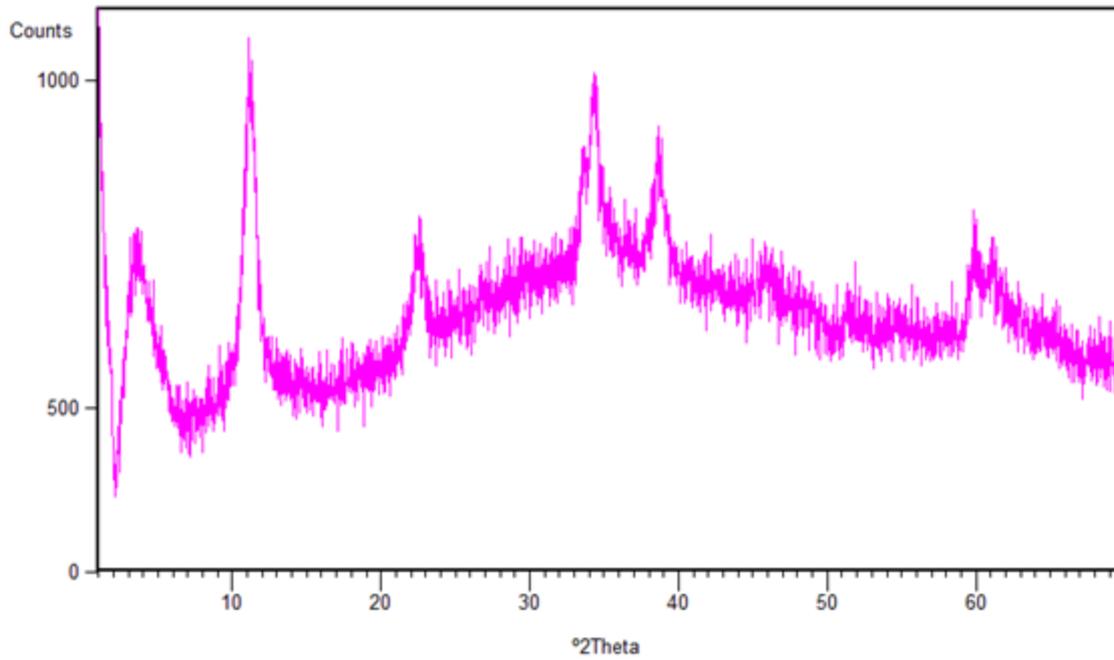


Figure II.22: Diffractogramme de RX du matériau [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃]

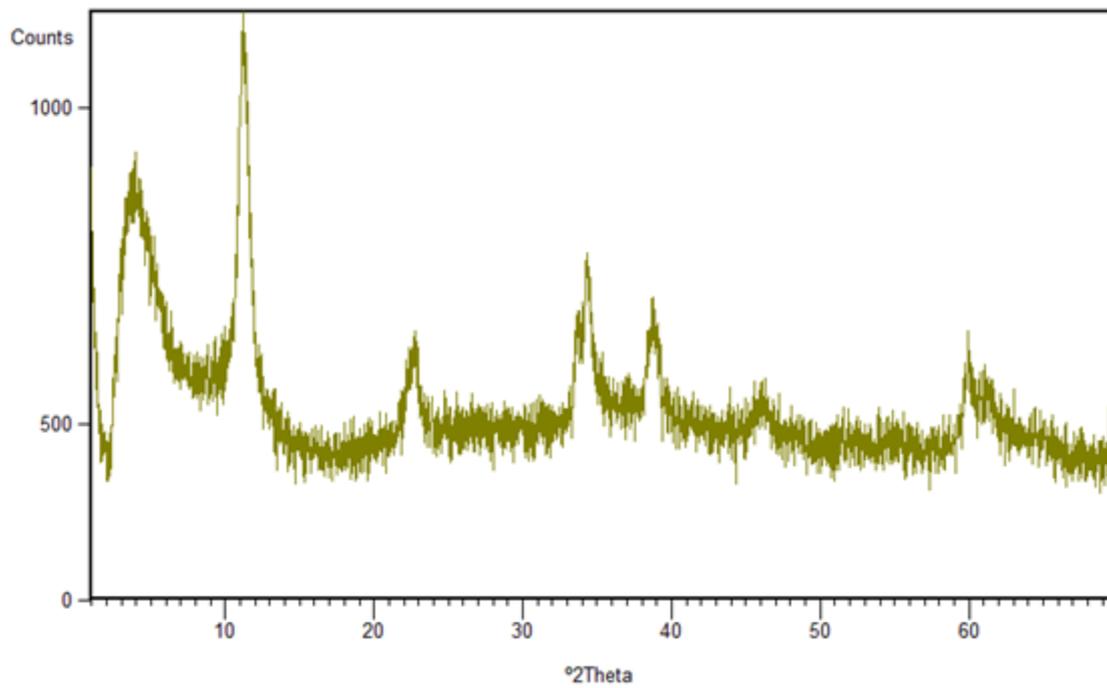


Figure II.23: Diffractogramme de RX du matériau [S/Ni-Ti-CO₃/Cl]

II.4.5.2. Caractérisation par IRTF

Les spectres infrarouges enregistrés des phases [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] et [S/Ni-Ti-CO₃/Cl], synthétisées en milieu alcoolique par substitution des ions carbonates de la phase [Ni-Ti-CO₃], obtenue en milieu aqueux par les ions nitrates et chlorures respectivement sont représentés dans les figures II.24 et II.25.

II.4.5.2.1. La phase [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃]

Les positions des principales bandes qui composent le spectre infrarouge de la phase [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] correspondent aux vibrations des groupements suivants:

- La bande large et intense comprise entre 2600 et 3700 cm⁻¹ est assignée aux vibrations des différents hydroxyles: structuraux des HDL, de l'eau, du méthanol et ainsi qu'aux vibrations des liaisons hydrogènes. Une autre bande, sous forme d'épaulement caractéristique de la vibration O-H des alcools est localisée à 640 cm⁻¹. Les vibrations symétriques du groupement méthyl du méthanol H₃C- sont responsables de l'épaulement situé à 2923 cm⁻¹.
- La bande apparaissant à 1635 cm⁻¹ est liée aux vibrations de déformation des molécules d'eau.
- La bande faible située à 1442 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations asymétriques du méthyl.
- L'anion nitrate est représenté par les deux bandes d'absorption 1353 cm⁻¹ et 866 cm⁻¹.
- La vibration de la liaison C-O du méthanol est représentée par la bande située à 1020 cm⁻¹.
- Les bandes situées à moins de 800 cm⁻¹ sont assignées aux différentes liaisons métal-oxygène-métal formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire.

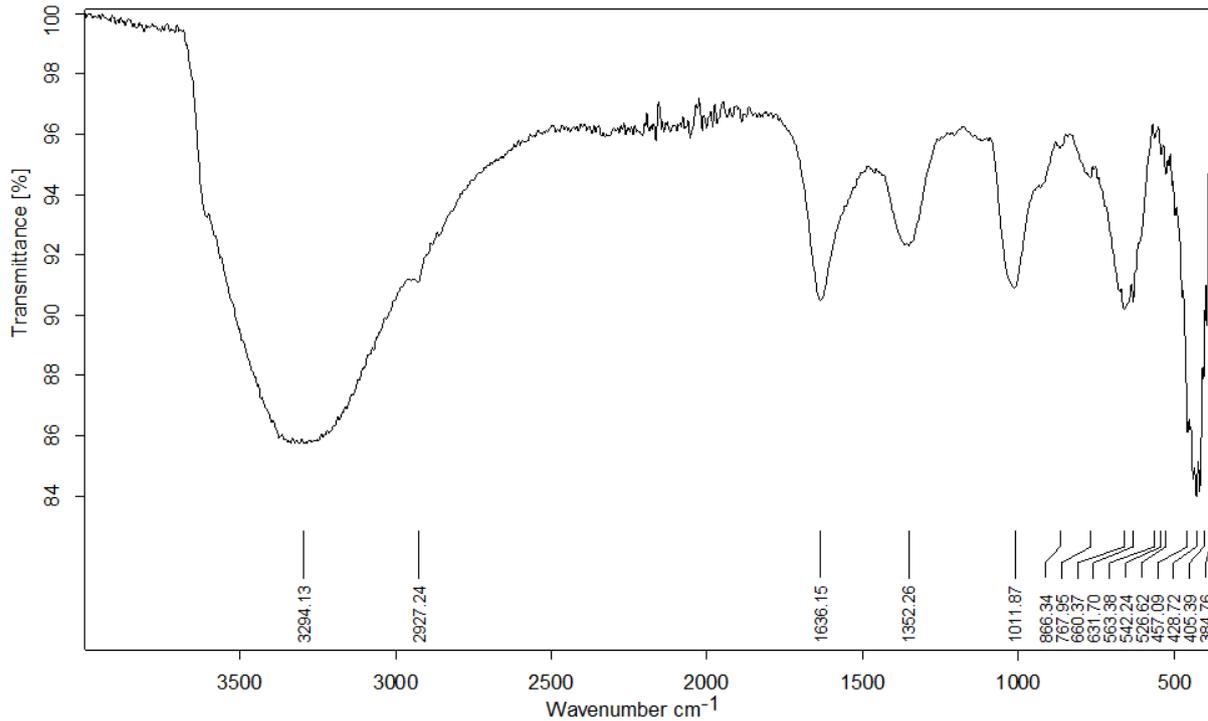


Figure II.24: Spectre infrarouge du matériau [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] synthétisé en milieu alcoolique

II.4.5.2.2. La phase [S/Ni-Ti-CO₃/Cl]

Les diverses bandes de vibration composant le spectre infrarouge de la phase [S/Ni-Ti-CO₃/Cl] sont identifiées comme suit:

- Vers 3269 cm⁻¹, une bande large et intense correspondant à la vibration de valence des groupements hydroxyles (OH).
- A 1634 cm⁻¹ apparait la vibration de déformation des molécules d'eau.
- La bande située à 1020 cm⁻¹ est due à la vibration de la liaison C-O du méthanol.
- Les bandes situées à moins de 800 cm⁻¹ sont affectées aux liaisons métal-oxygène.

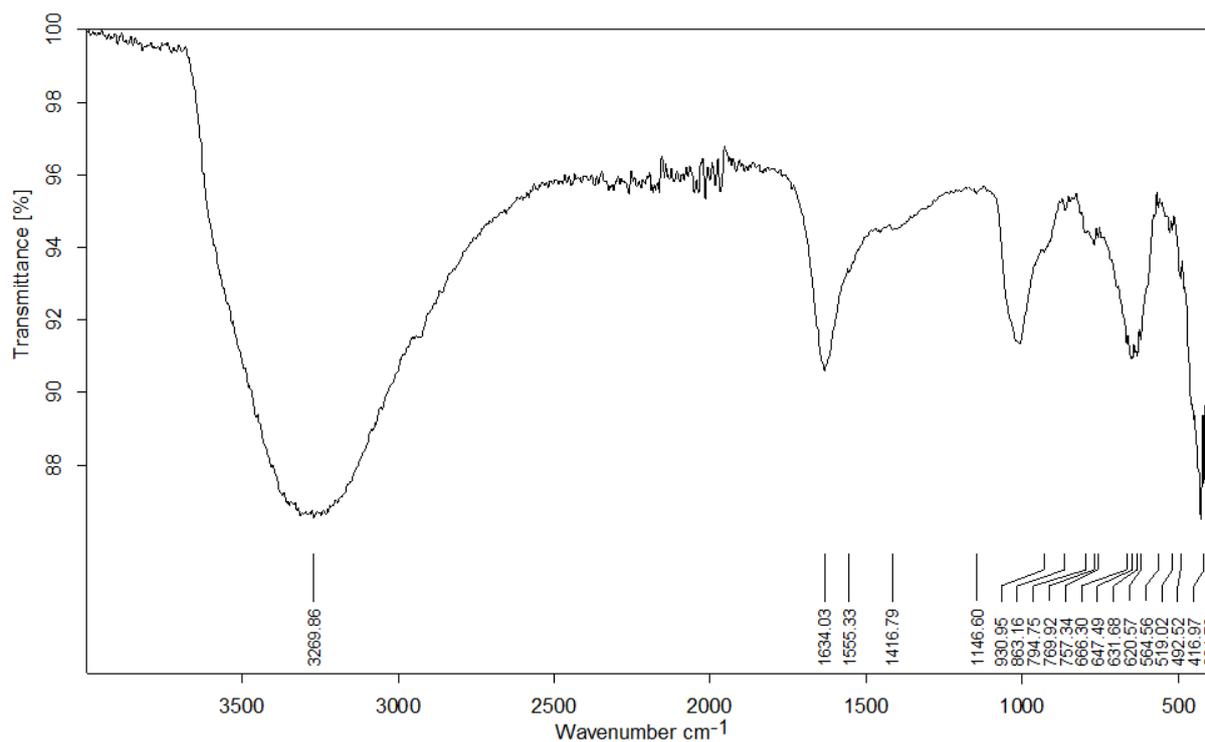


Figure II.25: Spectre infrarouge du matériau [S/Ni-Ti-CO₃/Cl] synthétisé en milieu alcoolique

II.4.5.3. Discussions

En faisant une comparaison entre les diffractogrammes RX de la phase [Ni-Ti-CO₃] synthétisée en milieu aqueux et les phases [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] et [S/Ni-Ti-CO₃/Cl] préparées par substitution anionique en milieu alcoolique, comme le montre la figure II.26, on constate une différence dans la cristallinité des phases et que le composé HDL [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] est accompagné d'une phase amorphe. Une légère différence de positions des réflexions (003) et (006) est remarquable, ce qui justifie que la substitution a été accomplie. Les valeurs des paramètres des mailles hexagonales **a** et **c** des trois phases HDL, déterminées à partir des positions des réflexions (003) (006) et (110), sont regroupées dans le tableau. II.3.

La superposition des spectres infra-rouges des trois phases citées, comme illustrée dans la figure II.27, montre clairement la disparition de la bande de vibration caractéristique de l'anion carbonate dans les phases substituées. On peut conclure que la substitution a été aboutie suivant les conditions opératoires conduites.

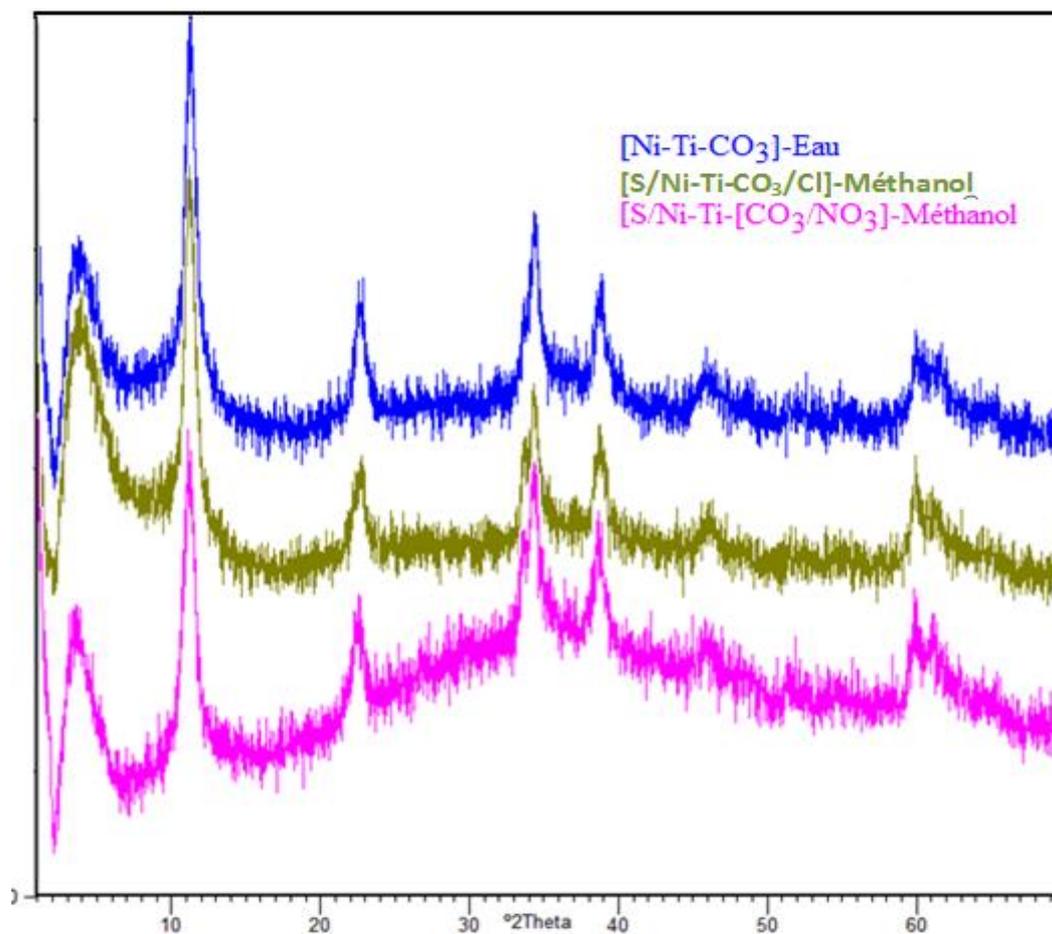


Figure II.26: Diffractogrammes de RX des phases $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$, $[\text{S/Ni-Ti-CO}_3/\text{NO}_3]$ et $[\text{S/Ni-Ti-CO}_3/\text{Cl}]$

Tableau II.3. Paramètres de maille des diverses phases

Phase	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(006)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
$[\text{Ni-Ti-CO}_3]$	7.8026	3.9031	1.5411	23.4132	3.0822
$[\text{S/Ni-Ti CO}_3/\text{NO}_3]$	7.9330	3.9606	1.5332	23.7813	3.0664
$[\text{S/Ni-Ti-CO}_3/\text{Cl}]$	7.8845	3.9232	1.5439	23.5963	3.0878

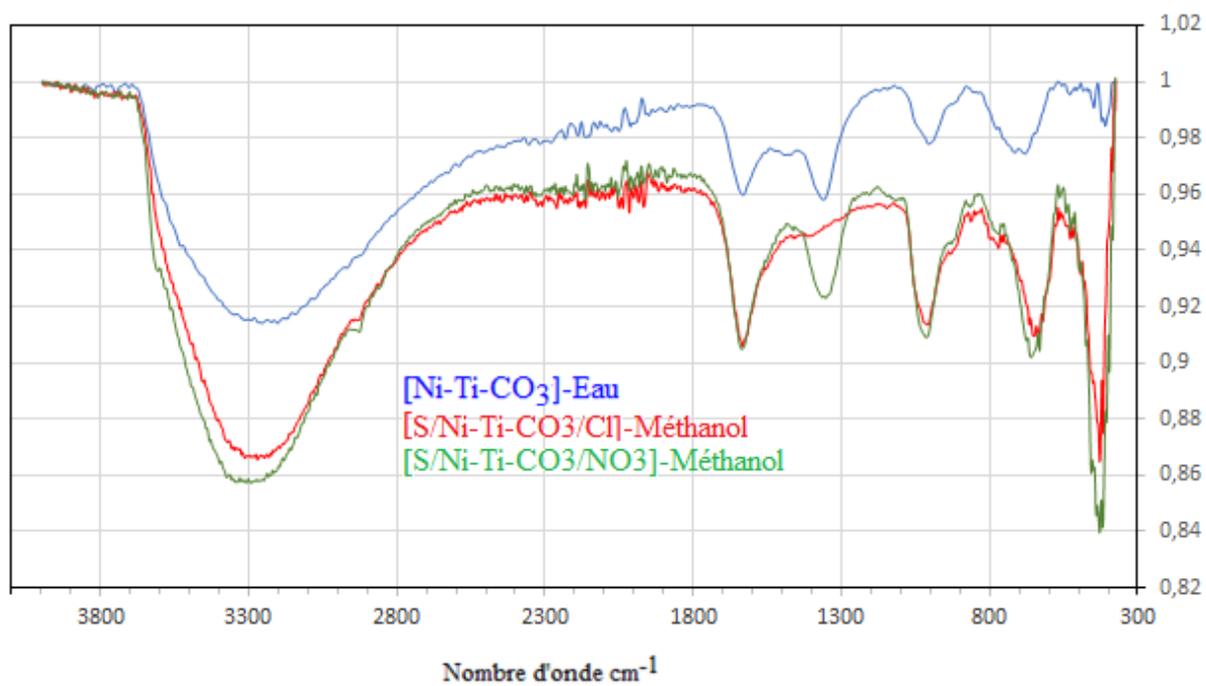


Figure II.27: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-CO₃], [S/Ni-Ti-CO₃/NO₃] et [S/Ni-Ti-CO₃/Cl]

CHAPITRE III
APPLICATIONS DES HDL
PREPARES

III.1. Introduction

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux HDL une grande capacité d'échange anionique [70]. Cette capacité d'échange est affectée par la nature cationique du feuillet, la densité de charge du feuillet et l'anion interfoliaire initialement présent [71].

Trois différents mécanismes de capture d'anions peuvent être déterminés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstitution d'un HDL calciné par effet de mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions organiques ou inorganiques. Dans cette optique, pour une éventuelle application des matériaux HDL préparés, nous envisageons d'étudier dans ce chapitre la possibilité d'échanger l'anion nitrate contenue dans l'HDL obtenu auparavant par des anions inorganiques et organique suivants : le chromate (CrO_4^{2-}), le sulfate (SO_4^{2-}) et le citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$).

III.2. Fixation des anions sulfate, chromate et citrate

III.2.1. Matériaux et produits chimiques utilisés

- L'hydroxyde double lamellaire nitraté $[\text{S}/\text{NiTiCO}_3/\text{NO}_3]$ utilisé est obtenu en substituant les ions carbonates CO_3^{2-} de la phase $[\text{Ni-Ti-CO}_3]$ obtenue précédemment en milieu aqueux par les ions nitrates NO_3^- en milieu alcoolique.
- Le solvant utilisé est toujours un mélange constitué de 90% de méthanol et de 10% d'eau distillée.
- Les anions à substitués proviennent des sels suivants : le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, le chromate de potassium K_2CrO_4 et le citrate trisodique dihydraté $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce sont tous des produits chimiques de pureté pour analyse.

III.2.2. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml contenant 10 ml de solvant alcoolique, on y introduit une quantité de sel ayant l'anion à échanger (soit 0.051 g de sulfate d'ammonium, ou 0.063 g de chromate de potassium ou 0.055 g de citrate trisodique), le pH est ajusté à 3 par l'addition de l'acide nitrique HNO_3 , puis on y ajoute 0.2 g de $[\text{S}/\text{NiTiCO}_3/\text{NO}_3]$ obtenue auparavant. On met le mélange contenu dans le ballon sous reflux pendant une durée de douze heures. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois en utilisant le solvant mentionné. Puis il est séché dans

l'étuve à 60 °C durant 24 heures. Le matériau est ensuite broyé et conservé pour les caractérisations ultérieures (DRX, IR). Le montage utilisé à cette opération de substitution est le même que celui utilisé précédemment et illustré dans la figure II.4.

III.3. Caractérisation des phases par DRX

L'analyse structurale a été faite en réalisant des enregistrements sur un diffractomètre de type Philips en employant l'anode de cobalt de longueur d'onde $K\alpha = 1.79031 \text{ \AA}$.

Les diffractogrammes obtenus des trois phases substituées [Ni-Ti-SO₄], [Ni-Ti-CrO₄] et [Ni-Ti-C₆H₅O₇] sont représentés respectivement dans les figures III.1 - III.3.

On remarque que les diffractogrammes correspondant à ces trois phases [Ni-Ti-SO₄], [Ni-Ti-CrO₄] et [Ni-Ti-C₆H₅O₇] sont de caractère amorphe, mais on peut distinguer les raies (003), (006) et (110) qui sont caractéristiques des HDL. Néanmoins ces raies obtenues sont plus larges et moins intenses et on constate que d'autres sont manquantes à cause de la très mauvaise cristallinité de ces phases. Les positions des réflexions (003) et (006) sont difficilement déterminées avec précision et présentent des décalages et ceci en relation avec la nature des anions intercalés. Ce qui prouve que la substitution a bien eu lieu.

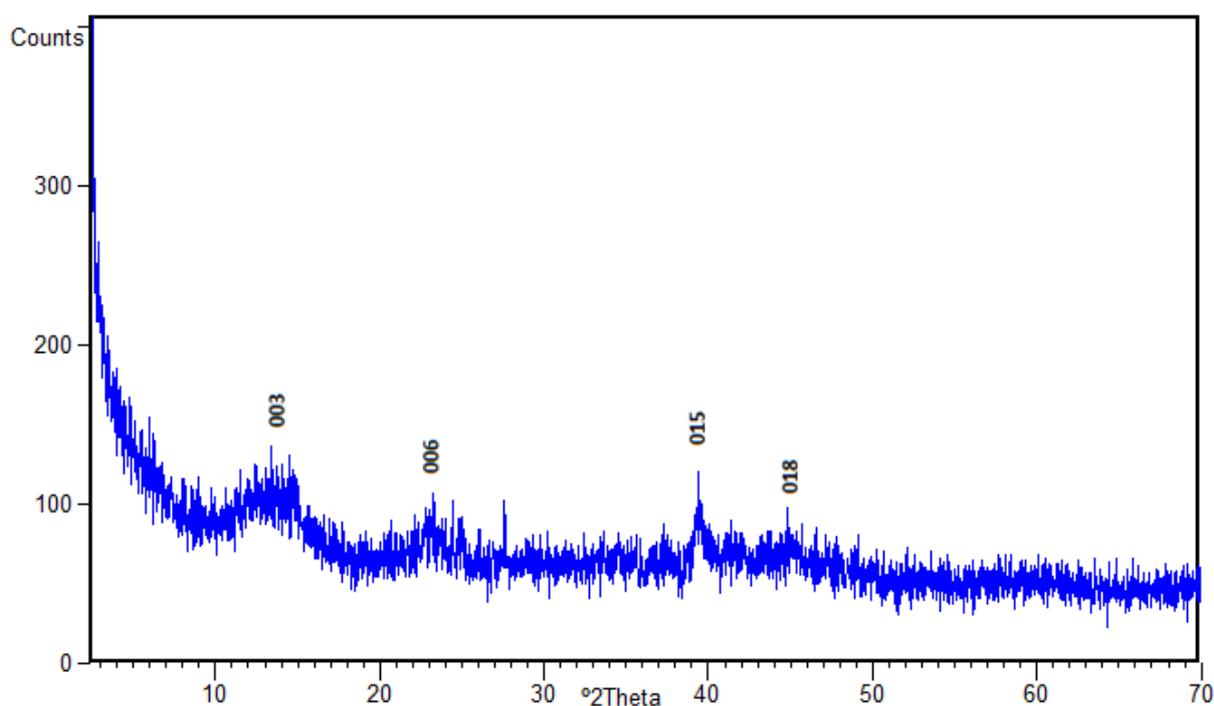


Figure III.1 : Diffractogramme de RX de la phase [Ni-Ti-SO₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique

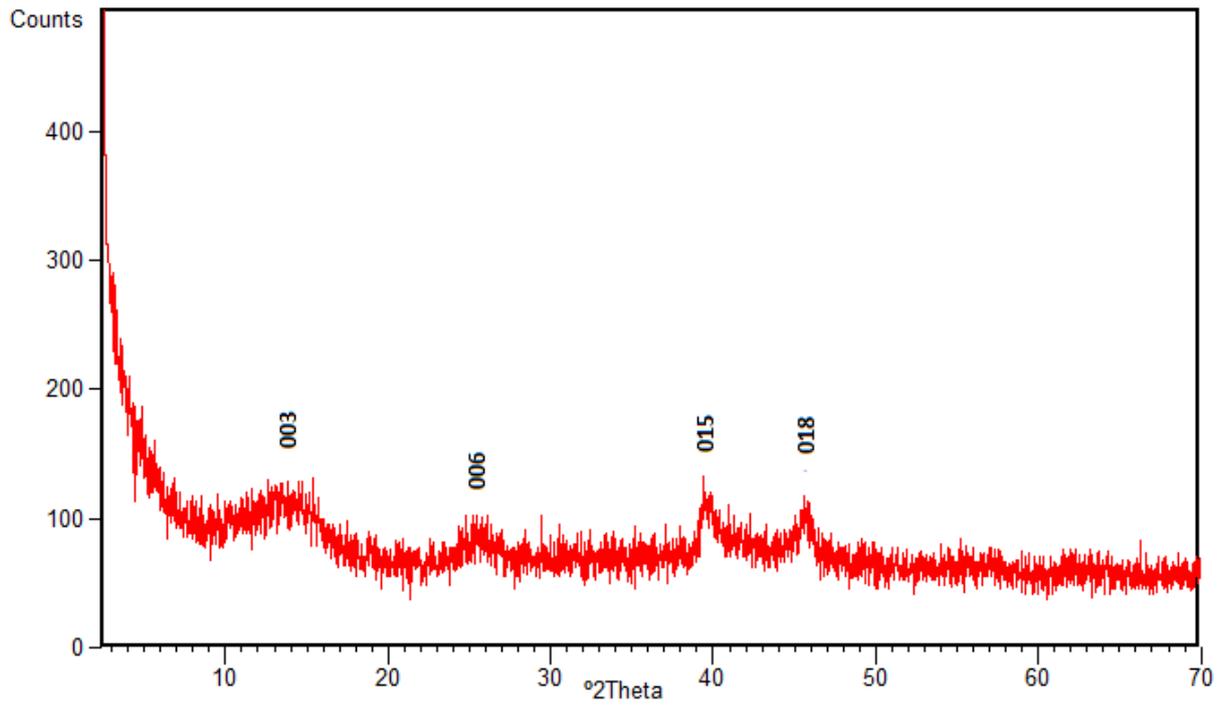


Figure III.2 : Diffractogramme de RX de la phase [Ni-Ti-CrO₄] obtenue par substitution en milieu alcoolique

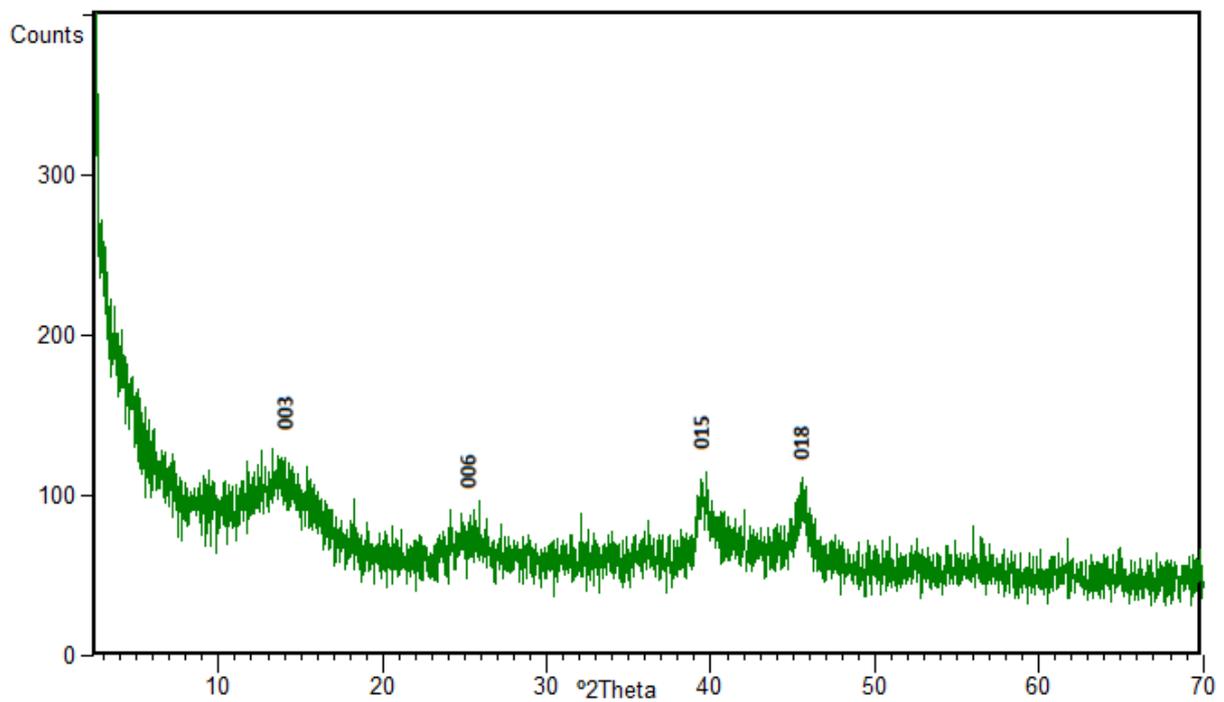


Figure III.3 : Diffractogramme de RX de la phase [Ni-Ti-C₆H₅O₇] obtenue par substitution en milieu alcoolique

III.4. Caractérisation des phases par spectroscopie infrarouge

On recourt à cette méthode d'analyse pour déterminer la présence de tel ou tel anion dans l'espace interlamellaire, donc pour confirmer la réalisation de la substitution puisque chaque anion possède son propre spectre infrarouge. Les différents spectres des phases substituées [Ni-Ti-SO₄], [Ni-Ti-CrO₄] et [Ni-Ti-C₆H₅O₇], enregistrés par un spectromètre de type « α ALPHA P » dans le domaine 4000-400 cm⁻¹, sont représentés respectivement dans les figures III.4-III.6.

III.4.1. La phase substituée [Ni-Ti-SO₄]

Les principales bandes de vibration composant le spectre infrarouge de la phase substituée [Ni-Ti-SO₄] (figure III.4), obtenue en milieu alcoolique, sont identifiées comme suit :

- La bande large et intense comprise entre 2600 et 3700 cm⁻¹ est dû aux vibrations des hydroxyles structuraux, de l'eau, du méthanol et les liaisons hydrogènes. Une autre bande, sous forme d'épaule caractéristique de la vibration O-H des alcools est localisée à 640 cm⁻¹. Les vibrations symétriques du groupement méthyl du méthanol H₃C- sont responsables de l'épaule situé à 2920 cm⁻¹.
- L'absorption de CO₂ atmosphérique est indiquée par la présence de la bande faible située à 2350 cm⁻¹ et une autre à 665 cm⁻¹.
- La bande apparaissant à 1637 cm⁻¹ indique la présence de la vibration de déformation des molécules d'eau.
- La bande située à 1437cm⁻¹ est attribuée aux vibrations asymétriques du méthyl.
- La vibration de la liaison C-O est représentée par les bandes situées à 1056 cm⁻¹ et 1437 cm⁻¹.
- Les bandes caractéristiques de l'anion sulfate sont représentées par les deux bandes de vibration intenses situées à 1091 cm⁻¹ et à 612 cm⁻¹ et une bande de vibration d'intensité faible localisée à 977 cm⁻¹.
- Les bandes situées à moins de 800 cm⁻¹ sont assignées aux différentes liaisons M-O et O-M-O.

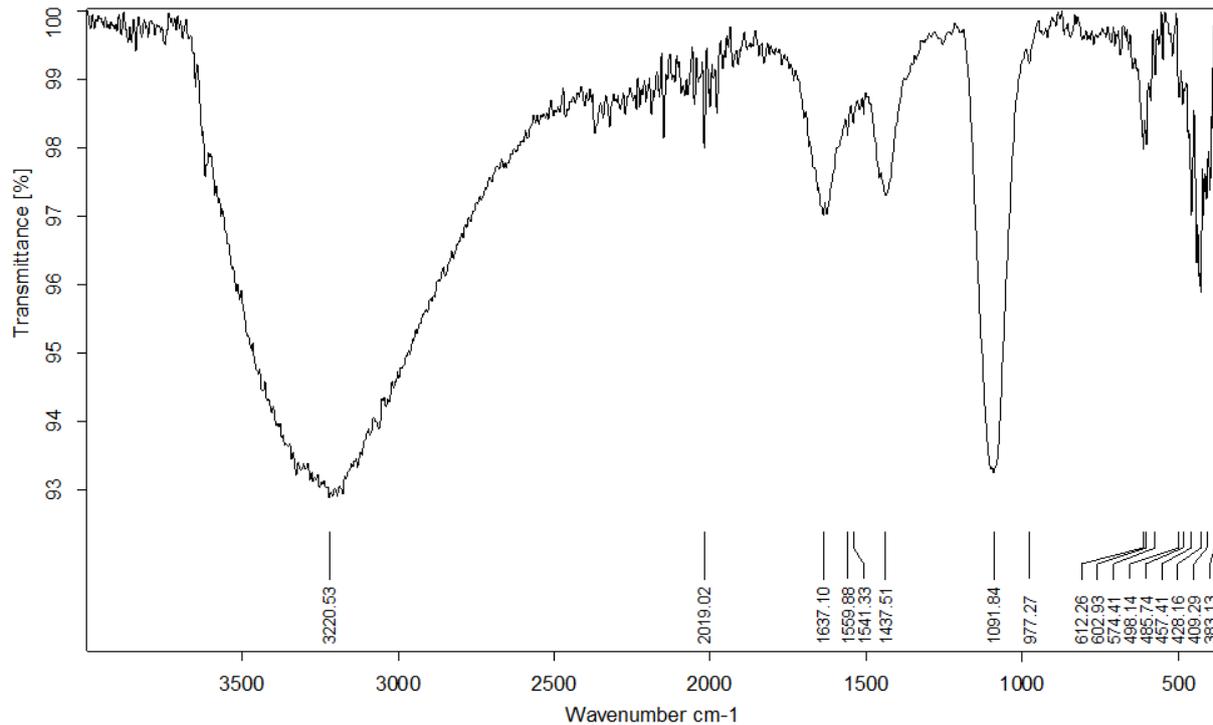


Figure III.4: Spectre infrarouge de la phase $[\text{Ni-Ti-SO}_4]$ obtenue par substitution en milieu alcoolique

III.4.2. La phase substituée $[\text{Ni-Ti-CrO}_4]$

Le spectre infrarouge de la phase substituée $[\text{Ni-Ti-CrO}_4]$ (figure III.5) obtenue en milieu alcoolique est analogue à ceux des HDL. Les positions des principales bandes qui le composent correspondent aux vibrations des groupements suivants:

- La bande large et intense comprise entre 2600 et 3700 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles structuraux, de l'eau, du méthanol et les liaisons hydrogènes.
- A 1637 cm^{-1} apparaît la vibration de déformation des molécules d'eau.
- Le bande localisée 1360 cm^{-1} révèle la présence des nitrates.
- La présence des chromates est indiquée par sa bande caractéristique située à 919 cm^{-1} .
- Les différentes bandes d'absorption situées à moins de 700 cm^{-1} , sont dues aux fréquences de vibration des liaisons métal-oxygène M-O et M-O-M formant les couches lamellaires de l'hydroxyde.

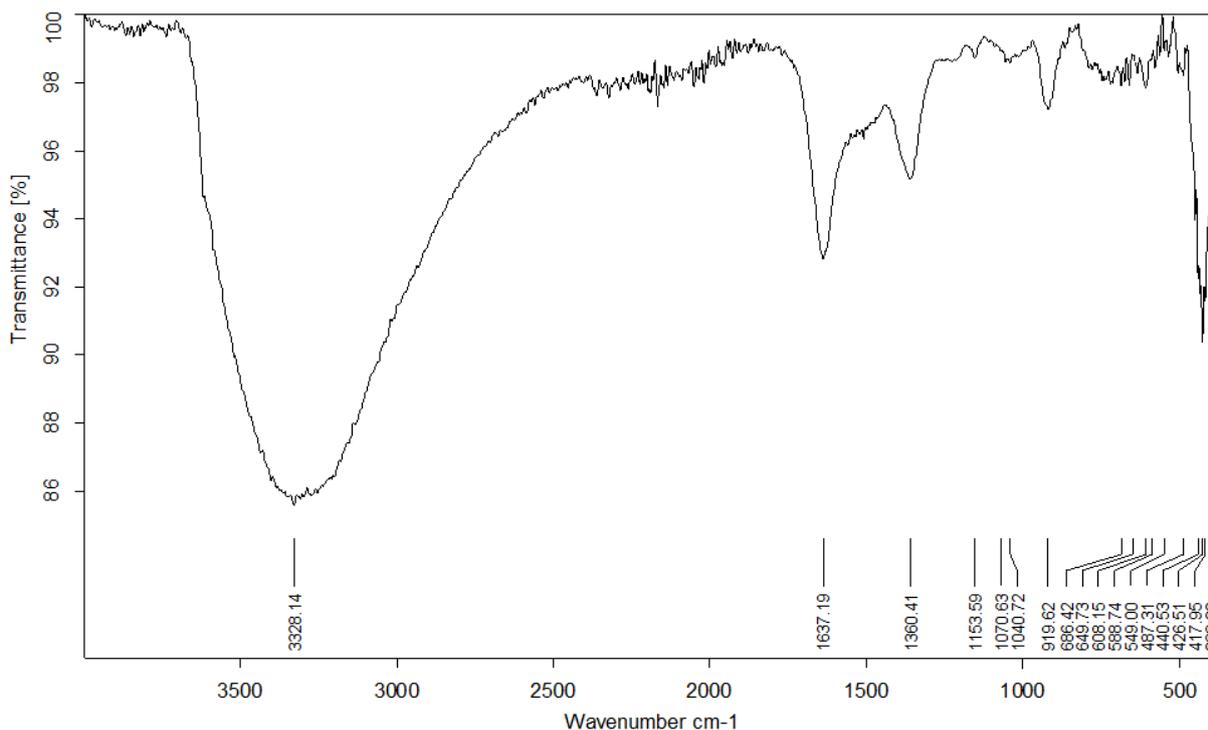


Figure III.5: Spectre infrarouge de la phase $[\text{Ni-Ti-CrO}_4]$ obtenue par substitution en milieu alcoolique

III.4.3. La phase substituée $[\text{Ni-Ti-C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$

Le spectre infrarouge de la phase substituée $[\text{Ni-Ti-C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ obtenue en milieu alcoolique est représenté par figure III.5. La présence des anions citrates (ions carboxylates) est distinguée par les deux bandes sises à 1621 et 1562 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique COO^- du complexe monodenté et du complexe ponté, respectivement, et à la bande 1387 cm^{-1} dûe à la vibration symétrique $\nu(\text{COO})$. Les deux bandes d'absorption à proximités de 1416 cm^{-1} et de 1562 cm^{-1} sont dûes au mode de chélation par le citrate. La différence entre ces deux pics d'absorption est supérieure à 130 cm^{-1} ce qui induit que le citrate se présente comme un ligand de type chélate bidenté. La bande située à 1086 cm^{-1} est provoquée par la vibration d'élongation $\nu(\text{C-O})$, la vibration symétrique $\nu(\text{CO})$ est représentée par les bandes faibles localisées à 1157 et 1213 cm^{-1} . D'autres bandes d'intenses faibles spécifiques aux citrates localisées aux fréquences 920, 825 et 633 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion $\gamma(\text{OH})$, (C-H) et (C-O) . La bande large et intense comprise entre 2600 et 3700 cm^{-1} est dûe aux vibrations des hydroxyles structuraux, de l'eau, de l'anion citrate, du méthanol et les liaisons hydrogènes. L'occlusion ou

l'absorption de CO_2 atmosphérique par le matériau est certainement responsable de la bande observée autour de 2340 cm^{-1} ($\nu_3(\text{CO}_2)$).

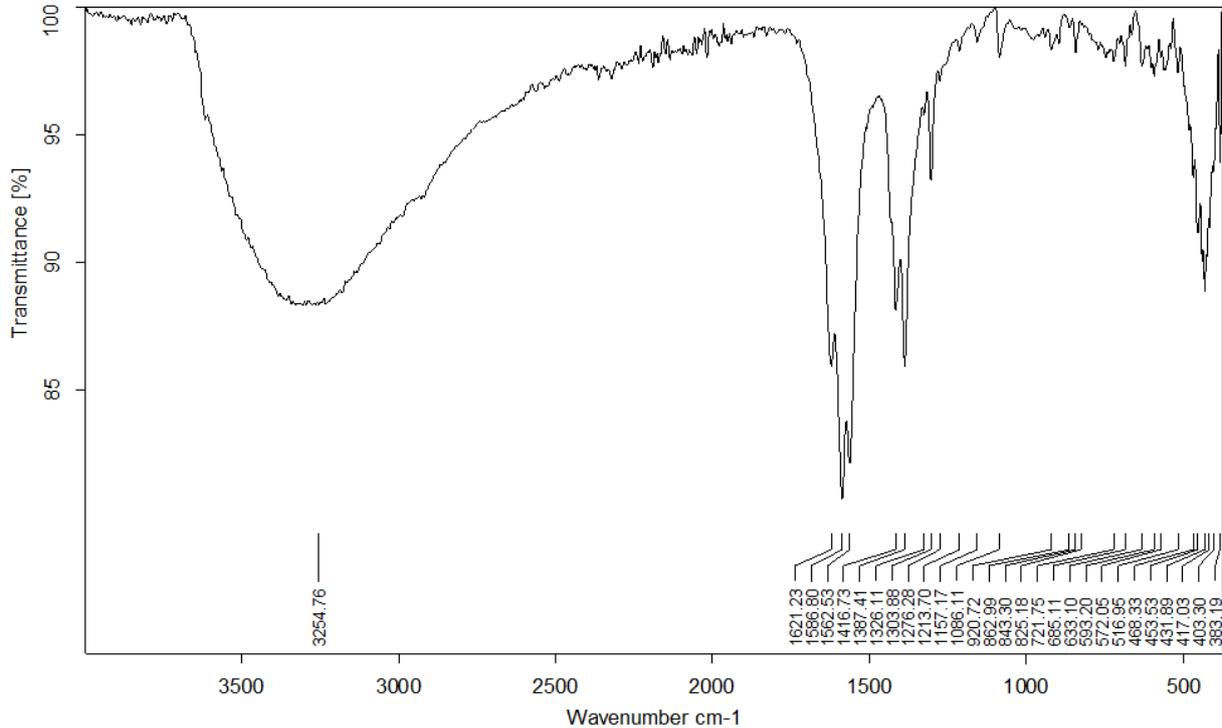


Figure III.6: Spectre infrarouge de la phase [Ni-Ti-C₆H₅O₇] obtenue par substitution en milieu alcoolique

III.5. Discussion

Les figures III.7 et III.8 représentent les superpositions des diffractogrammes des phases [Ni-Ti-SO₄], [Ni-Ti-CrO₄] et [Ni-Ti-C₆H₅O₇] enregistrés sur deux diffractomètres différents Phillips et Brucker en utilisant les anodes de cobalt ($K\alpha = 1.79031 \text{ \AA}$) et de cuivre ($K\alpha = 1.54187 \text{ \AA}$) respectivement. Les enregistrements utilisant l'anode de cuivre montrent clairement l'existence de phases amorphes et la distinction de la raie (110) avec une même position 2θ pour les trois phases mentionnées. Les positions des réflexions (003) et (006), caractéristiques de la nature de l'anion intercalé, sont nettement décalées, ce qui prouve la variation de la distance interlamellaire. De ce fait on conclue que la substitution de l'anion nitrate par les anions chromate (CrO_4^{2-}), sulfate (SO_4^{2-}) et citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) respectivement a bien eu lieu. On souligne que le sulfate conduit à une augmentation remarquable de la distance interlamellaire.

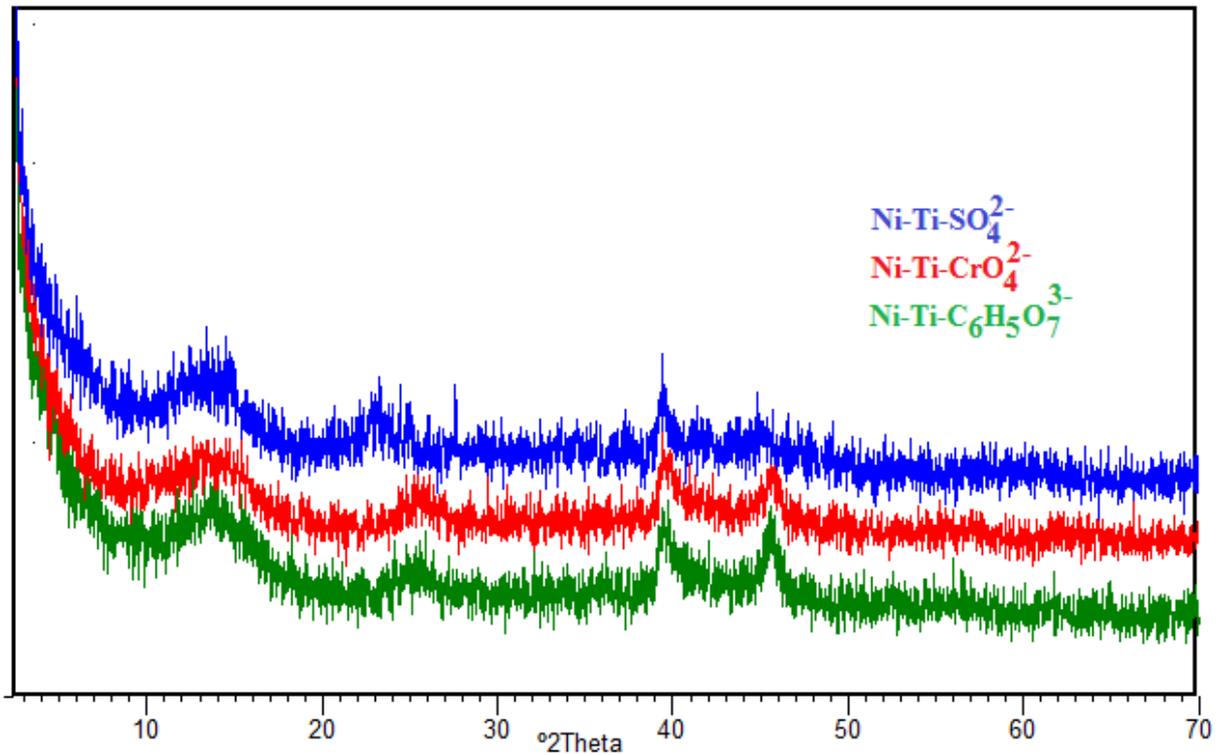


Figure III.7: Diffractogrammes de RX des phases $[\text{Ni-Ti-SO}_4]$, $[\text{Ni-Ti-CrO}_4]$ et $[\text{Ni-Ti-C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ enregistrés en utilisant une anode de cobalt

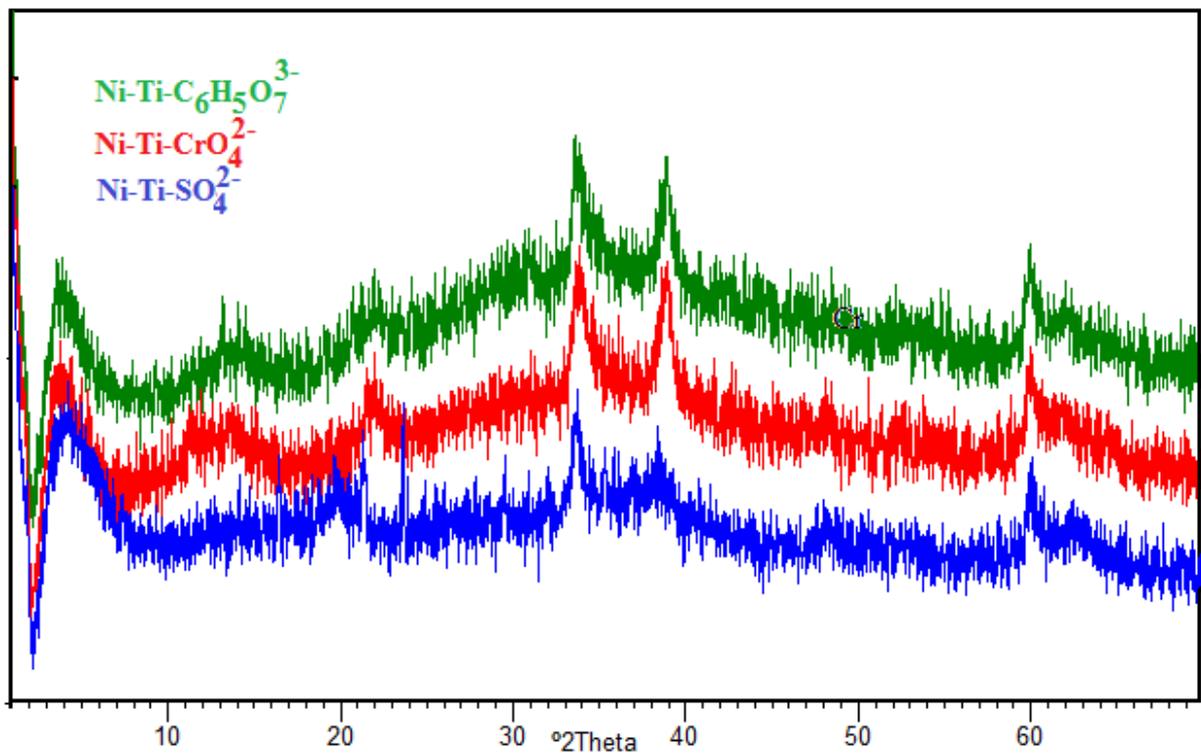


Figure III.8: Diffractogrammes de RX des phases $[\text{Ni-Ti-SO}_4]$, $[\text{Ni-Ti-CrO}_4]$ et $[\text{Ni-Ti-C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ enregistrés en utilisant une anode de cuivre

A partir des positions approximatives des réflexions (006) et (110) des trois phases, on regroupe dans le tableau. III.1. les valeurs des paramètres de la maille hexagonale a et c pour les trois phases HDL.

Tableau III.1. Paramètres de maille des diverses phases

Phase	$d_{(006)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
[Ni-Ti-SO ₄]	4.49	1.5402	26.94	3.0804
[Ni-Ti-CrO ₄]	4.02	1.5421	24.12	3.0842
[Ni-Ti-C ₆ H ₅ O ₇]	4.17	1.5411	25.02	3.0822

La figure III.9 représente la superposition des spectres infra-rouges des trois phases citées. On remarque que la différence entre les spectres réside dans la nature et l'intensité des bandes existantes dans le domaine de nombre d'ondes compris entre 900 et 1600 cm⁻¹, domaine généralement caractéristique des anions intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires. On constate que les anions nitrates ont été complètement substitués par les anions sulfates et citrates respectivement. Par contre pour la phase nommée [Ni-Ti-CrO₄], une substitution plus ou moins partielle des anions nitrates par ceux des chromates a été accomplie.

La figure III.10. reproduit la coloration des poudres des phases HDL obtenue par substitution anionique. On observe que la substitution des carbonates par les nitrates conduit à une coloration des poudres plus foncée, par contre la substitution des nitrates par les anions sulfates et citrates mène à des colorations plus claires. On rappelle que la coloration verte est spécifique à l'ion Ni²⁺. On remarque que malgré la substitution partielle des nitrates par les chromates, la couleur de la phase [Ni-Ti-CrO₄] obtenue vire au marron (couleur spécifique des chromates), ce qui prouve une forte présence des anions chromates. Ceci ne peut être interprété que par l'adsorption, par la phase [S/NiTiCO₃/NO₃], de la majorité de la quantité des chromates et qu'une quantité infime a servie à substitution des anions nitrates.

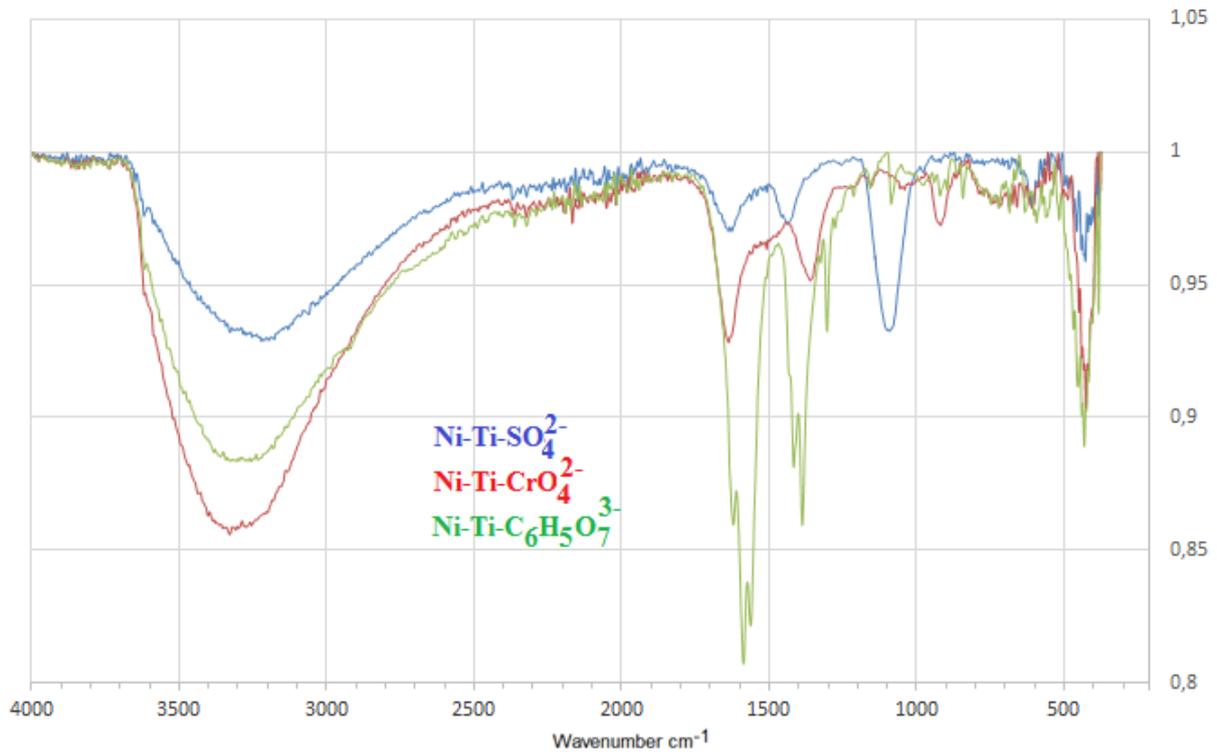


Figure III.9: Spectres infrarouges des phases [Ni-Ti-SO₄], [Ni-Ti-CrO₄] et [Ni-Ti-C₆H₅O₇]

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les échantillons des matériaux obtenus. Des images de MEB ont été obtenues pour recueillir des informations sur la forme, la grosseur du grain et le degré d'agglomération de la poudre. L'inspection des micrographies de MEB de la figure III.11 montre que les poudres sont fortement agglomérées et formées de grosses particules de taille différente d'ordre micrométrique. Une morphologie en forme de plaque est observée pour les échantillons préparés ce qui confirme leur nature lamellaire. Les plus petites particules visibles dans la figure correspondent aux cristallites primaires ayant des tailles de centaines de nanomètres avec une morphologie typique de plaque. La forme de plaques observées est plus ou moins régulière.

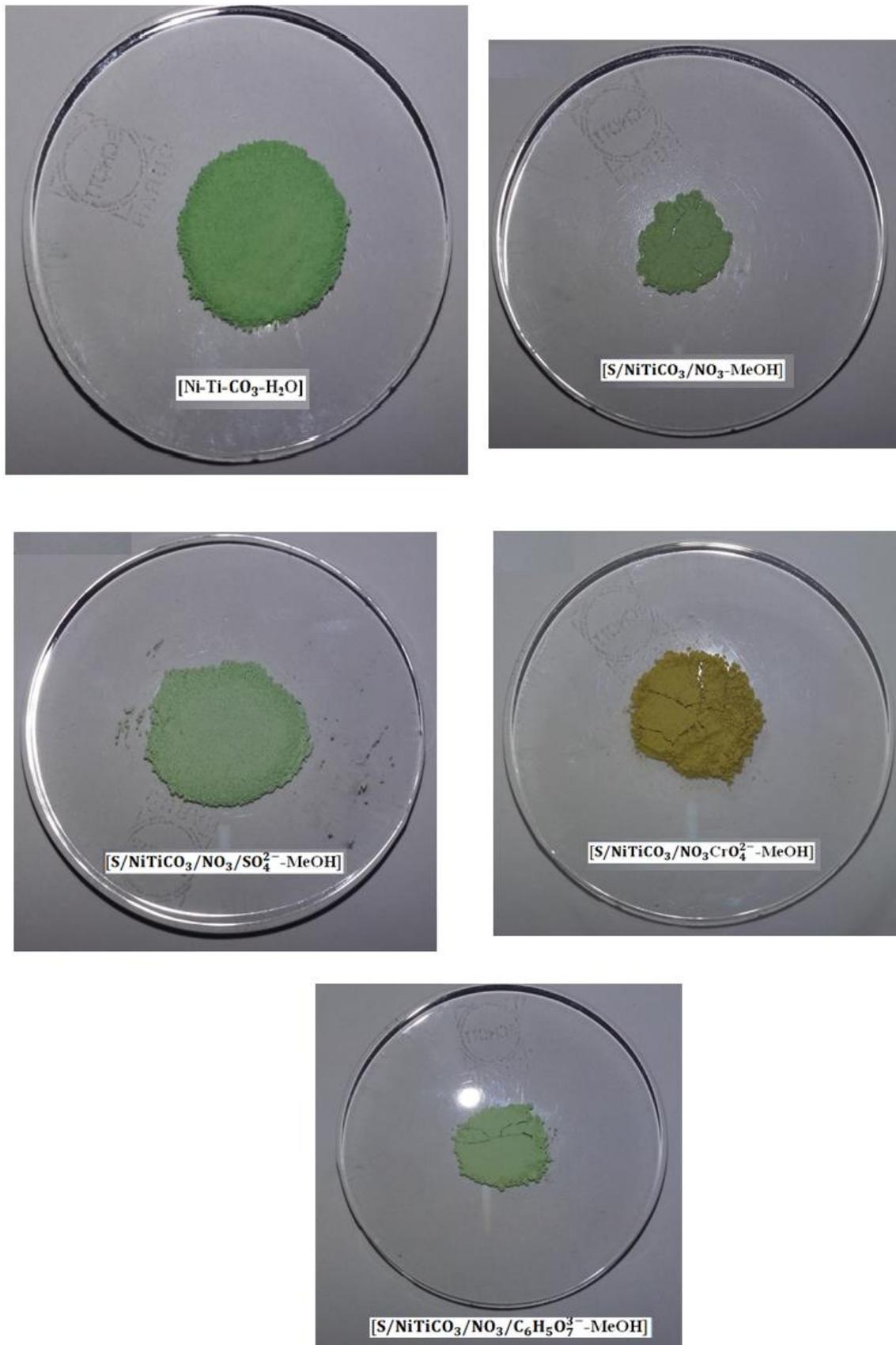


Figure III.10: Photos des poudres des phases HDL obtenues

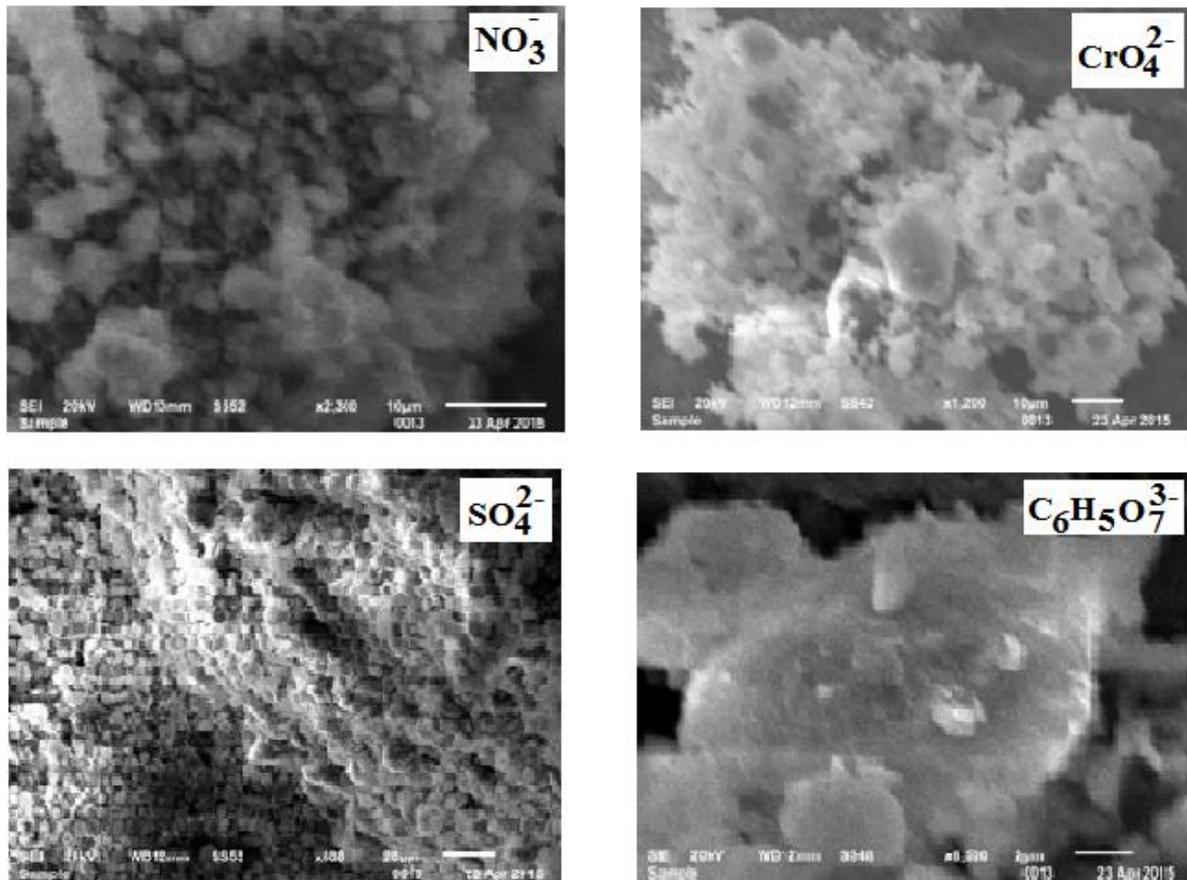


Figure III.11 : Images MEB des différentes phases

CONCLUSION

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé s'inscrit dans une perspective de contribution dans le domaine de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et de l'étude de l'intercalation et d'échange successivement de différents anions. L'idée est de trouver les moyens et les méthodes visant à une synthèse de ces matériaux sans l'utilisation d'une atmosphère inerte qui a pour but d'éviter l'incorporation des ions carbonates issu du CO₂ de l'air.

Ce travail a porté sur l'obtention et la caractérisation de phases HDL macroporeuses à base de Ni²⁺ et Ti³⁺ avec différents types d'anions en utilisant les méthodes de synthèse de coprécipitation et de substitution anionique en milieu aqueux et alcoolique, dans le but d'améliorer leurs propriétés et leurs réactivités.

L'ensemble des résultats intéressants obtenus nous a permis d'avancer les conclusions suivantes:

- Les phases HDL $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{A}^{n-} = (\text{CO}_3)^{2-}, (\text{NO}_3)^-$ ou Cl^- , suivant le rapport molaire $R = \text{Ni}^{2+} / \text{Ti}^{3+} = 2$, ont été obtenues par la méthode de coprécipitation à pH constant en solution aqueuse avec une cristallinité plus ou moins bonne. Néanmoins celles ayant $\text{A}^{n-} = (\text{NO}_3)^-$ ou (Cl^-) sont contaminées par la présence des anions carbonates.
- Les phases HDL $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{A}^{n-} = (\text{NO}_3)^-$ et (Cl^-) ont été obtenues par coprécipitation en milieu alcoolique mais elles sont complètement amorphes et présentent une propriété mésoporeuse et une contamination partielle par les anions carbonates.
- Les phases $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{Cl}^-]_x \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$ et $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{NO}_3^-]_x \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$, synthétisées en substituant les anions carbonates de la phase $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{CO}_3^{2-}]_x \cdot m \text{H}_2\text{O}$ par les anions correspondants en milieu alcoolique et suivant les conditions opératoires définies, ont été bien obtenues et cette fois-ci sans contamination par les anions carbonates.

- Les deux phases synthétisées, $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{SO}_4^{2-}]_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ et $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]_{x/3} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$, en substituant les anions nitrates de la phase $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ti}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{NO}_3^-]_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ par les anions correspondants en milieu alcoolique et suivant les conditions opératoires mentionnées, ont été aussi obtenues et que la substitution a été complète. L'intercalation des sulfates engendre une augmentation appréciable de l'espace interfoliaire que les autres anions. Par contre les anions chromates (CrO_4^{2-}) ont été intercalés que partiellement et il s'avère qu'ils ont une grande aptitude d'être adsorbés que d'être échangés.

En perspective, nous tenons à développer ce travail en utilisant d'autres solvants tout en améliorant les procédés de cristallisation et d'entamer une étude quantitative de leurs propriétés d'adsorption et catalytiques pour une éventuelle application environnementale.

Références bibliographiques

- [1] F.Touahra, Mémoire de Magister, Univ.U.S.T.H.B.
- [2] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, X. Hou, *Chemistry Materials*, 13 (2001) 145-150
- [3] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse, Anionic clays: Trends in Pillaring chemistry. In “Synthesis of microporous materials” (M.L. Occelli, H.E. Robson. Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, (1992) 108-169.
- [4] H. Roussel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (Clairmont-Ferrand) (1999).
- [5] C. Vaysse, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux (2001).
- [6] W. Feitkneht, *Helvetica Chimica Acta*, 16 (1933) 427-454.
- [7] W. Feitkneht, M. Gebber, *Helvetica Chimica Acta*), 25 (1942) 106-137.
- [8] Solin. S. A, *j.Mol. Cat*, 27, 293 (1984).
- [9] R.Mostarih , Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal ,Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2006).
- [10] F.Boukraa Djellal Saiah , Thèse de doctorat, (2010), Université des Sciences et de la Technologie–Mohamed BOUDIAF-USTOMB
- [11] Y. Li, W.Li, S. Chou, J. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, (2008), 339-343.
- [12] Swamy, C. S., Kannan, S., Velu, S., in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishng.
- [13] L.Perrin , Thèse de doctorat ,Ecole Nationale Supérieur des Mines (Saint-Etienne) (2009).
- [14] M.F. Thorpe, S.A. Solin, *Access in nanoporous materials*, Ed. T.J. Pinnavaia & F. Thorpe. Plenum Press, N.Y. (1995).
- [15] R.Segni , Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2012).
- [16] D.R. Hines, S.A. Solin, U. Constantino and N. Nocchetti. *Phy. Rev. B*. 2000, 61, 11, 348-358.
- [17] T. Enoki, M. Endo and M. Suzuki, *Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Oxford University press US, April 1 2003.
- [18] Dávid Ferenc Srankó Preparation and Structural Characterization of Alkaline Earth–Iron(III) Layered Double Hydroxides and their Acrylate-Intercalated Derivatives PhD Dissertation, Doctoral School of Environmental Science, University of Szeged, 2012.
- [19] E.Geraud , Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal , U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (N°178) (2006).

- [20] B.Gregoire, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Ecole Doctorale SESAMES (2012).
- [21] Y. Cudennec, A. Riou, Y. Gerault, A. Lecerf, *Journal of Solid State Chemistry*, 151,(2000), 308-312
- [22] L.Dussault ,Univ. De Pau et de Pays de l'Adour, Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leur Application (2005).
- [23] Martin. K.J and Pinnavaia. T.J, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 541 (1986).
- [24] G.W. Brindly and S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 87.
- [25] M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 1209-1215.
- [26] S.Vial, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2005).
- [27] I.Ben Assaker, Thèse de doctorat, Université D'every Val d'Essone, , U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées (2009).
- [28] J. J. Bravo-Suarez, E. A. Paez-Mozo and S. T. Oyama, *Quimica Nova*, 2004, **27**, 601-614.
- [29] Miyata. S., *Clay and Clay Mineral.*, 31, n°4, 305 (1983).
- [30] S. Touati , Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal , U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (N°759) (2013).
- [31] A. Illaik, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2008).
- [32] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 28 (1975) 50.
- [33] W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Everhardt, *J. Catal.*, 101 (1986) 352.
- [34] C. Lebail, J.H. Thomassin, J. Touray, *Phys. Chem. Miner.*, 14, (1987) 377 .
- [35] S. Miyata, and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, 26 (6) (1978) 441.
- [36] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25, 14 (1977)
- [37] K. Hashi, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Clays Clay Miner.*, 31(2) (1983) 152.
- [38] S. Miyata, and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, 26 (6) (1978) 441.
- [39] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25, 14 (1977)
- [40] E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen and J.R.H. Ross, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 649.
- [41] E. Susiki, M. Okamoto and Y. Ono, *Chem, Lett*, 1989, 1485.
- [42] R.M. Taylor, U. Schwertman, H. Fechter, *Clay Miner.*, 20 (1985) 147.
- [43] A. Yamahoka, M. Abe and M. Tsuji, *Mat. Res. Bull.*, 24 (1989) 1183.
- [44] A. DE Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311, 173 (1998)

- [45] O.C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lener. *Applied Clay Science*, 15 (1999) 265-279.
- [46] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11, (1991), 173-301.
- [47] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides : present and Future*, Nova science Publishers, New York, (2001).
- [48] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 99119385.7 to Beijing University of Chemical Technology, (1999).
- [49] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 00132145.5 to Beijing University of Chemical Technology, (2000).
- [50] L. Zhang, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 87, (2004), 402–410.
- [51] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. G. Evans, F. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1678–1686.
- [52] Boehm. H.P, Steinle. J, Vieyeger. C, *Angew.chem.Int.Ed.* , 16, 265 (1977).
- [53] Woltermann.G.M, US Patent., 4, 454, 244(1984).
- [54] H. Cai, A. C. Hillier, K. R. Franklin, C. C. Nunn, and M. D. Ward. "Nanoscale imaging of molecular adsorption". *Science*, 266(1994)1551–1555.
- [55] M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, Swarna V., and B. Sridhar. "Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis". *Mater. Res. Bull.*, 40(2005)347–359.
- [56] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European. J. Inorganic Chemistry* , 1439- 1446, 1998.
- [57] M. Kayano, M. Ogawa. "Preparation of large platy particles of Co–Al layered double hydroxides". *Clays Clay Miner.*, 54(3) (2006)382–389.
- [58] Segal D.L., *J.Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 183-191.
- [59] Lopez, T., Bosh, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F., 1996. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir*, 12, 189–192.
- [60] Ogawa M., Kuroda K., *Chem. Rev.*, 95, 399-438, (1995).
- [61] S. Hamouda, Thèse de magistère, (2012), Université des Sciences et de la Technologie–Mohamed Boudiaf-USTOMB.
- [62] A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, (2009), 63–70.
- [63] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 648–654.
- [64] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 298-302.
- [65] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 3-15.

- [66] P. Beaudot, M.E. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 2691-2698.
- [67] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [68] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439-1446.
- [69] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, F. Elisei, L. Latterini, *Langmuir*, 16 (2000) 10351-10358.
- [70] 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): 2393-2394.
- [71] Clearfield, A., Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 1988. 88(1): 125-148.
- [72] Miyata, S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 1983. 31(4): 305-311.
- [73] C. Depege, These d'Université, Université Blaise Pascal (1994).
- [74] 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): 6315-6320.
- [75] Mendiboure.A., Schöllhom. R., *Rev. Chim. Miner.*, 23, 819 (1986).
- [76] Hayashi, A. and H. Nakayama, Intercalation reaction of carbonate Mg-Al-layered double hydroxide using alcohol as solvent. *Chemistry Letters*, 2011. 40: 276-278.
- [77] Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Cl^- in pyroaurite-type compounds. *Clay Minerals*, 1991. 26: 311-327.
- [78] 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): 132-137.
- [79] 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): 2926-2932.
- [80] Reichele. W., *Chem. tech*, 58, 1986.
- [81] Hibino. T., Yamashita. Y., Kosuge, K., Tsunashima, A. *Clays Clay Miner.*, 43 (4), 427 (1995).
- [82] J. Dupuis, J.P. Battut, Z. Fawel, H. Hajji Mohammed, A. De Roy and J.P. Besse, *Solid State Ionics*, 42 (1990) 251.
- [83] M. Khaldi, A. Ennakadi, J.P. Besse, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, 25 (2000) 27-30.

- [84] T. Sato, S. Onai, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57 (1993) 137-140.
- [85] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources*, 52, (1994), 93-97.
- [86] L. Indira, P. V. Kamath, *Journal Materials Chemistry*, 4, (1994), 1487-1490.
- [87] J.L. Paulhiac, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 11602-11603.
- [88] F. Yang, B.Y. Xie, J. Z. Sun, J. K. Jin, M. Wang, *Materials Letters*, 62, (2008), 1302-1304.
- [89] Chibwe K. and Jones. W., *Chemistry of materials.*, 1, 489, (1989).
- [90] Pausch I., Lohse. H.H., Schürmann. K. and Allmann. R., *Clays Clay Miner.*, 34, 505(1986).
- [91] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori and K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514.
- [92] F.J. Bröcker and K. Kaempfer, *Chemie Ing. Techn.*, 47 (1975) 513.
- [93] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi Mol.*, 15 (10) (1977) 32 and 15(3) (1977) 31.
- [94] D. P. Debecker, *J. Chem. Eur.* 15 (2009) 3920 – 3935.
- [95] O. Kamigaito, M. Kawasumi, M. Hohzaki, Y. Kojima, A. Okada, *US Patent*. 4810743(1993).
- [96] P. Beaudot, M. E. de Roy, J. P. Besse, *J. Soli. Stat. Chem.* 177 (2004) 2691-2698.
- [97] L. Chatelet, J.V. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111, (1996), 167-175.
- [98] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, (2002), 26-32.
- [99] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [100] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 32, (2006), 245-251.
- [101] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [102] EL. Crepaldi, J. Tronto, L.P. Cardoso, J.B. Valim, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng Aspects*, 211, (2002), 103-114.
- [103] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 255-264.
- [104] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 42, (2008), 194–200.
- [105] Z. Lü , F. Z. Zhang, X. D. Lei, L. Yang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 6069-6075.
- [106] M. Zhang, E.J. Readon, *Environ Sci. Tech.*, 37, (2003), 2947-2952.
- [107] Playle. A. C, Gunning. S. R and Lenwlllyn. A. F, *Pharma. Acta. Hel.*, 49, 298 (1974).
- [108] Anabuki H. and S. Myata, *Eur. Patent*, 611, 75 (1982).

- [109] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, **11**, (1997), 139–145.
- [110] M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, (2004), 3954–3962.
- [111] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, **81**, (1992), 1139-1140.
- [112] Desigaux. L, M. B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone , L. Cario, F. Leroux, C.Taviot- Guého, B. Pitard, *Nano Lette.* **6** (2006) 199-204.
- [113] C. Mousty, V. Prevot, *Anal. Bioanal. Chem.* **405** (2013) 3513-3523.
- [114] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources*, **52**, (1994), 93-97.
- [115] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J. Zhang, C.N. Cao, *Int. Hydrogen Energy*, **27**, (2002), 489-496.
- [116] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, **113-115**, (1998), 35-41.
- [117] A. De Roy, J.-P. Besse, and P. Bondot. "Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$ (X=anion) by XANES, EXAFS and X-ray diffraction". *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20(9), 1091 1098.
- [118] A. De Roy and J.-P. Besse. "Conductivite ionique de composes de type hydrotalcite". *Solid State Ionics*, **1989**, 35(1-2), 35–43.
- [119] M. Lal and A. T. Howe. "Studies of zincchromium hydroxy salts. I. thermal decomposition of $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$, where $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, \frac{1}{2} CO_3^{2-}$ and NO_3^- ". *J. Solid State Chem.*, **1981**, 39(3), 368–376.
- [120] S. Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagu, B. Vendemiati, and M. C. Carotta. "Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt–Zn–Al layered double hydroxides". *Sens. Actuators, B: Chemical*, **2006**, 118(1-2), 215–220. .
- [121] K. Itaya, H. C. Chang, and I. Uchida. "Anionexchanged hydrotalcite-like-clay-modified electrodes". *Inorg. Chem.*, **1987**, 26(4), 624–626.
- [122] S. Therias and C. Mousty. "Electrodes modified with synthetic anionic clays". *Appl. Clay Sci*, **1995**, 10, 147–162.
- [123] F. Li, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan. "Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 (M= Mg, Co and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxid (hydrotalcite-like) precursors". *Chem. Mater.*, **2004**, 16(8), 1597–1602.
- [124] C. Forano. "Environmental remediation involving layered double hydroxides". *Clay Surfaces- Fundamentals and Applications*, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Elsevier Academic Press , **2004**, 425–458.
- [125] A. Vaccari. "Clays and catalysis: a promising future". *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 14(4), 161–198.

- [126] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari. "Hydrotalcitetype anionic clays: preparation, properties and applications". *Catal. Today*, **1991**, *11*(2), 173–301.
- [127] C. Forano, F. Wypych, K. G. Satyanarayana, (Eds.) Elsevier : in *Clays Surfaces: Fundamentals and applications*, New York, 1 (2004) 425G.
- [128] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse,. *Applied Clay Science*, 18 (2001) 255-264.
- [129] Ford, R. G.; Andreas, A.C.; Schekel, K. G.; Sparks, D. L., *Environmental Sci. Techn.*, 1999, 33, p.3140.
- [130] Seida, Y. ; Nakano, Y., *Water Resources*, 2000, 34, p.1487.
- [130] V. Prevot, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Blaise Pascal, (1999).
- [131] C. Depege, Thèse de Doctorat , Université Blaise Pascal (1994).
- [132] N. Drici, Mémoire de Magister, "Synthèse par coparticipation et propriété physico-chimique d'argiles anioniques". Université - U.S.T.O. MB – Oran (2004).
- [133] B. Laurent, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (1997).
- [134] S. Miyata .T. Kumura, *Chem. Letters*, 843 (1973).
- [135] J. M. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J. L. Rendon, C.J. Serna, " IR characteristics of hydrotalcite-like compounds ", *Phys. Chem. Miner.*, 12 (1985) 34.
- [136] Taylor, H.F.W., Segregation and cation ordering in Sjögrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, 1969. 37(287): 338-342.