AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

Université de Lorraine - Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale SESAMES

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur en Chimie de l'Université de Lorraine

par

Arnaud DI BITETTO

Etude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux.

Soutenue publiquement le 13 octobre 2017 devant la commission d'examen

Membres du jury :		
Rapporteurs :	Mme. Jocelyne BRENDLE	Pr., IS2M, Mulhouse
	M. Dominique MASSIOT	DR, CEMHTI, Orléans
Examinateurs :	Mme. Sabine PETIT	DR, IC2MP, Poitiers
	M. Matthieu HUREAU	MCF, LASIR, Lille
Directeur de thèse	M. Cédric CARTERET	Pr., LCPME, Villers-lès-Nancy
Co-directeur de thèse	M. Gwendal KERVERN	MCF, CRM^2, Vandoeuvre-lès-Nancy

IJB – Institut Jean Barriol, Université de Lorraine

LCPME – Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564)
CRM^2 – Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (UMR 7036)

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut Jean Barriol (IJB), en cotutelle au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME (UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine) et du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, CRM^2 (UMR 7036 CNRS-Université de Lorraine). Je remercie Monsieur A. Walcarius, directeur du LCPME, et Monsieur D. Schaniel, directeur du CRM^2, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour leur sympathie, ainsi que Monsieur J.-L. Blin, directeur de l'IJB.

Je tiens bien évidemment à vivement remercier Messieurs C. Carteret et G. Kervern, respectivement directeur et co-directeur de thèse, mais également E. André, co-directeur officieux, pour avoir cru en moi et pour la confiance qu'ils m'ont portée durant ces trois années. Leurs compétences et leur expérience furent d'une aide capitale durant ces travaux. Leur exigence m'a poussée à donner le meilleur de moi-même, et leur gentillesse a été extrêmement précieuse, *a fortiori* dans les moments de doutes et de remise en question.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres du jury, à commencer par Madame J. Brendle, professeur à l'Université de Haute-Alsace, et Monsieur D. Massiot, directeur de recherche au CEMHTI, Université d'Orléans, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Madame S. Petit, directrice de recherche à l'IC2MP, Université de Poitiers et Monsieur M. Hureau, maître de conférences à l'Université de Lille pour avoir cordialement accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres du CRM^2, et plus particulièrement l'équipe RMN, à commencer par S. Bonnet, chef d'équipe et récemment nommée professeur à l'Université de Lorraine, mais également A. Gransmüller et C. Gardienet pour leurs conseils et leur aide extrêmement précieuse en RMN du solide. Je n'oublie pas S. Leclerc, S. Poinsignon et P.-L. Marande qui ont permis le bon déroulement des expériences et la disponibilité des différents outils. Un grand merci à mon ami breton P. Durand, qui n'a jamais été effrayé par les brouettes d'échantillons à passer en diffraction des rayons X, pour sa disponibilité et son humour qui nous ont permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Le personnel du LCPME est également remercié dans son intégralité, pour avoir contribué au bon déroulement de mes travaux, mais également pour sa sympathie. Je remercie les membres de l'équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces (CSI) comme C. Ruby, M. Dossot, M. Abdelmoula, J. Grausem, M. Mallet et F. Quilès qui m'ont accompagné au quotidien durant ces travaux et mes enseignements sans oublier A. Renard, G. Francius, S. El Kirat Chatel et R. Coustel qui sont devenus bien plus que de simples collègues. Comment ne pas remercier M. Hébrant, qui a su me redonner confiance quand j'en avais le plus besoin et sans qui cette thèse n'aurait pas été possible. Un grand merci également à C. Genois pour l'ensemble des mesures effectuées en ICP-AES, mais également pour les pauses qu'elle m'a régulièrement imposées.

Un petit mot bien évidemment pour mes trois compères du sous-sol, P. Bombardier, J.-P. Moulin, et G. Paquot, mais également pour C. Ruh, pour ce que vous m'avez apporté et pour nos nombreuses discussions amicales. La vie au laboratoire serait bien plus triste sans vous quatre ! Il ne m'est pas possible de citer chaque membre des deux laboratoires, mais sachez que je vous suis extrêmement reconnaissant.

Je tiens également à remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et qui ont évidemment une place particulière, en particulier Jean, mon frère de thèse et soutien de tous les jours. Je remercie également la meilleure entrepreneuse Oona, Héla, Elena et Jalal pour leur sympathie et leur aide. Je leur souhaite sincèrement à tous d'être épanouis dans leur vie future, et d'atteindre au plus vite leurs différents objectifs professionnels.

J'en arrive bien évidemment à remercier mes amis, en particulier Leslie-Anne, Sandy, Betty, Anthony et Julien pour leur soutien et pour les moments de détente. J'en termine avec mes parents, qui m'ont toujours offert le meilleur, et à mes grands parents à qui je dédie ce travail.

Sommaire général

Introduction générale 11

Chapitre I : Synthèse bibliographique 17

I.1. Généralités sur les matériaux lamellaires 19

I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires 21

I.2.1. Historique de découverte 21

I.2.2. Aspects structuraux 21

I.2.2.1. Structure type 21

I.2.2.2. Polytypes et sites anioniques 23

I.2.2.3. Défauts d'empilement et ordre cationique 25

I.2.3. Flexibilité de composition 28

I.2.3.1. Feuillets cationiques 28

I.2.3.2. Anions interfoliaires 29

I.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires 30

I.3.1. Coprécipitation 30

I.3.2. Echange anionique 31

I.3.3. Autres méthodes 33

I.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires 34

I.4.1. Piégeage d'espèces chargées et neutres 34

I.4.2. Catalyse 35

I.4.3. Applications médicales 36

I.5. Méthodes de caractérisation 37

I.5.1. Diffraction des rayons X 37

I.5.2. Spectroscopie vibrationnelle 39

I.5.3. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide 45

I.5.3.1. Etude des feuillets cationiques par RMN 45
I.5.3.2. Etude de l'espace interfoliaire par RMN 47
I.5.4. Microscopies électroniques 48
I.6. Références 49

Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'HDLs carbonatés 63
II.1. Introduction 65
II.2. Synthèse des HDLs carbonatés 66
II.2.1. Coprécipitation à faible sursaturation 67
II.2.2. Echange anionique 67
II.3. Structure et dynamique d'HDLs carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} 68
II.3.1. Analyse structurale et chimique 68
II.3.2. Etude structurale par RMN du solide 70
II.3.2.1. RMN ^{1}H 70
II.3.2.2. RMN ^{27}Al 73
II.3.3. Propriétés vibrationnelles 76
II.3.3.1. Etude des feuillets et coexistence HCO_3^--CO_3^{2-} 76
II.3.3.2. Influence du stockage des échantillons sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} 79
II.3.3.3. Influence de la méthode de synthèse sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} 82
II.3.3.4. Bilan HCO_3^--CO_3^{2-} 83
II.4. Dynamique d'échange avec le CO_2 atmosphérique 84
II.4.1. Cinétique d'échange et investigations mécanistiques 84
II.4.2. Bilan et mécanisme d'échange 89
II.5. Hydratation des matériaux carbonatés 90
II.5.1. Analyse thermogravimétrique 90
II.5.2. Adsorption d'eau 92
II.5.3. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par DRX 93
II.5.4. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par spectroscopie IR 96

II.5.5. Suivi de la déshydratation par RMN 101
II.5.6. Bilan déshydratation-réhydratation et perspectives 102
II.6. Conclusions 106
II.7. Références 106

Chapitre III : Intercalation d'anions inorganiques par échange 111
III.1. Introduction 115
III.2. Préparation des échantillons 116
III.3. Etudes des HDLs contenant des halogénures 117
III.3.1. Caractérisation des matériaux chlorurés 117
III.3.1.1. Analyse structurale et chimique 117
III.3.1.2. Etude par RMN 119
III.3.1.3. Propriétés vibrationnelles 125
III.3.2. Hydratation des matériaux chlorurés 127
III.3.2.1. Adsorption d'eau 127
III.3.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 128
III.3.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 130
III.3.3. Bilan ex-Cl@MgAl-x 132
III.3.4. Comparaison avec d'autres halogénures 133
III.3.4.1. Influence de l'halogénure sur les données cristallographiques 133
III.3.4.2. Influence de l'halogénure sur les spectres RMN 135
III.3.4.3. Influence de l'halogénure sur les spectres LIR 136
III.4. Cas des HDLs contenant des anions perchlorate (ClO_4^-) 137
III.4.1. Caractérisation des matériaux perchloratés 137
III.4.1.1. Analyse structurale et chimique 137
III.4.1.2. Etude par RMN 139
III.4.1.3. Propriétés vibrationnelles 141
III.4.2. Hydratation des matériaux perchloratés 142

III.4.2.1. Adsorption d'eau 143
III.4.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 143
III.4.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 144
III.4.3. Bilan ex-ClO_4@MgAl-x 145
III.5. Cas particulier des HDLs contenant des anions nitrate (NO_3^-) 146
III.5.1. Caractérisation des matériaux nitratés 146
III.5.1.1. Analyse structurale et chimique 146
III.5.1.2. Etude par RMN 149
III.5.1.3. Propriétés vibrationnelles 152
III.5.2. Hydratation des matériaux nitratés 154
III.5.2.1. Adsorption d'eau 154
III.5.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 154
III.5.2.3. Suivi de la déshydratation par RMN 156
III.5.2.4. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 157
III.5.3. Bilan ex-NO_3@MgAl-x 158
III.6. Conclusions 158
III.7. Références 159

Chapitre IV : Hybrides organo-minéraux lamellaires 163
IV.1. Introduction 167
IV.2. Préparation des échantillons 168
IV.3. Transition vers les matériaux hybrides : cas de l'oxalate 169
IV.3.1. Caractérisation des hybrides ex-Oxa@MgAl-x 169
IV.3.1.1. Etude cristallographique 169
IV.3.1.2. Propriétés vibrationnelles 171
IV.3.1.3. Etude par RMN 174
IV.3.2. Influence de l'hydratation (HR variable) 174
IV.3.2.1. Adsorption d'eau 175

IV.3.2.2. Cas d'une densité de charge x = 0,33 175
IV.3.2.3. Cas d'une densité de charge x = 0,25 178
IV.3.3. Bilan ex-Oxa@MgAl-x 179
IV.4. Intercalation d'acides aminés 180
IV.4.1. Généralités sur les acides aminés 180
IV.4.2. Caractérisation des hybrides ex-AA@MgAl-x 182
IV.4.2.1. Etude cristallographique 182
IV.4.2.2. Propriétés vibrationnelles 183
IV.4.2.3. Détermination de la charge des acides aminés par RMN 186
IV.4.3. Influence de l'hydratation (HR variable) 188
IV.4.3.1. Cas d'une densité de charge x = 0,33 188
IV.4.3.2. Comparaison avec une densité de charge x = 0,25 192
IV.4.4. Bilan ex-AA@MgAl-x 195
IV.5. Intercalation de cyclodextrines 195
IV.5.1. Généralités sur les cyclodextrines 195
IV.5.2. Caractérisation des hybrides ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33 197
IV.5.2.1. Echange et orientation des cyclodextrines 197
IV.5.2.2. Coexistence cyclodextrines-anions inorganiques (ClO_4^- ou NO_3^-) 200
IV.5.3. Application au piégeage de polluants organiques 203
IV.5.4. Bilan ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33 207
IV.6. Conclusions 207
IV.7. Références 208

Conclusions générales et perspectives 211

Annexes 219
Annexe A : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide 221
Annexe B : Méthodes de caractérisation 231

Annexe C : Préparation des HDLs 239

Annexe D : Compléments caractérisation d'HDLs de types Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III} 245

Annexe E : Compléments RMN ^{27}Al 255

Annexe F : Vers les matériaux paramagnétiques 259

Introduction générale

Les matériaux lamellaires suscitent un intérêt grandissant depuis des dizaines d'années de par leurs propriétés, mais également en raison de leur possible implication dans les origines de la vie sur Terre [1]. Parmi ces matériaux, les argiles comme les smectites demeurent les plus étudiées et utilisées dans de nombreuses applications [2]. Au même titre, les propriétés d'intercalation du graphite ont été mises à profit afin de moduler les propriétés physico-chimiques du composé en question [3].

Depuis la découverte au milieu du XIX^{ème} siècle de l'hydrotalcite, de la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), la communauté scientifique attache de plus en plus d'importance à ces composés constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques et d'anions intercalés assurant la neutralité du matériau. Ces composés présentent divers avantages comme ceux d'être synthétisés aisément en laboratoire, ou encore d'être très flexibles en composition, de par la nature des cations constituant les feuillets, mais également par la diversité des anions qui peuvent y être intercalés [4]. En effet, de petites espèces inorganiques comme le carbonate, le sulfate ou le chlorure sont généralement les plus rencontrées, mais on énumère également de nombreux travaux dans lesquels des macromolécules organiques, comme des cyclodextrines et même de l'ADN, ont été intercalées [5]. Ces différentes propriétés des HDLs peuvent ainsi être mises à profit dans diverses applications comme la catalyse, la dépollution ou encore la vectorisation [6].

De nombreuses études se sont focalisées sur la synthèse et la caractérisation de ces composés, plus particulièrement au niveau de leurs propriétés structurales et morphologiques en fonction des conditions de synthèse et de leur composition. La vérification de la structure des composés et la détermination des paramètres de maille est réalisée par diffraction des rayons X, et les propriétés morphologiques des matériaux synthétisés sont quant à elles sondées par microscopies électroniques. Une étude détaillée des interactions mises en jeu entre les anions et les feuillets cationiques nécessite l'utilisation de techniques d'analyses plus locales, comme les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman. Plus récemment, l'apport de la RMN du solide pour la caractérisation de ces composés fut démontré avec des résultats majeurs concernant l'ordre cationique [7,8] et la dynamique de différents anions [9]. En revanche, trop peu d'études couplent des résultats obtenus par ces différentes techniques afin de décrire finement les propriétés structurales et dynamiques des composés, en particulier au niveau du domaine interfoliaire.

Cette thèse s'organise autour de deux axes : la synthèse optimisée de diverses phases HDL en complexifiant progressivement les espèces anioniques intercalées, des anions carbonate aux molécules organiques comme les acides aminés et les cyclodextrines ; la caractérisation complète de ces systèmes combinant, entre autres, diffraction des rayons X, spectroscopie vibrationnelle et RMN du solide, afin de proposer une description de l'espace interfoliaire en fonction de la nature des anions, de la densité de charge des feuillets et de l'hydratation des composés. Par ailleurs, les phénomènes dynamiques des espèces intercalées (mobilité, échange avec le milieu extérieur) seront également sondés en fonction de ces mêmes paramètres. Afin de s'acquitter des effets paramagnétiques, cette étude sera concentrée sur des matériaux ne contenant que des éléments diamagnétiques. L'essentiel des travaux sera ainsi réalisé sur le couple métallique Mg^{II}/Al^{III}.

Le manuscrit comprend quatre chapitres.

Le chapitre I est une synthèse bibliographique sur ces matériaux : les généralités sont en particulier développées dans la première partie, alors que la seconde est quant à elle consacrée aux différentes méthodes couramment utilisées pour la caractérisation de ce type de composés. Les principes des techniques expérimentales ne seront pas développés en détails, seuls les résultats significatifs répertoriés y sont énumérés.

Le chapitre II est quant à lui consacré à l'étude des phases HDL carbonatées qui constituent des matériaux modèles de par leur stabilité et leur facilité de préparation. Une description de la distribution cationique sera effectuée, suivie d'une étude détaillée des anions intercalés en s'intéressant en particulier à leur état de protonation, à leur organisation, ainsi qu'aux phénomènes dynamiques les impliquant. Les processus de déshydratation et de réhydratation des composés carbonatés, qui impliquent des changements majeurs dans l'espace interfoliaire, seront enfin étudiés dans la seconde partie de ce chapitre.

Le chapitre III concerne l'intercalation d'anions inorganiques par échange à partir de matériaux carbonatés. L'accent sera tout d'abord mis sur l'anion chlorure pour lequel l'échange sera contrôlé, et nous étudierons ensuite la structure et la dynamique interfoliaire. Ces différentes investigations seront ensuite menées pour d'autres anions, en particulier les anions perchlorate et nitrate. Pour chaque espèce interfoliaire, l'étude sera initialement concentrée sur les matériaux stockés à humidité ambiante, et nous discuterons ensuite de ces résultats en fonction de l'hydratation des matériaux.

Le chapitre IV est enfin consacré à l'intercalation par échange d'espèces organiques, conduisant à des matériaux appelés hybrides organo-minéraux lamellaires. Le premier système étudié portera ainsi sur l'anion oxalate, constituant une transition vers des molécules organiques plus complexes. Des acides aminés seront ensuite intercalés, pour terminer avec l'intercalation de cyclodextrines anioniques. De nouveau, après avoir contrôlé l'échange, l'organisation des espèces interfoliaires sera étudiée pour chaque anion en fonction de la densité de charge des feuillets, et une ouverture sur la dépollution des eaux par les matériaux hybrides contenant des cyclodextrines sera donnée en dernier lieu.

Références :

[1] Ferris, J. P.; Huang, C.-H.; Hagan, W. J. Montmorillonite: A multifunctional mineral catalyst for the prebiological formation of phosphate esters. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1988**, *18*, 121-133.

[2] Murray, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 207-221.

[3] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1-186.

[4] Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191-3198.

[5] Nakayama, H.; Hatakeyama, A.; Tsuhako, M. Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg-Al layered double hydroxide. *Int. J. Pharm.* **2010**, *393*, 105-112.

[6] Duan, X.; Evans, D. G. *Layered Double Hydroxides*; Springer: Heidelberg, 2006.

[7] Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z.; Grey, C. P. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy**.** *Science* **2008**, *321*, 113-117.

[8] Cadars, S.; Layrac, G.; Gérardin, C.; Deschamps, M.; Yates, J. R.; Tichit, D.; Massiot, D. Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2821-2831.

[9] Hou, X.; Bish, D. L.; Wang, S.-L.; Johnston, C. T.; Kirkpatrick, R. J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 167-179.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Sommaire

I.1. Généralités sur les matériaux lamellaires 19
I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires 21
I.2.1. Historique de découverte 21
I.2.2. Aspects structuraux 21
I.2.2.1. Structure type 21
I.2.2.2. Polytypes et sites anioniques 23
I.2.2.3. Défauts d'empilement et ordre cationique 25
I.2.3. Flexibilité de composition 28
I.2.3.1. Feuillets cationiques 28
I.2.3.2. Anions interfoliaires 29
I.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires 30
I.3.1. Coprécipitation 30
I.3.2. Echange anionique 31
I.3.3. Autres méthodes 33
I.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires 34
I.4.1. Piégeage d'espèces chargées et neutres 34
I.4.2. Catalyse 35
I.4.3. Applications médicales 36
I.5. Méthodes de caractérisation 37
I.5.1. Diffraction des rayons X 37
I.5.2. Spectroscopie vibrationnelle 39
I.5.3. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide 45
I.5.3.1. Etude des feuillets cationiques par RMN 45
I.5.3.2. Etude de l'espace interfoliaire par RMN 47
I.5.4. Microscopies électroniques 48
I.6. Références 49

I.1. Généralités sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires, comme les argiles ou le graphite, font l'objet d'un intérêt grandissant depuis plusieurs années grâce à leurs multiples propriétés physiques et chimiques, permettant leur utilisation dans de nombreux domaines comme la catalyse ou encore la dépollution. L'originalité de ces matériaux réside dans l'anisotropie des interactions qui assurent leur cohésion : des liaisons iono-covalentes (liaisons fortes) dans les plans (xy), et des interactions de plus faible énergie d'origine électrostatique (liaisons hydrogène, interactions coulombiennes ou de Van der Waals) entre les différentes couches empilées selon la direction z. La structure générale des matériaux lamellaires est présentée dans la **figure I-1**. Quelques paramètres peuvent dès à présent être distingués dans la direction z : l'épaisseur d'un feuillet *e*, la distance interfoliaire d_{int}, et le paramètre de maille c_0 défini comme étant la distance entre les plans médians de deux feuillets successifs (ainsi $c_0 = d_{int} + e$).

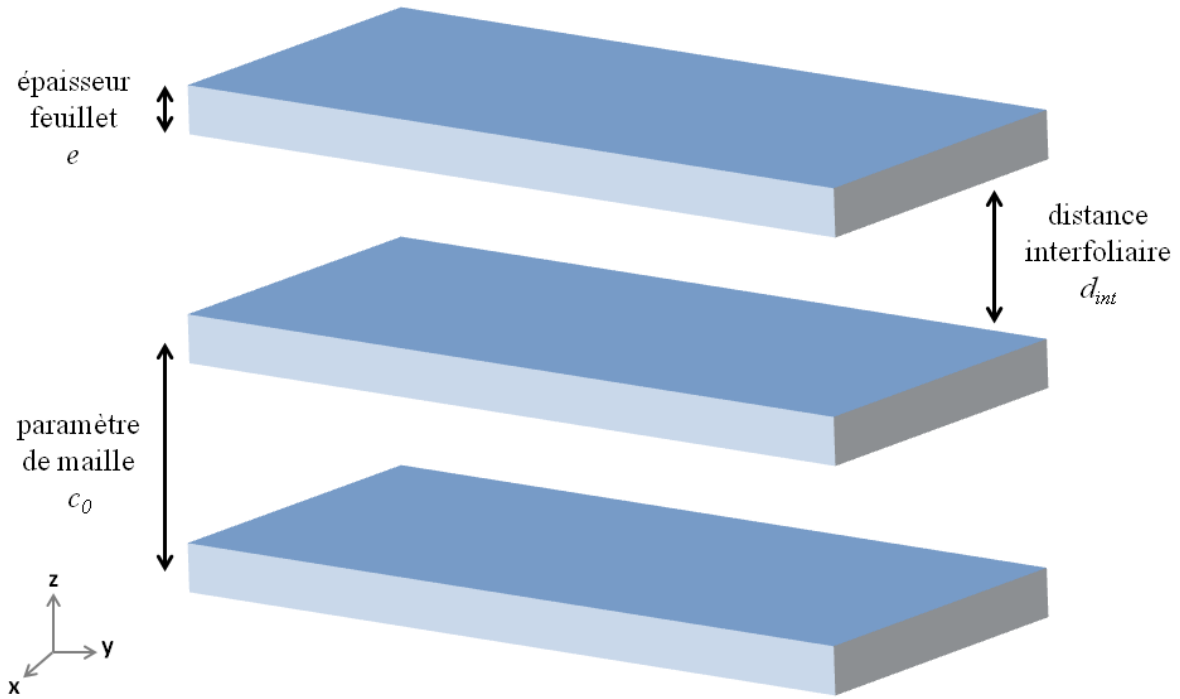


Figure I-1 : Structure générale des matériaux lamellaires.

La famille des matériaux lamellaires peut être divisée en deux grandes classes dépendant de la nature neutre ou chargée des feuillets. Les matériaux à feuillets chargés sont caractérisés par des interactions de nature électrostatique entre les feuillets et les ions intercalés, alors que dans le cas de composés à feuillets neutres, la cohésion est assurée par des interactions de type Van der Waals entre les feuillets.

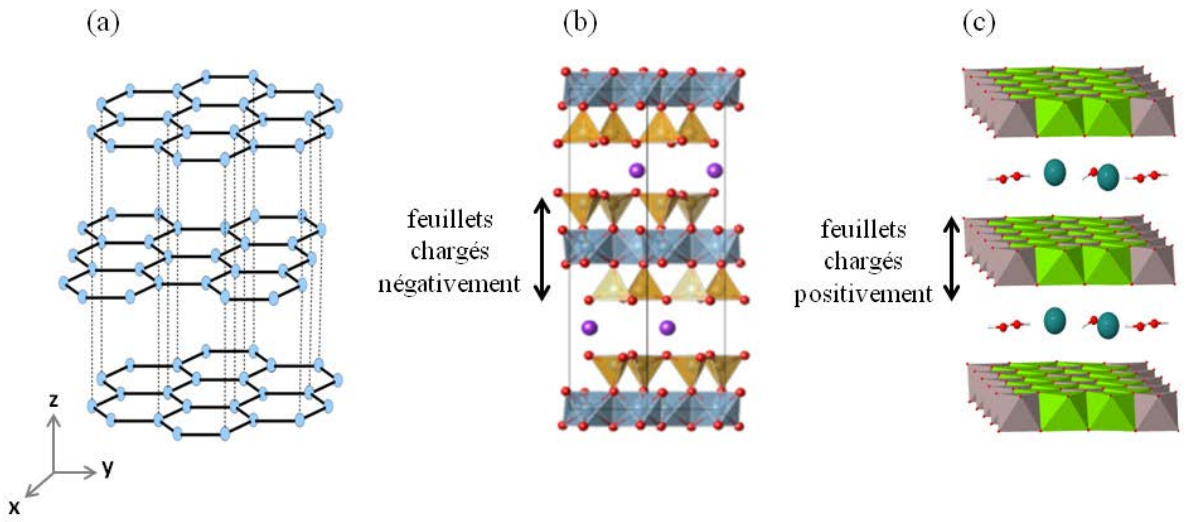


Figure I-2 : Différents types de matériaux lamellaires : (a) feuillets neutres, (b) feuillets chargés négativement et (c) feuillets chargés positivement [1,2].

L'exemple le plus concret de matériau lamellaire à feuillets neutres est le graphite, où des feuillets de graphène sont empilés suivant la direction z (**figure I-2a**). L'une des capacités majeures de ce composé est la possibilité d'y insérer différents atomes ou molécules entre les plans, permettant ainsi de modifier ses propriétés physiques et chimiques [3].

Il existe enfin deux types de matériaux lamellaires à feuillets chargés :

- Les argiles cationiques, décrites par un empilement de feuillets chargés négativement, et dont la neutralité est assurée par l'intercalation de cations entre les feuillets (**figure I-2b**).
- Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), appelés également argiles anioniques et étudiés dans ce manuscrit, dont la structure dérive de la brucite $Mg(OH)_2$. La substitution partielle de cations divalents par des cations trivalents crée une charge positive au sein des feuillets, qui est elle-même compensée par l'intercalation d'anions organiques ou inorganiques entre les feuillets (**figure I-2c**). Leur grande flexibilité de composition, leur facilité de synthèse en laboratoire et leurs applications multiples confèrent à ces matériaux un intérêt notable malgré leur faible abondance naturelle comparée aux argiles cationiques.

I.2. Les hydroxydes doubles lamellaires

I.2.1. Historique de découverte

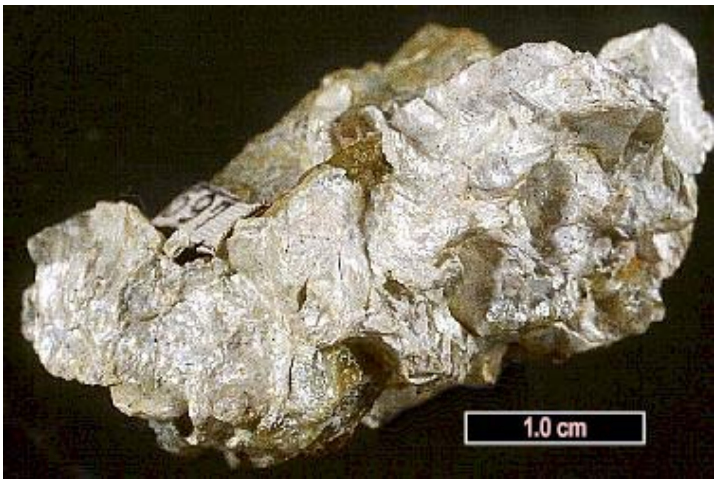


Figure I-3 : Hydrotalcite naturelle (blanche) déposée sur une serpentinite [4].

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été découverts en Suède en 1842, et le minéral en question fut appelé hydrotalcite (**figure I-3**) de par sa quantité d'eau (« hydro- ») et sa ressemblance à du talc (« -talcite ») [5]. Les premières descriptions structurales du minéral sont intervenues à partir de 1910 avec les travaux de Flink [6,7], et sa formule chimique $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$ a été établie en 1915 par Manasse [8]. Il a notamment identifié les anions carbonate et leur importance au sein de la structure du minéral. Les premiers travaux de synthèse en laboratoire ont été réalisés à partir de 1938 par Feitknecht, en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques divalents M(II) et trivalents M(III) [9,10]. La structure fut alors décrite comme un empilement de feuillets d'hydroxydes d'aluminium et d'hydroxydes de magnésium, et il fallut attendre la fin des années 1960 pour que la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui soit déterminée par diffraction des rayons X [11,12].

I.2.2. Aspects structuraux

I.2.2.1. Structure type

La structure des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, qui cristallise dans une structure hexagonale de type CdI_2 (**figure I-4a**). Dans cette structure, chaque cation métallique Mg^{2+} est au cœur d'un octaèdre d'hydroxydes (6 ions OH^-). Chaque unité octaédrique partage une arête avec son voisin, formant ainsi un feuillet brucitique dans le plan (xy), et les ions hydroxydes sont quant à eux placés sur des plans perpendiculaires au

feuillet. L'empilement de plusieurs feuillets les uns au-dessus des autres dans la direction z entraine la formation d'une structure tridimensionnelle (**figure I-4b**). Notons tout de même que les octaèdres sont légèrement aplatis dans la direction (z), de telle sorte que la symétrie locale autour des cations Mg^{2+} s'apparente plus à D_{3d} qu'à O_h. Cependant, cette légère distorsion ne modifie pas la symétrie hexagonale et le groupe d'espace est $P\bar{3}m1$ [13].

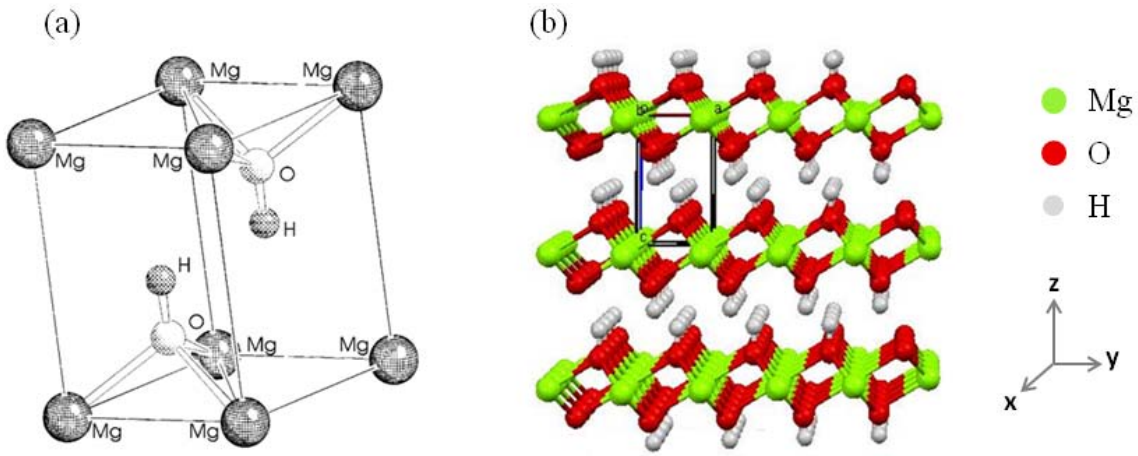


Figure I-4 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$ [14,15].

La structure des hydroxydes doubles lamellaires est alors obtenue en substituant une partie des cations divalents par des cations trivalents, ce qui entraine l'apparition d'une charge positive au sein des feuillets. La neutralité du matériau est assurée par l'intercalation d'espèces anioniques entre les feuillets cationiques (**figure I-5**). Ces anions sont très souvent accompagnés de molécules d'eau qui vont former des réseaux de liaisons hydrogène entre elles et/ou avec les anions et/ou avec les groupements hydroxyles des feuillets.

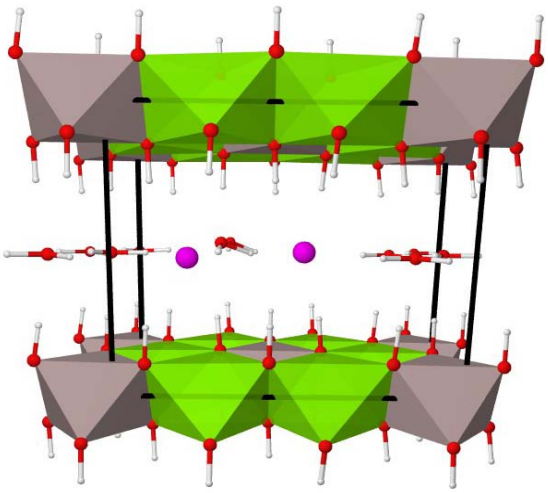


Figure I-5 : Structure d'un HDL. Les octaèdres contenant M^{2+} sont en vert, ceux contenant M^{3+} sont en gris, les anions sont en violet.

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent ainsi être décrits par la formule chimique suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$, où M^{II} est un cation métallique divalent (Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}…), M^{III} un cation métallique trivalent (Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}…), A^{n-} un anion compensateur (CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}…), et x est la fraction molaire de cations trivalents $[M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$, généralement comprise entre 0,20 et 0,33 [5]. Ce paramètre x représente ainsi la densité de charge des feuillets, et détermine par conséquent la quantité d'anions pouvant être intercalés entre les feuillets. Notons que la formule peut également être écrite sous la forme suivante : $[M^{II}_{R}M^{III}(OH)_{2(1+R)}]^{+}[(A^{n-})_{1/n}\cdot yH_2O]^{-}$, où R est le rapport de cations divalents sur trivalents $[M^{II}]/[M^{III}]$ (ainsi, $R = \frac{1}{x} - 1$).

I.2.2.2. Polytypes et sites anioniques

L'empilement des feuillets les uns au-dessus des autres peut varier d'un matériau à l'autre, d'où l'existence de différents polytypes [16,17]. La plupart des matériaux synthétisés en laboratoire cristallise selon un polytype rhomboédrique 3R, c'est-à-dire avec une séquence d'empilement AC-CB-BA-AC, où A, B et C représentent les plans des groupements hydroxyles (**figure I-6**). Dans de rares cas, on peut également observer un polytype hexagonal 2H (séquence d'empilement AC-CA-AC), ou encore hexagonal 1H (séquence d'empilement AC-AC).

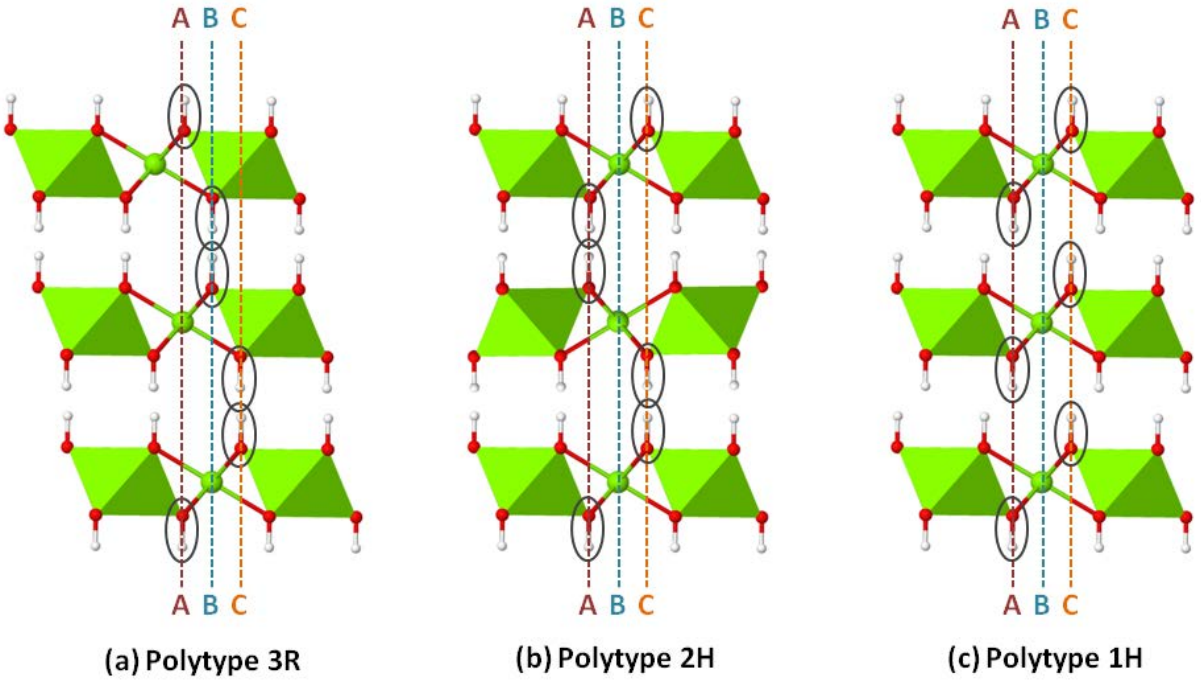


Figure I-6 : Différentes séquences d'empilement des hydroxydes doubles lamellaires : (a) rhomboédrique 3R, (b) hexagonal 2H et (c) hexagonal 1H.

L'hydrotalcite cristallise selon le polytype rhomboédrique 3R (**figure I-6a**) [16-18]. Le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ de la brucite devient alors $R\bar{3}m$, et les paramètres de mailles sont a et $c = 3c_0$. En revanche, il existe un minéral ayant exactement la même composition chimique que l'hydrotalcite, mais avec une séquence d'empilement différente : il s'agit de la manasseite, avec un polytype hexagonal 2H (**figure I-6b**) [16-18]. Le groupe d'espace devient alors $P6_3/mmc$, et les paramètres de maille sont a et $c = 2c_0$. Le polytype 1H (**figure I-6c**) a également été observé pour des matériaux dont les feuillets sont constitués de cations Mg^{2+} et Al^{3+} et l'espace interfoliaire d'anions sulfate SO_4^{2-} (et de cations Na^+) [18]. Le **tableau I-1** répertorie plusieurs minéraux de type HDL, leur formule chimique, ainsi que leur polytype.

Tableau I-1 : Différents minéraux de type HDL et leur polytype.

Minéral	Formule chimique	Polytype	Référence
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	3R	[16-18]
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	2H	[16-18]
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2{\cdot}4H_2O$	3R	[19]
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	3R	[20]
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	2H	[21]
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3{\cdot}2H_2O$	3R	[22]
Iowaite	$Mg_4Fe(OH)_{10}Cl{\cdot}3H_2O$	3R	[23]
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	3R	[20,24]
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	2H	[20,24]
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3,OH){\cdot}4H_2O$	3R	[25]
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	3R	[26]
Honessite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4{\cdot}4H_2O$	3R	[17]

Ces différents polytypes sont responsables de l'existence de deux symétries interfoliaires (**figure I-7**) : une symétrie prismatique lorsque les groupements hydroxyles de deux couches successives sont sur le même plan (par exemple AC-CA), et une symétrie octaédrique dans le cas contraire (AC-AC) [16]. Un indice est ainsi ajouté au polytype pour faire référence à la symétrie du site anionique : 1 pour une symétrie prismatique, et 2 pour une symétrie octaédrique. On dénombre alors les polytypes suivants : $1H_2$ (AC-AC), $2H_1$ (AC-CA-AC), $3R_1$ (AC-CB-BA-AC) et $3R_2$ (AC-BA-CB-AC). La nature de l'anion influe grandement la symétrie de l'espace interfoliaire. Ainsi, on aura plutôt une symétrie prismatique dans le cas

du carbonate (polytypes $2H_1$ et $3R_1$), alors qu'on pourra avoir des sites prismatiques et octaédriques dans le cas du sulfate (polytypes $3R_1$ et $3R_2$) [17]. Notons enfin que des traitements adaptés ont permis de modifier le polytype d'un matériau (de $3R_1$ à $3R_2$) [27,28].

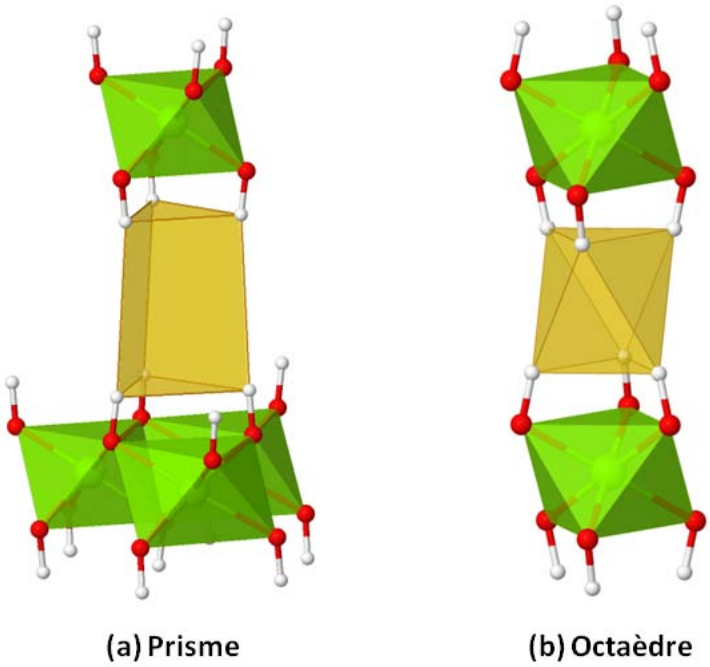


Figure I-7 : Deux symétries interfoliaires possibles en fonction de la séquence d'empilement : (a) prismatique et (b) octaédrique.

I.2.2.3. Défauts d'empilement et ordre cationique

La structure des hydroxydes doubles lamellaires peut s'éloigner du cas idéal à cause de la présence de défauts d'empilement des feuillets. En effet, des erreurs dans la séquence d'empilement, voire l'existence de plusieurs polytypes au sein d'une unique phase HDL sont à l'origine de la présence de défauts d'empilement appelés défauts turbostratiques. De la Calle *et al.* ont ainsi montré qu'un échantillon d'hydrotalcite synthétisé en laboratoire peut présenter deux polytypes différents (3R et 2H), organisés de manière aléatoire au sein d'une phase unique, et que ces défauts d'empilement dépendent des conditions de synthèse du matériau, mais également de sa densité de charge x [29]. En effet, ces défauts turbostratiques sont présents dans les HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} avec une densité de charge $x \leq 0,25$ ($R \geq 3$), alors qu'il n'y a pas de défaut apparent pour $x = 0,33$ ($R = 2$). Bellotto *et al.* ont mis en évidence ces défauts turbostratiques pour des HDLs de type Mg^{II}/Ga^{III} et Ni^{II}/Al^{III} [30]. Notons qu'il est également possible de rencontrer des défauts d'empilement liés à une interstratification : le matériau en question peut présenter deux distances interfoliaires différentes dues à deux organisations des molécules d'eau et des anions intercalés [31]. De manière générale, ces

défauts d'empilement (défauts turbostratiques et interstratification) sont dévoilés par diffraction des rayons X [29-31].

S'il est relativement simple de déterminer les séquences d'empilement des hydroxydes doubles lamellaires, il est plus compliqué d'étudier la distribution des cations au sein des feuillets. L'ordre cationique peut être sondé à deux échelles différentes :

- Ordre cationique local : l'organisation des cations est étudiée sur une échelle relativement courte, par exemple autour d'un groupement hydroxyle. Il est admis que les contacts entre cations trivalents sont défavorables, empêchant la synthèse de matériaux à $x > 0,33$ [32]. Ainsi, dans le cas d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III}, seuls les environnements avec trois cations Mg^{2+} (A : $Mg_3(OH)$) et ceux avec deux cations Mg^{2+} et un Al^{3+} (B : $Mg_2Al(OH)$) seraient autorisés en supposant l'absence de contact entre cations trivalents (**figure I-8**). L'existence d'un tel ordre local a été démontrée par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) [30,33,34], et plus récemment par RMN du solide [35-37]. La proportion de ces environnements dépend de la densité de charge x : seul l'environnement $Mg_2Al(OH)$ (B) existe pour $x = 0,33$ alors que la proportion d'environnement $Mg_3(OH)$ (A) augmente aux charges plus faibles ($x < 0,33$). Des exceptions ont cependant été reportées avec des environnements où deux cations aluminium sont voisins (C : $MgAl_2(OH)$) [38].

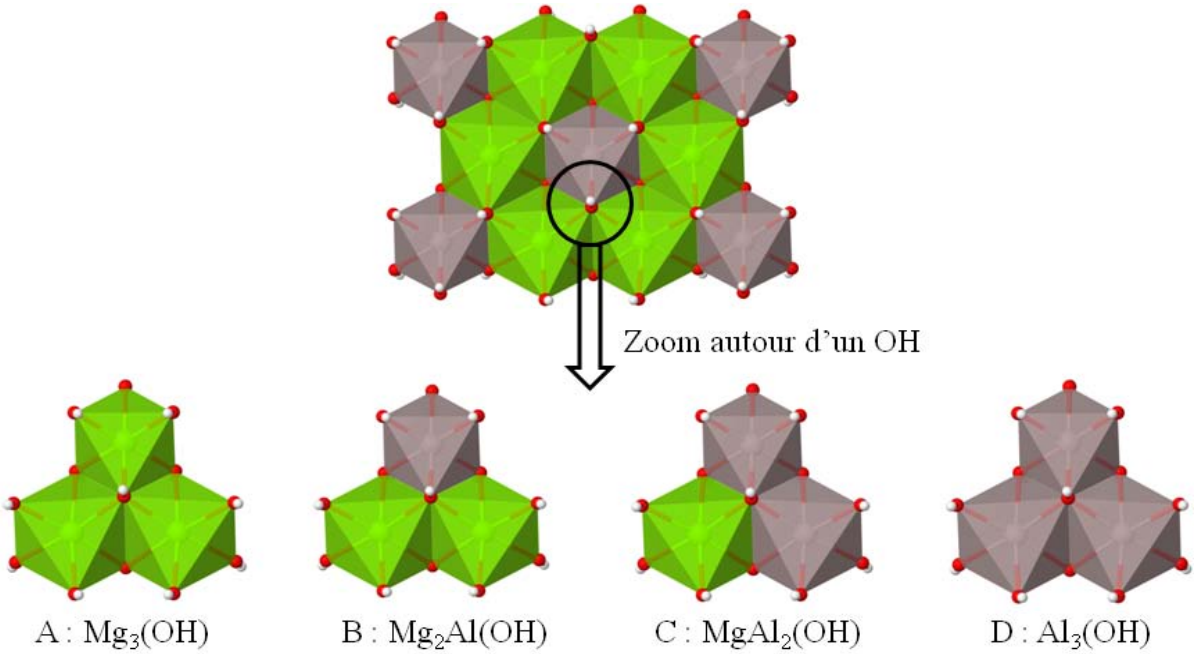


Figure I-8 : Environnements cationiques possibles autour d'un OH pour une phase HDL Mg^{II}/Al^{III}. Les octaèdres contenant Mg^{2+} sont en vert, ceux contenant Al^{3+} sont en gris.

- Ordre cationique global (à longue distance) : la distribution cationique est cette fois-ci analysée à l'échelle de la cristallite. L'étude locale s'avère plutôt simple et a très souvent fait ressortir un ordre local *via* absence de contact entre cations trivalents. Cependant, l'existence d'un ordre cationique à longue distance n'a été démontrée que dans de rares cas par diffraction des rayons X avec apparition d'une supermaille (**figure I-9**), révélée par des réflexions supplémentaires sur les diffractogrammes X [29,30,39]. Ces réflexions peuvent être très peu intenses [34], voire même absentes en présence de quelques rares défauts. L'ordre cationique à longue distance n'a ainsi été observé que pour des matériaux avec une densité de charge x = 0,33 (R = 2, **figure I-9a**). Dans le cas de densités de charge inférieures (x < 0,33 *i.e.* R > 2, **figure I-9b**), aucun ordre cationique à longue distance n'a été constaté, traduisant ainsi la forte probabilité d'être dans le cas d'un modèle globalement désordonné (mais avec ordre local, *i.e.* sans contact M^{III}-O-M^{III}).

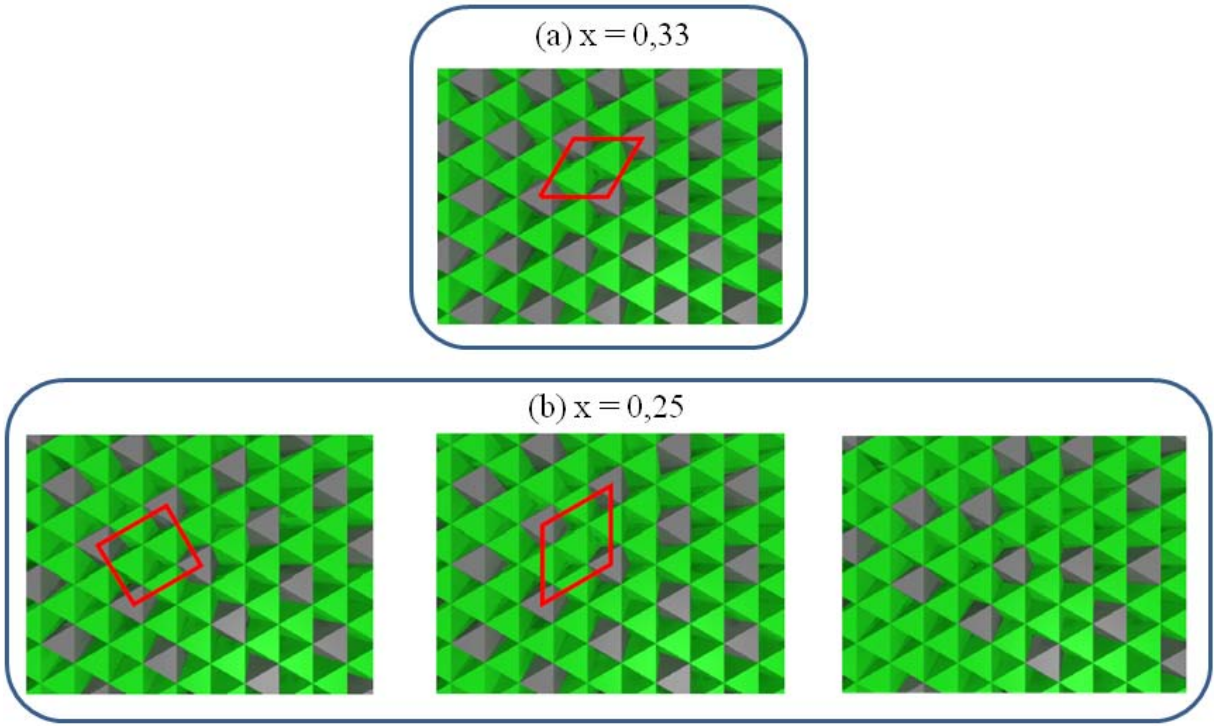


Figure I-9 : Etude de l'ordre cationique à longue distance pour une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} en supposant l'absence de contact entre cations trivalents. Les octaèdres contenant Mg^{2+} sont en vert, ceux contenant Al^{3+} sont en gris.

(a) x = 0,33 (R = 2), un seul modèle possible : ordonné avec supermaille rhomboédrique.

(b) x = 0,25 (R = 3), plusieurs modèles possibles, de gauche à droite : ordonné avec supermaille orthorhombique, ordonné avec supermaille hexagonale, désordonné.

Notons cependant que l'ordre cationique ne s'accompagne pas nécessairement d'un ordre anionique dans l'espace interfoliaire, dû principalement à la dynamique des anions et des molécules d'eau [40]. L'existence d'un tel ordre dans l'espace interfoliaire a tout de même été mise en évidence pour certains matériaux contenant l'anion carbonate [41].

I.2.3. Flexibilité de composition

I.2.3.1. Feuillets cationiques

Les hydroxydes doubles lamellaires présentent de nombreux intérêts, dont celui de pouvoir moduler plutôt librement leur composition, et plus particulièrement la composition de ses feuillets, conférant ainsi des propriétés physico-chimiques particulières aux matériaux. Le couple cationique M^{II}/M^{III} de matériaux binaires pourra donc être choisi en fonction des applications visées. C'est pourquoi de nombreux groupes ont concentré leur recherche sur les différents couples cationiques qui peuvent être choisis pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires. Le **tableau I-2** répertorie les nombreux cations ayant déjà été incorporés dans les feuillets. De manière générale, il est admis que des cations ayant des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets [42], même si on répertorie quelques exemples où des cations volumineux comme Cd^{2+} [43], Ca^{2+} [44], Pd^{2+} [45-47], Mn^{2+} [48] ou encore Y^{3+} [49], Cr^{3+} [44] et La^{3+} [45-47] ont été incorporés au sein des feuillets, non sans modification des octaèdres d'hydroxydes qui les entourent [32,50]. Notons également que des synthèses avec des cations tétravalents comme Ti^{4+} [51], Zr^{4+} [52,53] ou encore Sn^{4+} [54,55] ont également été réalisées, et même des synthèses de matériaux ternaires [56] et quaternaires [57].

Un paramètre majeur des hydroxydes doubles lamellaires est la fraction molaire de cations trivalents, notée x, et représentant ainsi la densité de charge des feuillets. Il est généralement admis que ce paramètre est compris entre 0,2 et 0,33 (soit $2 \leq R \leq 4$). Une valeur supérieure à 0,33 impliquerait nécessairement des contacts défavorables entre cations trivalent M^{III}-O-M^{III}, alors qu'une valeur inférieure à 0,20 pourrait être synonyme d'une distance trop élevée entre les anions intercalés, et donc entrainer un effondrement de la structure ou la synthèse d'hydroxydes simples [32]. Il existe cependant quelques exceptions, comme dans le cas des rouilles vertes Fe^{II}/Fe^{III} où la densité de charge peut évoluer jusqu'à $x = 1$ [58,59], ou encore pour des matériaux de type Ni^{II}/Al^{III} ou Ni^{II}/Fe^{III} où la densité de charge peut être réduite à $x = 0,09$ [60-62].

Tableau I-2 : Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDLs [63]. Les cases grises indiquent les combinaisons possibles.

	M^{2+}, M^{+}	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Sr	Be	Cd	Pb	Mn	Li
M^{3+}	Al	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■
	Cr	■		■	■	■	■	■						
	Fe	■	■	■	■	■	■	■	■		■			
	Co	■	■	■	■		■							
	Ni				■									
	Bi	■	■		■		■							
	Sb	■			■					■				
	Ga	■	■	■	■	■	■	■						
	In	■			■		■							
	V	■					■							
	Cr	■		■			■			■		■		
	Y	■			■				■					
	La	■			■		■	■						
M^{4+}	Ti	■		■	■		■							
	Sn						■	■						
M^{6+}	Mo						■							

I.2.3.2. Anions interfoliaires

Pour la majorité des hydroxydes doubles lamellaires naturels et obtenus par synthèse en laboratoire, le carbonate est l'espèce anionique intercalée de par la très forte affinité des feuillets pour ce type d'anion, et de par la présence de dioxyde de carbone CO_2 dans l'atmosphère [64]. Cependant, il est possible d'intercaler de très nombreux anions en lieu et place du carbonate dans le domaine interfoliaire. C'est pourquoi certains groupes de recherche se sont focalisés sur la chimie d'intercalation des hydroxydes doubles lamellaires. Il n'y a quasiment aucune limite concernant la nature des espèces qui peuvent être intercalées, à condition bien évidemment que l'espèce soit stable et chargée négativement dans les conditions opératoires. Ainsi de simples anions inorganiques comme le carbonate (CO_3^{2-}), le nitrate (NO_3^-), le perchlorate (ClO_4^-) ou encore les halogénures (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) peuvent être les espèces compensatrices de charges [42,64-67]. Mais on peut également y intercaler des complexes de coordination comme des ferricyanures ($Fe(CN)_6^{3-}$) et ferrocyanures ($Fe(CN)_6^{4-}$) [68,69], des anions organiques comme des carboxylates [70], ou encore des biomolécules comme des cyclodextrines [71], des acides aminés [72,73] et de l'ADN [74]. La distance interfoliaire peut donc s'étendre de 3 Å à plus de 40 Å dans le cas de macromolécules organiques. Cette distance est notamment influencée par la charge de l'anion, sa symétrie, son orientation, ou encore par les molécules d'eau présentes autour de cet anion.

Les techniques privilégiées pour l'intercalation de ces espèces anioniques seront détaillées dans la partie suivante, mais on peut d'ores et déjà affirmer qu'elles sont grandement influencées par l'affinité des feuillets pour ces divers anions. Cette affinité dépend de plusieurs paramètres, dont la charge et la taille des anions intercalés : ainsi, de petites espèces fortement chargées seront nettement plus favorables que de grandes molécules peu chargées. Un classement selon l'affinité des feuillets pour différents anions inorganiques a été établi : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ [64].

I.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

De très nombreuses méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires, chacune ayant ses propres avantages et inconvénients. En effet le choix d'une technique face à une autre peut permettre de favoriser une caractéristique particulière, comme la taille et la forme des particules (morphologie), leur cristallinité ou encore leur aire spécifique. Les deux méthodes les plus couramment utilisées seront présentées dans la suite du manuscrit, les autres seront seulement énumérées.

I.3.1. Coprécipitation

Cette méthode est la plus utilisée, et certainement la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à faire précipiter simultanément les cations divalents et trivalents par ajout d'une solution basique contenant les anions à intercaler. On se place en général dans des conditions de sursaturation de manière à s'assurer de la précipitation totale des cations, permettant ainsi d'obtenir des matériaux bien cristallisés et avec la composition souhaitée. Il existe deux types de coprécipitation :

- La coprécipitation à forte sursaturation, qui consiste en l'ajout rapide ou lent d'une solution basique contenant les anions à intercaler dans la solution contenant les cations métalliques. On obtient de manière générale de petites cristallites, et l'absence de contrôle de pH entraine souvent la formation d'impuretés comme des hydroxydes simples.
- La coprécipitation à faible sursaturation, où la solution cationique est ajoutée lentement dans un réacteur contenant les anions à intercaler en solution aqueuse, avec ajout lent d'une solution basique permettant ainsi de contrôler le pH. Le pH est fixé à une valeur comprise entre 8,5 et 11, ce qui limite la formation d'impuretés, et permet généralement d'obtenir des composés avec peu de défauts [75].

Quelle que soit la méthode choisie, la synthèse est généralement suivie d'un traitement hydrothermal dans des autoclaves sous pression autogène, améliorant notamment la cristallinité des matériaux. Ce post-traitement permet également de moduler la taille des cristallites.

Par ailleurs, les synthèses par coprécipitation sont très souvent réalisées de manière à intercaler des anions CO_3^{2-}. En effet, les feuillets possèdent une très forte affinité pour ce type d'anions de par leur charge et leur symétrie parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaires. Les matériaux ainsi obtenus sont caractérisés par une bonne cristallinité et par la présence de très peu de défauts d'empilement. De plus, la présence de dioxyde de carbone CO_2 dans l'atmosphère va entrainer l'intercalation naturelle du carbonate dans des conditions traditionnelles de synthèses [32]. Ainsi, si on souhaite intercaler un anion moins favorable, comme les halogénures ou encore le nitrate, la synthèse par coprécipitation doit être effectuée sous azote (ou autre atmosphère inerte) pour éviter toute pollution au carbonate. On obtient cependant des matériaux ayant en général une moins bonne cristallinité et présentant plus de défauts turbostratiques, et la pollution au carbonate n'est jamais totalement évitée. C'est pourquoi il est préférable d'effectuer dans un premier temps une synthèse au carbonate, et de remplacer ensuite cet anion par l'espèce désirée grâce à un échange anionique.

I.3.2. Echange anionique

L'échange anionique (**figure I-10**) est un procédé permettant d'échanger un anion initialement présent dans l'espace interfoliaire par un second anion sans modification des feuillets cationiques. Cette méthode s'avère très avantageuse dans certains cas, en particulier lorsque l'HDL souhaité ne peut pas être obtenu par coprécipitation. La capacité d'échange anionique des hydroxydes doubles lamellaires peut également être mise à profit pour de nombreuses applications [76,77].

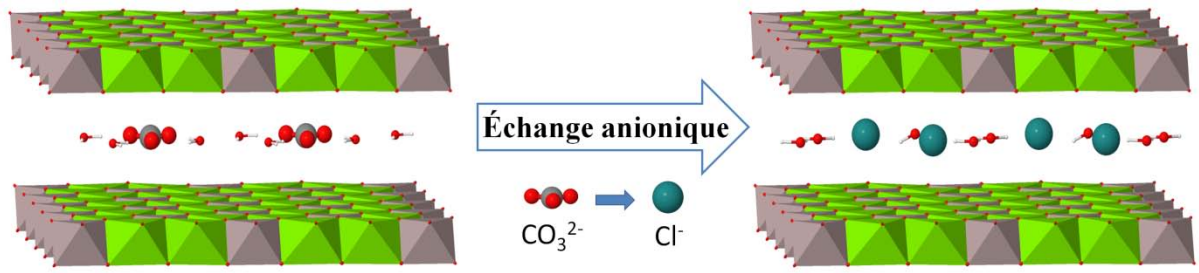


Figure I-10 : Echange du carbonate vers le chlorure pour un HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33.

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte lorsque l'on met en œuvre un échange anionique :

- L'affinité pour les anions : l'échange sera d'autant plus simple que l'affinité des feuillets pour l'anion initialement intercalé sera faible, et que l'anion que l'on souhaite intercaler sera favorable. Un classement par affinité a ainsi été établi : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ [64].
- La charge des feuillets : la capacité d'échange anionique augmente avec la densité de charge des feuillets [42,78]. Iyi *et al*. ont cependant montré que l'échange est plus facile pour x = 0,25 que pour x = 0,33 dans le cas d'HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} [79].
- Le solvant : la capacité et la sélectivité d'échange dépendent du solvant choisi [80].
- Le pH du milieu réactionnel : le pH doit être soigneusement choisi de manière à s'assurer que l'espèce à intercaler est bien sous forme anionique, mais ne doit pas être trop élevé pour éviter une pollution au carbonate liée au CO_2 atmosphérique [32]. De plus, lorsque l'espèce initialement intercalée présente des propriétés basiques, une baisse du pH peut entrainer sa protonation, diminuer ses interactions avec les feuillets et donc faciliter l'échange.
- La température : Le processus d'échange peut être favorisé par une augmentation de la température [65]. De plus, elle peut également permettre de réduire une éventuelle pollution au carbonate en diminuant la solubilité du dioxyde de carbone à haute température [81].
- Le temps d'échange : le temps nécessaire pour atteindre un échange total dépend de plusieurs paramètres, dont la température, les quantités d'anions ($[A^-]/[CO_3^{2-}]$) et l'affinité des feuillets pour les anions [82].

Comme expliqué dans la partie précédente, il est commun de démarrer par la synthèse de matériaux carbonatés par coprécipitation, puis d'échanger le carbonate par d'autres anions pour avoir des matériaux purs et avec une bonne cristallinité. Cependant l'affinité des feuillets pour le carbonate étant très forte, cet anion est difficilement échangeable. Pour y parvenir, plusieurs méthodes ont été mises au point et toutes reposent sur le même équilibre chimique :

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightharpoons HCO_3^- + H^+ \leftrightharpoons H_2CO_3 \leftrightharpoons CO_2 + H_2O$$

L'ajout d'une solution acide et un bullage d'azote peut favoriser le départ du carbonate sous forme de dioxyde de carbone. Iyi *et al*. ont proposé trois méthodes différentes pour remplacer le carbonate par d'autres anions moins favorables, comme par exemple le chlorure Cl^- :

- **Mélange acide/sel** : l'HDL carbonaté est mélangé à une solution qui contient une faible quantité d'acide fort (HCl) et une grande quantité de sels contenant l'anion à intercaler (NaCl). L'ajout d'acide doit rester faible pour éviter une diminution importante du pH, qui entrainerait la dissolution de l'HDL [83].
- **Mélange tampon/sel** : l'HDL carbonaté est cette fois-ci ajouté à une solution tampon (CH_3COOH/CH_3COO^-) dans laquelle on dissout un sel contenant l'anion à intercaler (NaCl) [84].
- **Mélange acide/alcool** : l'HDL carbonaté est dispersé dans un milieu alcoolique (éthanol) auquel on ajoute un acide fort (HCl). L'acide apporte à la fois la quantité de protons suffisante pour désintercaler le carbonate, mais également les contre-ions (Cl^-) qui seront intercalés après échange. Le milieu alcoolique (moins dissociant que l'eau) permet d'éviter la dissolution du matériau [85].

Les deux premières méthodes, qui nécessitent l'utilisation de grandes quantités de sel contenant l'anion à intercaler, doivent obligatoirement être suivies de lavages multiples. De plus, ces méthodes sont efficaces pour intercaler des anions plutôt favorables comme le chlorure Cl^-, mais elles s'avèrent bien moins efficaces pour des anions comme le nitrate NO_3^- ou le perchlorate ClO_4^-. La méthode acide/alcool est très avantageuse en ce sens, puisque les lavages multiples ne sont pas nécessaires et tous les anions, même ceux pour lesquels les feuillets ont peu d'affinité, peuvent être intercalés du moment qu'il existe un acide fort associé.

Lorsqu'il n'existe pas d'acide fort contenant l'anion à intercaler, on peut alors commencer par un échange du carbonate vers le perchlorate (méthode acide/alcool), et terminer par un échange du perchlorate vers l'anion choisi en solution aqueuse.

I.3.3. Autres méthodes

La coprécipitation et l'échange anionique ne sont pas les seules techniques qui permettent de synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires, même si ce sont les plus fréquemment choisies. On dénombre ainsi quelques méthodes supplémentaires pour préparer ces matériaux :

- La reconstruction : Cette méthode repose sur une propriété remarquable des HDLs appelée « effet mémoire ». Le chauffage des matériaux à des températures n'excédant pas 450°C entraine la formation d'oxydes mixtes par départ de l'eau, des anions

intercalés, et des groupements hydroxyles des feuillets. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution contenant l'anion intercalé, ou avec une atmosphère humide contenant du CO_2, entraine la reconstruction du matériau lamellaire [86,87]. L'anion en question est très généralement le carbonate, et les propriétés structurales et morphologiques des matériaux ainsi obtenus dépendent des couples cationiques, mais également des conditions de calcination [88,89].

- La décomposition de l'urée : Cette technique est également utilisée pour la synthèse d'HDLs carbonatés. Le chauffage d'une solution contenant de l'urée et des sels métalliques entraine la formation de carbonate d'ammonium et fixe le pH à une valeur suffisante pour précipiter les cations métalliques [90]. Cependant, le matériau obtenu présente souvent un ratio $R = [M^{II}]/[M^{III}]$ différent de celui souhaité [91].
- L'ablation laser : La synthèse d'HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III} a également été réalisée par ablation laser d'une cible de magnésium ou zinc puis d'une cible d'aluminium en phase liquide [92].

I.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Présentant des propriétés très variées de par leur structure, leur grande flexibilité de composition, leur capacité d'échange anionique ou encore leur effet mémoire, les HDLs, mais également leurs produits de calcination, sont abondamment utilisés à travers diverses applications.

I.4.1. Piégeage d'espèces chargées et neutres

Différentes espèces anioniques peuvent être piégées par les HDLs et les oxydes associés à leur calcination. Cette capture peut s'effectuer par divers mécanismes comme l'adsorption de surface, l'échange anionique, la précipitation, ou encore la reconstruction d'HDLs calcinés par effet mémoire. Ainsi de nombreux anions ont pu être capturés par les HDLs et leurs produits de calcination comme le perchlorate [93], les halogénures [94], le phosphate [95] ou encore des espèces contenant du bore [96] ou de l'arsenic [97]. En outre, il a été démontré que le piégeage d'anions vanadate VO_4^{3-} est nettement meilleur après calcination d'HDLs carbonatés grâce à leur propriété d'effet mémoire. En effet, dans le cas d'HDLs non calcinés, le vanadate est capturé par adsorption de surface et non pas par échange à cause de la forte affinité des feuillets pour les anions carbonate. Cependant, la calcination du matériau et sa mise au contact de la solution à traiter provoquent la reconstruction de l'HDL, en y intercalant

des anions carbonate et du vanadate, ce qui permet d'améliorer le piégeage [98]. En parallèle, You *et al.* ont souligné l'influence de la composition des feuillets sur la capture d'anions sélénate SeO_4^{2-} et sélénite SeO_3^{2-} : l'adsorption augmente avec la densité de charge des feuillets (x) et dépend également de la nature du couple cationique, l'adsorption de sélénites étant meilleure pour le couple Zn^{II}/Al^{III} que pour le couple Mg^{II}/Al^{III} [99].

Les espèces cationiques peuvent également être piégées. Dans ce cas, trois mécanismes principaux sont impliqués : l'adsorption de surface, la précipitation et la substitution isomorphique. Ainsi, des cations lourds comme Pb^{2+}, Cu^{2+} ou encore Cd^{2+} ont été adsorbés et précipités à la surface d'HDLs [100,101]. Roh *et al.* ont également montré que le piégeage de contaminants radioactifs comme l'uranium 235 et 238, sous forme de cations U^{4+}, et le technétium 99, sous forme de cations Tc^{4+}, est possible et se réalise par substitution isomorphique de cations de fer dans des HDLs de type Fe^{II}/Fe^{III} [102].

Enfin, des molécules organiques neutres ont également pu être piégées dans les HDLs par modification chimique de l'espace interfoliaire. Pour cela, des cyclodextrines ou des calixarène anioniques, qui comportent des cavités hydrophobes, sont préalablement intercalés entre les feuillets, ce qui permet ainsi de piéger différents polluants organiques [71,103].

I.4.2. Catalyse

Les propriétés catalytiques des hydroxydes doubles lamellaires et de leurs dérivés, dont l'efficacité n'est plus à démontrer, ont été mises à profit dans de nombreux domaines comme la chimie organique, l'électrochimie ou encore la conversion de gaz à effet de serre. La littérature s'avère relativement riche et dévoile divers moyens permettant de générer ces catalyseurs [104].

Ainsi, les HDLs directement synthétisés ou reconstruits par effet mémoire peuvent être utilisés grâce à leurs différents sites basiques pour la création de liaisons C─C et C═C. Choudary *et al.* ont ainsi catalysé des condensations de types Knoevenagel et Michael par des HDLs contenant des anions fluorure [105]. La présence d'éventuels métaux de transition (Ni, Co, Cu…) dans les feuillets cationiques des HDLs peut également permettre de catalyser certaines réactions, comme la réduction de dioxyde de carbone CO_2 par HDLs ternaires de type $Zn^{II}/Cu^{II}/Ga^{III}$ [106].

Les oxydes mixtes issus de la calcination des HDLs, qui présentent également des sites basiques, possèdent de grandes aires spécifiques généralement comprises entre 100 et 300

$m^2.g^{-1}$. Ces matériaux peuvent être mis à profit dans des réactions de dégradation de polluants organiques [107] ou encore pour la décomposition de gaz à effet de serre comme le protoxyde d'azote N_2O [45-47].

Notons enfin qu'il est possible de générer des matériaux catalyseurs par intercalation d'espèces anioniques catalytiques dans les HDLs comme les polyoxométallates, ou encore de créer des nanocomposites par délamination d'HDLs (feuillets isolés) [104].

I.4.3. Applications médicales

La biocompatibilité des HDLs et leur propriété d'échange anionique confèrent des applications médicales à cette famille de composés. En particulier, des phosphates présents dans les fluides gastro-intestinaux peuvent être piégés par les HDLs [108]. L'espace interfoliaire peut également être le siège du stockage de principes actifs instables : leur intercalation va permettre de limiter leur dégradation ou leur racémisation par UV [109]. En outre, le confinement de principes actifs entre les feuillets cationiques va également permettre de contrôler leur délivrance dans le corps, en termes d'endroit (cible) et de quantité. Barahuie *et al.* ont ainsi intercalé de l'acide protocatéchique, un antioxydant utilisé en tant qu'agent anticancéreux, dans des HDLs de types Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}. Le relargage du principe actif est alors contrôlé auprès des cellules cibles, garantissant ainsi son efficacité tout en réduisant notablement sa cytotoxicité (diminution de la concentration inhibitrice médiane IC50) [110,111]. Choy *et al.* ont montré que l'intercalation d'ADN dans des HDLs permet de limiter sa dégradation par DNase, mais également de faciliter son passage à travers la membrane de cellules mamellaires en réduisant la répulsion électrostatique entre l'ADN et la membrane chargée négativement [112].

Le problème majeur de ces hybrides HDL - principe actif réside dans la voie d'administration à choisir, le matériau étant directement dissout dans l'estomac suite à une ingestion orale. Pour résoudre ce problème, de nouveaux matériaux plus résistants ont été synthétisés par combinaison d'HDLs et de polymères ou protéines [113,114].

I.5. Méthodes de caractérisation

I.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de choix pour identifier la structure type des HDLs : elle permet en particulier d'acquérir des informations essentielles sur l'organisation du matériau, son polytype ou encore sa cristallinité. Par convention, l'indexation des diffractogrammes pour des structures rhomboédriques (le groupe d'espace des HDLs est très généralement $R\bar{3}m$) s'effectue en considérant une maille hexagonale triple. L'indexation complète des diffractogrammes s'avère cependant compliquée lorsque la cristallinité des matériaux est moyenne. La formule liant les indices de Miller *hkl*, les distances $d_{(hkl)}$ et les paramètres de maille *a* et *c* est la suivante :

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

Le diffractogramme type d'une phase HDL est présenté en **figure I-11** et peut être divisé en trois zones distinctes pour la détermination des divers paramètres de maille et polytypes :

- Région angulaire basse (0-30°) : de fortes réflexions sont indexées (00*l*) dans cette zone du diffractogramme et permettent la détermination du paramètres de maille c_0, représentant la distance entre les plans médians de deux feuillets successifs. La position de ces réflexions basales dépend de plusieurs paramètres dont l'organisation de l'eau et des anions présents dans l'espace interfoliaire. Dans le cas d'une symétrie d'empilement rhomboédrique (polytype 3R), *l* est un multiple de 3 et $c = 3c_0$. En général, seules les réflexions (003) et (006) sont observables, hormis dans le cas de molécules organiques intercalées où la forte expansion de l'espace interfoliaire peut entrainer l'apparition des réflexions (009) voire (00<u>12</u>) [71]. Le paramètre de maille *c* est ainsi calculé à l'aide des $d_{(00l)}$ associées à ces réflexions basales :

  $c = 3c_0 = \frac{3}{n}[d_{(003)} + 2d_{(006)} + \ldots + nd_{(00\underline{3n})}]$, où *n* est le nombre de réflexion basales.

  Notons que dans le cas d'une symétrie d'empilement hexagonale (polytype 2H), *l* est un multiple de 2 et $c = 2c_0 = \frac{2}{n}[d_{(002)} + 2d_{(004)} + \ldots + nd_{(00\underline{2n})}]$, où *n* est le nombre de réflexions basales.

- Région angulaire moyenne (30-50°) : une série de réflexions (01*l*) et/ou (10*l*) permet la détermination du polytype. Lorsque seules des réflexions (*hkl*) telles que - $h + k + l = 3n$ (avec n un nombre entier) sont présentes, le matériau est caractérisé par un empilement rhomboédrique (polytype 3R). En revanche lorsque - $h + k + l \neq 3n$, la symétrie d'empilement est hexagonale (polytype 2H).

- Réflexion (110) (~60°) : cette réflexion, indépendante du polytype du matériau, permet de déterminer le paramètre de maille *a*, représentant la distance entre deux cations directement voisins au sein d'un feuillet :

$$a = 2d_{(110)}$$

La position de cette réflexion dépend ainsi fortement des cations présents dans les feuillets, mais également de la densité de charge x.

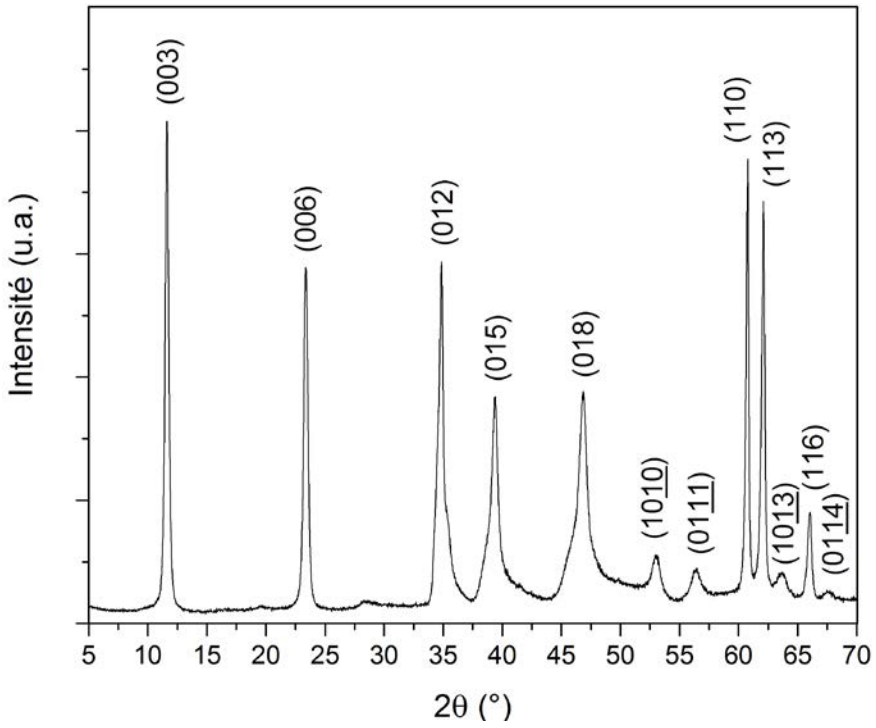


Figure I-11 : Diffractogramme X (Cu Kα_1) d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 (R = 2) contenant des anions carbonate CO_3^{2-} et cristallisée selon un polytype $3R_1$.

En plus de fournir le polytype, ainsi que les paramètres de mailles des HDLs, la DRX permet d'évaluer la cristallinité des composés, qui est d'autant meilleure que les réflexions sont fines et intenses. En outre, différents types de défauts vont pouvoir être sondés par DRX : les défauts d'empilement de type turbostratique se traduisent par un élargissement et une

asymétrie des réflexions (01*l*) et/ou (10*l*) dans la région angulaire moyenne [29,30]. Parallèlement, l'existence de supermailles, traduites par l'apparition de réflexions supplémentaires, peut dévoiler différentes caractéristiques des matériaux comme des cas d'interstratification [31], ou encore d'ordre cationique et/ou anionique à longue distance [29,30,39-41]. La DRX ne permet en revanche pas de sonder la distribution cationique sur une échelle très locale (contact entre cations trivalents M^{III}-O-M^{III}). Enfin, d'éventuelles phases annexes cristallisées vont pouvoir être identifiées par DRX [5].

Des exploitations plus poussées, comme la détermination de l'arrangement des atomes dans la maille, impliquent généralement l'étude de monocristaux. Cependant, les particules synthétisées par les méthodes classiques décrites en **I.3.** présentent souvent des tailles trop faibles pour permettre une telle étude. Des affinements de structure peuvent néanmoins être réalisés sur poudres. En particulier, la méthode de Rietveld, mise au point par le scientifique du même nom, est une méthode d'analyse en diffraction des rayons X et de neutrons permettant la détermination de structures des matériaux étudiés [115,116]. La présence de défauts d'empilement dans les HDLs fait en revanche souvent échouer cette technique d'affinement [30]. La méthode de choix s'avère alors être basée sur une approche essai-erreur : le diffractogramme expérimental est comparé à un diffractogramme simulé avec comme critères de comparaison la position et l'intensité des différentes réflexions. Le logiciel DIFFaX permet par exemple de simuler les diffractogrammes X des HDLs en définissant explicitement les coordonnées atomiques ainsi que l'empilement des feuillets. La structure est alors validée si les diffractogrammes expérimentaux et simulés sont sensiblement identiques. Dans le cas contraire, les coordonnées atomiques et l'empilement sont modifiés jusqu'à obtenir concordance. Cette méthode permet notamment de prendre en compte les différents défauts d'empilement présents dans ce type de matériaux [117]. La description de l'espace interfoliaire (position des anions hydratés et phénomènes dynamiques liés) reste cependant une des principales sources de divergence entre les données simulées et expérimentales.

I.5.2. Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge (IR) et Raman sont relativement bien adaptées à la caractérisation de matériaux comme les HDLs. Si des investigations structurales poussées peuvent s'avérer complexes, ces spectroscopies vibrationnelles sont en revanche des méthodes de choix pour l'identification et l'étude des espèces anioniques intercalées ou adsorbées en surface, mais également des molécules d'eau et des interactions mises en jeu.

Les modes de vibrations du feuillet sont généralement analysés en supposant une distribution ordonnée des cations, conduisant à une déformation homogène des octaèdres dans une symétrie D_{3d} [118,119]. Les vibrations de réseau n'étant pas influencées par la nature de l'anion interfoliaire, il est possible de décrire ces modes de réseau indépendamment des modes de vibrations de l'anion [119]. En se basant sur des clusters de type $[Mg_2Al(OH)_6]^+$ et $[Mg_3Al(OH)_8]^+$, les 3N-3 représentations irréductibles suivante ont été proposées : $\Gamma_v = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$ et $\Gamma_v = 3A_{1g} + 1A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$, respectivement [118]. Les modes impliquant des mouvements de translation des cations seuls sont distingués des modes impliquant des mouvements des hydroxyles d'un feuillet (appelés modes externes). Les mouvements de translation des cations, qui dépendent des cations impliqués et des contraintes imposées par le réseau, se situent à basses fréquences et sont d'intensités très faibles. Ces modes ne sont généralement pas observés, au contraire des modes impliquant les mouvements des hydroxyles qui constituent la majorité des signaux observés [118]. Les modes externes peuvent être décrits sur la base de ceux de la brucite (**figure I-12**) [120,121]. Le groupe d'espace $R\bar{3}m$ des phases HDL étant un groupe centrosymétrique, les modes de symétrie « u » sont actifs en infrarouge et ceux de symétrie « g » sont actifs en Raman. Cependant, la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents dans les HDLs génère de légères distorsions, et ces règles de sélections peuvent être modifiées. Les lettres (T) et (R) réfèrent aux mouvements de translation et de libration des groupements hydroxyles, respectivement.

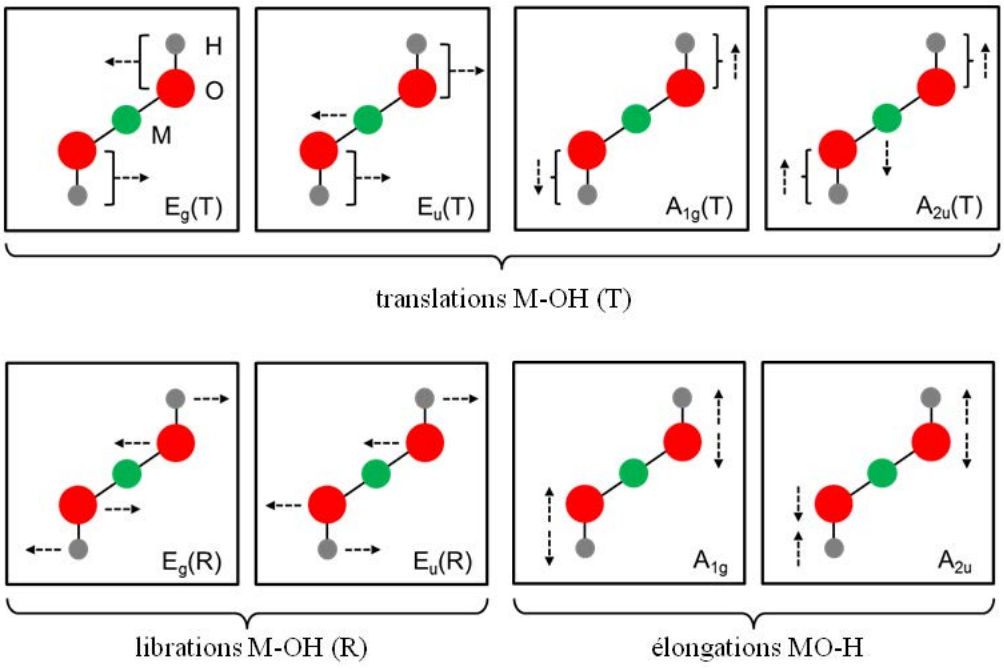


Figure I-12 : Représentation des modes de vibrations externes de la brucite.

La **figure I-13** présente les spectres IR et Raman d'une phase HDL contenant des anions chlorure Cl^- dans la zone 30-1100 cm^{-1}. L'attribution des différents modes conduit à la séparation de cette zone en trois régions : en dessous de 300 cm^{-1}, les mouvements de translation des cations seuls et des anions interfoliaires peuvent être observés [121]. Dans la région 300-670 cm^{-1}, on identifie les modes de translation des groupements hydroxyles des feuillets (T) [119,122-126]. On constate dès lors que les fréquences de ces modes de vibrations sont plus élevées dans la cas d'une phase HDL que pour la brucite $Mg(OH)_2$ (**tableau I-3**). Cette différence peut être expliquée par l'augmentation des interactions électrostatiques provoquée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents, entrainant ainsi une diminution de la distance moyenne M-OH. La troisième région comprise entre 670-1100 cm^{-1} est dédiée aux mouvements de libration des groupements hydroxyles des feuillets (R), auxquels s'ajoutent les modes de libration des molécules d'eau interfoliaires.

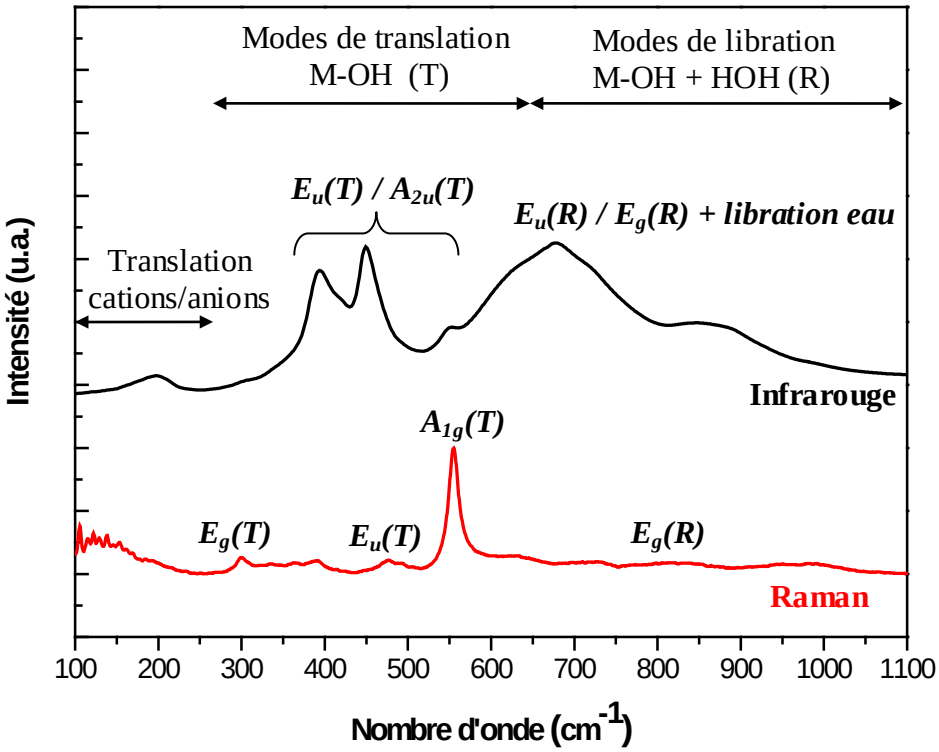


Figure I-13 : Spectres IR et Raman d'une phase Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions chlorure Cl^- et attribution des bandes vibrationnelles [126].

Tableau I-3 : Comparaison des nombres d'onde (cm^{-1}) des modes de vibration externes de la brucite et d'une phase Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions chlorure Cl^-.

Mode de vibration	Brucite - $Mg(OH)_2$ (cm^{-1}) [127]	HDL Mg^{II}/Al^{III} (cm^{-1}) [126]
$E_g(T)$	280	300-340
$E_u(T)$	365	340-550
$A_{1g}(T)$	444	555
$A_{2u}(T)$	455	667

Cette gamme spectrale permet notamment de contrôler la présence de la phase HDL, mais également d'identifier d'éventuelles impuretés non détectées par DRX. En effet, des phases faiblement cristallisées comme des oxyhydroxydes de fer ne sont pas visibles en DRX, mais présentent des bandes caractéristiques en spectroscopie vibrationnelle permettant leur mise en évidence [128]. En outre, la spectroscopie vibrationnelle est majoritairement utilisée pour identifier les anions intercalés, mais également leur symétrie qui diffère de celle des anions libres. Ainsi, connaissant la distance interfoliaire et la symétrie des anions intercalés, il est possible de décrire la structure du milieu interfoliaire de manière plus ou moins détaillée. Certaines études ont par exemple révélé, par spectroscopie infrarouge, le greffage d'anions carbonate lors du traitement thermique des HDLs [129,130], ou encore la réduction d'anions ferricyanure ($Fe(CN)_6^{3-}$) en ferrocyanure ($Fe(CN)_6^{4-}$) par déplacement des bandes d'élongation C-N de 2120 cm^{-1} à 2040 cm^{-1} [68,69,131].

La gamme spectrale située entre 3000 et 4000 cm^{-1}, dédiée aux mouvements d'élongation des groupements hydroxyles des feuillets et de l'eau interfoliaire, est très certainement la plus délicate à exploiter (**figure I-14**). Les anions intercalés perturbent fortement les groupements hydroxyles des feuillets, et ces perturbations influent nettement plus sur les mouvements d'élongation que sur les mouvements de libration. De plus, la présence de molécules d'eau interagissant avec les feuillets et les anions interfoliaires, complique notablement l'analyse de cette zone. Par exemple, une bande entre 3000 et 3100 cm^{-1} a été observée dans le cas d'HDL carbonatés, et a été attribuée à l'eau en forte interaction avec les anions carbonate. De plus, l'existence d'un réseau important de liaisons hydrogène peut conduire à une augmentation notable du coefficient d'absorption, et donc l'exaltation de certaines bandes [132,133]. C'est pourquoi de larges bandes sont généralement obtenues dans la gamme 3000-4000 cm^{-1}, avec de multiples épaulements et ne fournissant aucune donnée quantitative.

La spectroscopie Raman présente cependant l'avantage d'être moins sensible aux molécules d'eau intercalées par rapport à la spectroscopie infrarouge, ce qui facilite notablement l'analyse des spectres de vibrations dans la zone des élongations O-H. De plus, si la présence d'un fort réseau de liaisons hydrogène a tendance à exalter les bandes infrarouge, l'inverse se produit dans le cas des bandes Raman. On obtient ainsi des bandes généralement moins intenses et mieux résolues, ce qui permet d'identifier plus facilement les modes d'élongation des hydroxyles des feuillets et ceux des molécules d'eau. Notons cependant que l'acquisition et l'exploitation de spectres Raman peuvent être compliquées par des phénomènes de fluorescence. La région entre 3500 et 3800 cm^{-1} correspond aux mouvements en phase de symétrie A_{1g} et en antiphase de symétrie A_{2u} des groupements hydroxyles des feuillets. Chaque ion hydroxyde étant lié à trois cations dans une structure HDL, les bandes vibrationnelles devraient prendre en compte les différents types de liaisons M-O. Ainsi, des combinaisons telles que $M^{II}_2M^{III}OH$, $M^{II}M^{III}_2OH$ ou encore M^{III}_3OH peuvent être considérées [134].

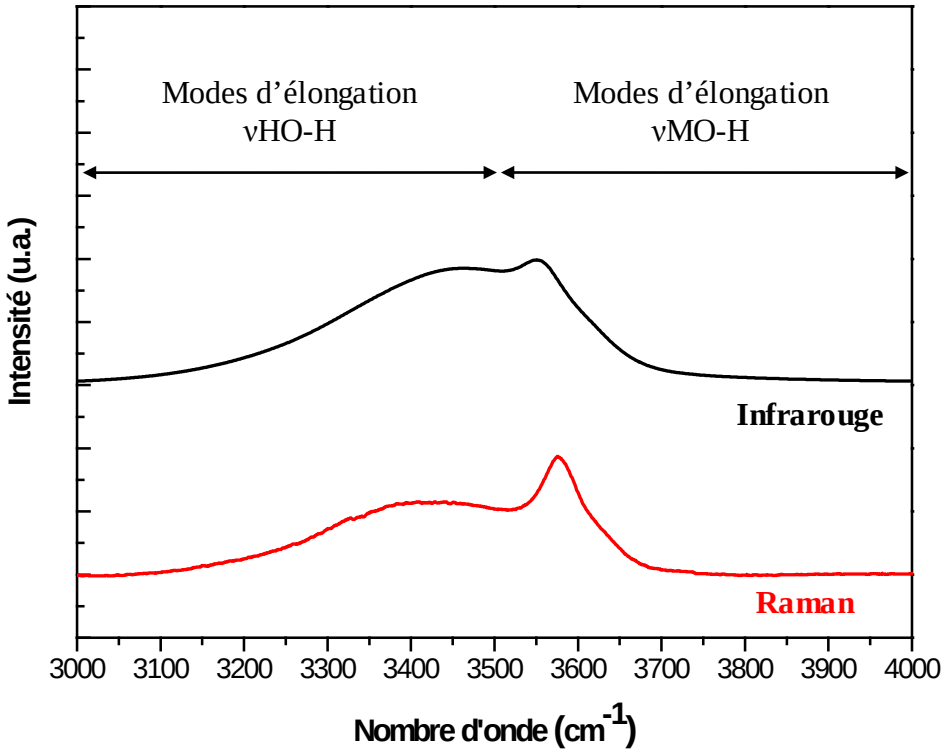


Figure I-14 : Spectres IR et Raman d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions chlorure Cl^- dans la gamme 3000-4000 cm^{-1} [75].

Enfin, la zone du proche infrarouge (PIR), située au-delà de 4000 cm^{-1} (**figure I-15**) présente quelques avantages par rapport au moyen infrarouge (MIR), comme la possibilité d'analyser les poudres pures. En effet, les bandes de vibrations étant souvent très intenses dans le moyen infrarouge, une dilution de l'échantillon dans une matrice transparente à l'infrarouge comme KBr est généralement nécessaire pour éviter tout problème de saturation. Cependant, ces matrices sont généralement hygroscopiques, et peuvent également interagir avec le matériau. Iyi *et al*. ont en effet mis en évidence un échange entre les anions nitrate NO_3^-, intercalés dans une phase HDL, et des anions Br^- provenant de la matrice KBr, affectant ainsi les spectres IR [135]. Il a en revanche été montré que l'intensité des bandes harmoniques des groupements hydroxyles libres est environ 100 fois moins élevée que celle des bandes fondamentales correspondantes [133,136,137], d'où la possibilité d'analyser les poudres pures, sans aucune dilution, dans le proche infrarouge. De plus, la présence de liaisons hydrogène peut affecter notablement l'intensité des bandes de vibrations dans le moyen infrarouge (MIR), empêchant ainsi toute analyse quantitative de la bande d'élongation O-H. Les bandes harmoniques dans le proche infrarouge sont en revanche très peu affectées par ces liaisons hydrogène, permettant ainsi l'analyse quantitative de différents groupes fonctionnels [136].

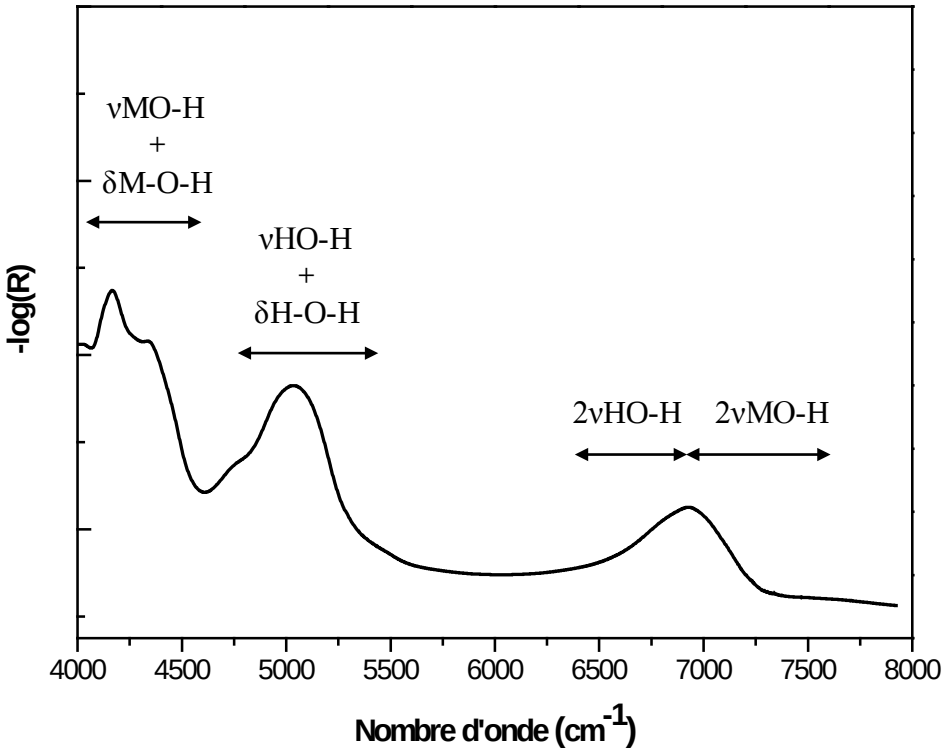


Figure I-15 : Spectres proche infrarouge (PIR) d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions chlorure Cl^- dans la gamme 4000-8000 cm^{-1} [75].

Enfin, la spectroscopie proche infrarouge (PIR) permet l'étude et la distinction des mouvements liés aux hydroxyles des feuillets et des molécules d'eau interfoliaires [138,139]. Trois régions spectrales peuvent être identifiées (**figure I-15)**. La région 4000-4500 cm^{-1} correspond à des modes de combinaison propres au feuillet ($\nu_{M-O-H} + \delta_{M-O-H}$), la région 4500-6000 cm^{-1} correspond aux modes de combinaison de l'eau ($\nu_{H-O-H} + \delta_{H-O-H}$), et la région 6000-8000 cm^{-1} correspond aux modes harmoniques de l'eau (6000-7000 cm^{-1}) et des groupements hydroxyles du feuillet (7000-8000 cm^{-1}) ($2\nu_{O-H}$).

I.5.3. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide peut être mise à profit pour la caractérisation de matériaux organiques et inorganiques comme les HDLs, en complément de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie vibrationnelle. Elle permet en particulier de sonder sur une échelle très locale l'environnement chimique des noyaux étudiés : diverses informations concernant les noyaux voisins, la coordinence des sites, les types de liaisons ou encore la dynamique peuvent ainsi être obtenues grâce à cette technique. Cependant, les spectres obtenus en RMN du solide sont souvent caractérisés par des pics relativement larges dus aux composantes anisotropes des interactions quadrupolaires, dipolaires et de déplacement chimique. Leurs effets peuvent être réduits grâce à la rotation à l'angle magique (MAS) de l'échantillon, mais les bandes demeurent bien plus larges que dans le cas de la RMN en solution. Des détails sur la méthodologie RMN à l'état solide sont développés en **annexe A**. Dans la quasi-totalité des cas, ces études concernent des matériaux ne contenant que des éléments diamagnétiques pour éviter des effets d'élargissement homogènes et inhomogènes, ainsi que les effets de déplacement chimique importants des signaux RMN dus aux couplages hyperfins entre le noyau et les électrons célibataires, rencontrés dans le cas d'éléments paramagnétiques. Il a cependant été montré que l'acquisition de signaux RMN est possible dans le cas d'HDLs paramagnétiques de type Ni^{II}/Al^{III} [140].

I.5.3.1. Etude des feuillets cationiques par RMN

Dans un premier temps, la RMN du solide peut être mise à profit pour étudier les feuillets, en particulier pour étudier la distribution de cations sur une échelle locale. La présence d'un ordre cationique local a ainsi été démontrée à travers l'absence de contact entre cations trivalents (voir partie **I.2.2.3.**) *via* RMN du proton (^1H) notamment (**figure I-16**) [35-37].

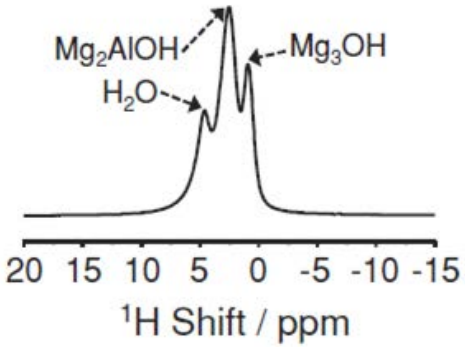


Figure I-16 : Spectre RMN MAS ^{1}H d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,22 contenant des anions nitrate NO_3^- et mettant en évidence un ordre cationique local (pas de contact Al^{III}-O-Al^{III}) [37].

De manière originale, ces absences de contacts entre cations trivalent ont également été révélées sur des noyaux nettement moins sensibles et abondants, comme l'oxygène 17 (^{17}O) [37] et le magnésium 25 (^{25}Mg) [35,36]. Dans le cas d'un matériau à densité de charge x = 0,33 (R = 2), l'existence d'un tel ordre local implique nécessairement un ordre cationique à longue distance puisqu'un seul modèle est possible avec absence de contact entre cations trivalents. Ce n'est en revanche pas le cas pour des densités de charge inférieures (x < 0,33) puisqu'il est possible d'avoir un modèle globalement désordonné sans contact entre cations trivalents (**figure I-9**). Notons que des exceptions ont été rencontrées : Cadars *et al.* ont en particulier révélé l'existence de quelques environnements locaux avec contacts entre cations trivalents par RMN du proton, avec apparition d'une nouvelle composante [38]. Ces contacts demeurent cependant relativement rares, d'où l'existence très régulière d'un ordre local.

La RMN du proton a également permis d'étudier les processus de déshydratation et de déshydroxylation dans les HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} [141]. La déshydratation est observée à des températures généralement inférieures à 150°C, alors que la déshydroxylation se déroule au-delà. Le départ des premiers groupements hydroxyles semble avoir lieu dans les environnements contenant des cations Al^{3+} ($Mg_2Al(OH)$) puis dans les environnements sans cation Al^{3+} ($Mg_3(OH)$). La principale difficulté dans l'acquisition de spectres RMN ^{1}H réside cependant dans l'existence d'un réseau de couplages dipolaires homonucléaires forts entre les différents protons présents au sein du matériau. En conséquence, la diffusion de spin au sein de ce réseau conduit à des spectres généralement relativement larges, mais diverses méthodes permettent d'affiner notablement les différentes bandes, comme la rotation à l'angle magique (MAS) à très haute fréquence ($\nu_{MAS} \approx 60$ kHz), l'utilisation de séquences de découplages adaptées, ou encore une deutération partielle de l'échantillon permettant de diluer les protons et de réduire ces couplages [142].

Le noyau ^{27}Al est également sondé dans diverses études. C'est un noyau quadrupolaire à spin I = 5/2 avec un spectre caractérisé par une transition centrale (CT) et des transitions satellites (STs) présentes sous forme de bandes de rotation dans les spectres MAS (**figure I-17**), à partir desquels les paramètres de couplage quadrupolaire η_Q et C_Q peuvent être déterminés grâce au logiciel DMFit [143]. De nombreuses études ont permis la distinction entre coordinations octaédrique et tétraédrique des cations Al^{3+} à travers l'apparition de deux pics bien distincts [141,144,145]. En effet, une partie des cations Al^{3+} peut passer d'une coordination octaédrique à une coordination tétraédrique à la suite d'une déshydroxylation intervenant au cours de la calcination des HDLs. Le couplage quadrupolaire au second ordre est faible dans les HDLs, mais pour s'affranchir de tout effet d'élargissement éventuel, des expériences à deux dimensions MQ-MAS peuvent être réalisées [144,145].

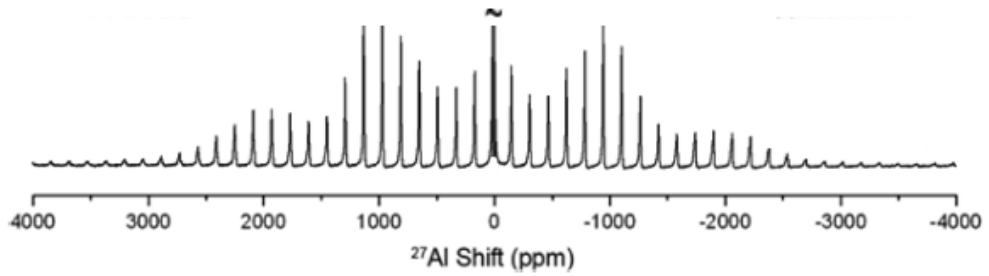


Figure I-17 : Spectre RMN MAS ^{27}Al d'une phase HDL Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions nitrate NO_3^-. La transition centrale (CT) est coupée pour clairement faire apparaitre les bandes de rotation des transitions satellites (STs) [36].

La distribution d'environnements autour de l'aluminium, qui augmente en diminuant la charge des feuillets, a un effet sur l'élargissement inhomogène des spectres RMN ^{27}Al [144]. En parallèle, il a été montré qu'il est possible d'étudier l'élargissement homogène des transitions satellites, dû à des fluctuations du couplage quadrupolaire au premier ordre, pour sonder la dynamique locale [146-149]. Sideris *et al*. ont ainsi émis l'hypothèse que l'intensité des transitions satellites pourrait dépendre de la mobilité de l'anion et de l'eau dans le cas de phases HDL [36]. Ce phénomène sera étudié en détail dans le **chapitre III**.

I.5.3.2. Etude de l'espace interfoliaire par RMN

La RMN du solide permet également l'étude de la structuration de l'espace interfoliaire ou encore de vérifier l'intercalation de certaines espèces anioniques. La RMN du carbone 13 (^{13}C) est ainsi très souvent utilisée après intercalation de molécules organiques comme des cyclodextrines anioniques ou des carboxylates pour vérifier l'intercalation des molécules à

travers un décalage de certaines bandes caractéristiques causé par les interactions entre ces molécules et les feuillets, ou encore pour contrôler le maintien de la structure des molécules [70,103,150]. En outre, Reinholdt *et al.* sont parvenus à déterminer la charge effective d'acides aminés intercalés dans les HDLs par RMN ^{13}C, et ont notamment fait ressortir l'influence des conditions de synthèse sur cette charge [72,73].

Les anions inorganiques comme le perchlorate (ClO_4^-), le chlorure (Cl^-) ou encore le nitrate (NO_3^-) ont également été abondamment étudiés par RMN ^1H, ^{35}Cl ou ^{15}N par Kirkpatrick *et al*. [151-155]. Ces investigations ont été focalisées sur les propriétés structurales et dynamiques de ces anions intercalés et adsorbés à la surface des HDLs, et ont fait ressortir différentes caractéristiques propres à chaque anion. En particulier, il apparait que la mobilité des anions augmente dans l'ordre suivant : $CO_3^{2-} < NO_3^- < Cl^-$.

En parallèle, une étude récente et originale a mis en évidence l'existence d'un échange entre les anions CO_3^{2-} intercalés et le dioxyde de carbone atmosphérique [156,157]. Des expériences RMN ^{17}O ont notamment montré le rôle important de l'eau dans ce processus d'échange, et la mesure des temps de relaxation longitudinaux T_1 a démontré l'augmentation de la mobilité des anions en diminuant la densité de charge des feuillets. Ce phénomène sera étudié en détail dans le **chapitre II**.

I.5.4. Microscopies électroniques

Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) sont principalement utilisées pour étudier les propriétés morphologiques des HDLs (forme et taille des particules). En général, les cristallites HDL ont une morphologie hexagonale (**figure I-18a**), mais d'autres formes peuvent être rencontrées comme des particules fibreuses, sphériques, en bâtons ou encore en « fleurs » [158,159]. Les conditions de synthèse et de traitement hydrothermal peuvent moduler la forme et la taille des particules [134,160,161].

En outre, la microscopie électronique en transmission (MET) à haute résolution peut fournir des informations structurales sur les HDLs. Des défauts d'empilement ou de dislocation ont ainsi été mis en évidence sur des phases HDL de type Mg^{II}/Ga^{III}, avec une distance interfoliaire plus faible au centre des particules qu'aux bords de celles-ci. Cette différence peut être causée par une distribution non homogène des cations (désordre cationique), par des variations de quantité d'eau, ou encore par une organisation différente des anions [162]. L'avantage de ce type de microscope réside dans la possibilité de travailler également en

mode diffraction afin d'obtenir des clichés de diffraction électronique à l'échelle de la cristallite. Par ailleurs, le couplage du microscope électronique à un détecteur de photons X (EDX = Energy Dispersive X-ray) permet d'étudier la composition d'un échantillon (**figure I-18b**) sur une échelle très locale mais également d'obtenir une analyse moyennée sur un très grand nombre de particules. De cette manière, une analyse quantitative des cations au sein des feuillets peut être obtenue [163].

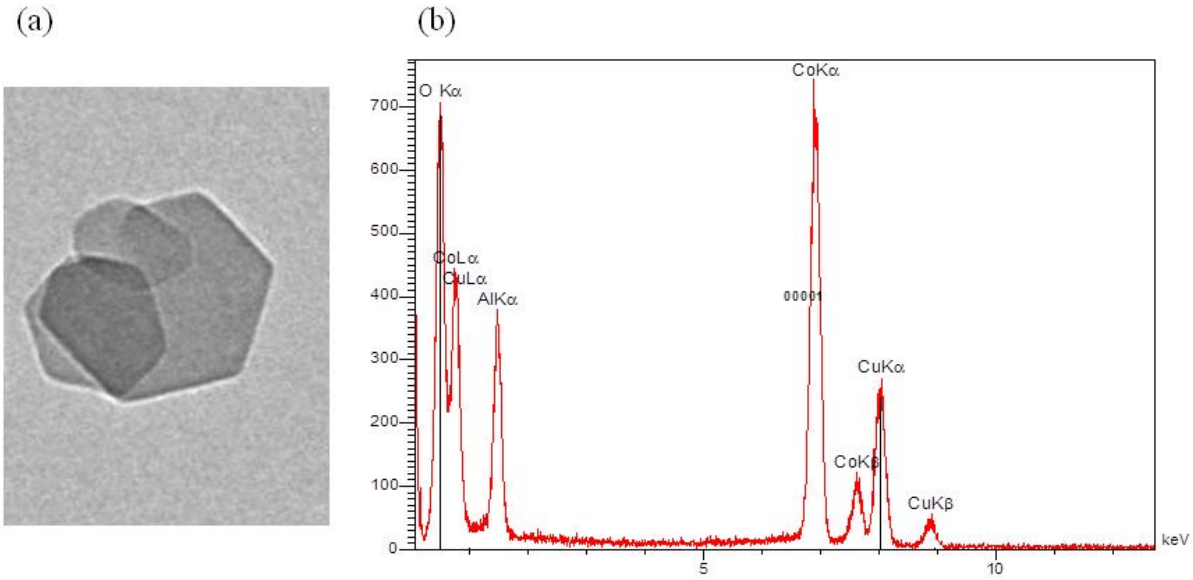


Figure I-18 : (a) Image MET et (b) analyse EDX de cristallites HDL Co^{II}/Al^{III} à x = 0,33 contenant des anions carbonate CO_3^{2-}.

I.6. Références

[1] Source image : https://vacaero.com/information-resources/the-heat-treat-doctor/1441-dry-lubricants-for-vacuum-service.html.

[2] Source image : https://crystalsymmetry.wordpress.com/2014/08/page/12/.

[3] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1-186.

[4] Source image : http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1937&target=Hydrotalcite#.WOZ4ePnyipo.

[5] Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173-301.

[6] Flink, G. *Arkiv Kemi Min. Geol.* **1910**, *3*, 1-166.

[7] Flink, G. Z. *Kryst. Min* **1914**, *53*, 409-420.

[8] Manasse, E. *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc.Verb.* **1915**, *24*, 92.

[9] Feitknecht, W. Über die α-form der hydroxyde zweiwertiger metalle. *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 766-784.

[10] Feitknecht, W.; Gerber, M. Zur kenntnis der doppelhydroxyde und basischen doppelsalze III. Über magnesium-aluminiumdoppelhydroxyd. *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 131-137.

[11] Ross, G. J.; Kodama, H. Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1036-1047.

[12] Taylor, H. F. W. Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineral. Mag.* **1969**, *37*, 338-342.

[13] Greaves, C.; Thomas M. A. Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, $Ni(OD)_2$, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area. *Acta Crystallogr. B* **1986**, *42*, 51-55.

[14] Source image : http://www.nwchem-sw.org/images/Brucite-small.jpg

[15] Source image : http://www.cryst.bbk.ac.uk/PPS2/projects/loesel/chap04.htm

[16] Bookin, A. S.; Drits V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 551-557.

[17] Bookin, A. S.; Cherkashin, V. I.; Drits V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 558-564.

[18] Drits, V. A. New members of the hydrotalcite-manasseite group. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 401-417.

[19] Pavel, O. D.; Zăvoianu, R.; Bîrjega, R.; Angelescu, E.; Costentin, G.; Che, M. Exploring an alternative route for meixnerite synthesis. The impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic performances. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *104*, 59-65.

[20] Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 972-977.

[21] Ingram, L.; Taylor, H. F. W. The crystal structures of sjoegrenite and pyroaurite. *Mineral. Mag.* **1967**, *36*, 465-479.

[22] Pastor-Rodriguez, J.; Taylor, H. F. W. Crystal structure of coalingite. *Mineral. Mag.* **1971**, *38*, 286-294.

[23] Allmann, R.; Donnay, J. D. H. About the structure of iowaite. *Am. Mineral.* **1969**, *54*, 296-299.

[24] Mills, S. J.; Whitfield, P. S.; Wilson, S. A.; Woodhouse, J. N.; Dipple, G. M.; Raudsepp, M.; Francis, C. A. The crystal structure of stichtite, re-examination of barbertonite, and the nature of polytypism in MgCr hydrotalcites. *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 179-187.

[25] Bish, D. L.; Brindley, G. W. A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 458-464.

[26] Bish, D. L.; Livingstone, A. The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulphate analogues of reevesites. *Mineral. Mag.* **1981**, *44*, 339-343.

[27] Newman, S. P.; Jones, W.; O'Connor, P.; Stamires, D. N. Synthesis of the $3R_2$ polytype of a hydrotalcite-like mineral. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 153-155.

[28] Budhysutanto, W. N.; van Agterveld, D.; Schomaker, E.; Talma, A. G.; Kramer, H. J. M. Stability and transformation kinetics of $3R_1$ and $3R_2$ polytypes of Mg-Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 208-213.

[29] de la Calle, C.; Pons, C.-H.; Roux, J.; Rives, V. A crystal chemical study of natural and synthetic anionic clays. *Clays Clay Miner.* **2003**, *51*, 121-132.

[30] Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527-8534.

[31] Newman, S. P.; Williams, S. J.; Coveney, P. V.; Jones, W. Interlayer arrangement of hydrated MgAl layered double hydroxides containing guest terephthalate anions: comparison of simulation and measurement. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6710-6719.

[32] De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides**.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *311*, 173-193.

[33] Vucelic, M.; Jones, W.; Moggridge, G. D. Cation ordering in synthetic layered double hydroxides. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 803-813.

[34] Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J. P. Cationic order and structure of [Zn−Cr−Cl] and [Cu−Cr−Cl] layered double hydroxides: A XRD and EXAFS Study. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5915-5923.

[35] Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z.; Grey, C. P. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy**.** *Science* **2008**, *321*, 113-117.

[36] Sideris, P. J.; Blanc, F.; Gan, Z.; Grey, C. P. Identification of cation clustering in Mg-Al layered double hydroxides using multinuclear solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2449-2461.

[37] Zhao, L.; Qi, Z.; Blanc, F.; Yu, G.; Wang, M.; Xue, N.; Ke, X.; Guo, X.; Ding, W.; Grey, C. P.; Peng, L. Investigating local structure in layered double hydroxides with ^{17}O NMR spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1696-1702.

[38] Cadars, S.; Layrac, G.; Gérardin, C.; Deschamps, M.; Yates, J. R.; Tichit, D.; Massiot, D. Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2821-2831.

[39] Hofmeister, W.; Platen, H. V. Crystal chemistry and atomic order in brucite-related double-layer structures. *Crystallogr. Rev.* **1992**, *3*, 3-26.

[40] Aimoz, L.; Taviot-Guého, C.; Churakov, S. V.; Chukalina, M.; Dähn, R.; Curti, E.; Bordet, P.; Vespa, M. Anion and cation order in iodide-bearing Mg/Zn-Al layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5460-5475.

[41] Solin, S. A.; Hines, D. R.; Seidler, G. T.; Treacy, M. M. J. Novel structural properties of Ni_{1-x} Al_x layer double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1043-1048.

[42] Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191-3198.

[43] Vichi, F. M.; Alves, O. L. Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1631-1634.

[44] Oriakhi, C. O.; Farr, I. V.; Lerner, M. M. Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 103-107.

[45] Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. High activity and stability of the Rh-free Co-based ex-hydrotalcite containing Pd in the catalytic decomposition of N_2O. *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 133-138.

[46] Pérez-Ramírez, J.; Overeijnder, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds. *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *23*, 59-72.

[47] Armor, J. N.; Braymer, T. A.; Farris, T. S.; Li, Y.; Petrocelli, F. P.; Weist, E. L.; Kannan, S.; Swamy, C. S. Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N_2O in simulated process streams. *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**, *7*, 397-406.

[48] Walter, T. R. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135-141.

[49] Fernández, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V. New hydrotalcite-like compounds containing yttrium. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 312-318.

[50] Rousselot, I.; Taviot-Guého, C.; Leroux, F.; Léone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl\cdot 2H_2O$ (M^{3+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 137-144.

[51] Seftel, E. M.; Popovici, E.; Mertens, M.; Van Tendeloo, G.; Cool, P.; Vansant, E. F. The influence of the cationic ratio on the incorporation of Ti^{4+} in the brucite-like sheets of layered double hydroxides. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *111*, 12-17.

[52] Velu, S.; Ramaswamy, V.; Sivasanker, S. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers. *Chem. Commun.* **1997**, *21*, 2107-2108.

[53] Velu, S.; Sabde, D. P.; Shah, N.; Sivasanker, S. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers: synthesis and physicochemical p roperties. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3451-3458.

[54] Velu, S.; Suzuki, K.; Kapoor, M. P.; Tomura, S.; Ohashi, F.; Osaki, T. Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M(II)Al-layered double hydroxides [M(II) = Ni or Co]. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 719-730.

[55] Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2163-2172.

[56] Lu, Z.; Qian, L.; Tian, Y.; Li, Y.; Sun, X.; Duan, X. Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts. *Chem Commun.* **2016**, *52*, 908-911.

[57] Marchi, A. J.; Apesteguía, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 35-48.

[58] Génin, J.-M. R.; Ruby, C.; Upadhyay, C. Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougerite mineral. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1330-1343.

[59] Ruby, C.; Upadhyay, C.; Géhin, A.; Ona-Nguema, G.; Génin, J.-M. R. In situ redox flexibility of FeII-III oxyhydroxycarbonate green rust and fougerite. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4696-4702.

[60] Carteret, C.; Grégoire, B.; Ruby, C.; Tunable composition of Ni^{II}-Al^{III} and Ni^{II}-Fe^{III} layered hydroxides within a wide range of layer charge. *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 146-150.

[61] Grégoire, B.; Ruby, C.; Carteret, C.; Structural cohesion of M^{II}-M^{III} layered double hydroxides crystals: electrostatic forces and cationic polarizing power. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4324-4333.

[62] Grégoire, B.; Ruby, C.; Carteret, C.; Hydrolysis of mixed Ni^{2+}-Fe^{3+} and Mg^{2+}-Fe^{3+} solutions and mechanism of formation of layered double hydroxides. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15687-15698.

[63] Qu, J.; Zhang, Q.; Li, X.; He, X.; Song, S. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 185-192.

[64] Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305-311.

[65] Prasanna, S. V.; Kamath, P. V. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6315-6320.

[66] Costantino, U.; Vivani, R.; Bastianini, M.; Costantino, F.; Nocchetti, M. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11587-11596.

[67] Oestreicher, V.; Jobbagy, M.; Regazzoni, A. E. Halide exchange on Mg(II)-AI(III) layered double hydroxides: exploring affinities and electrostatic predictive models. *Langmuir* **2014**, *30*, 8408-8015.

[68] Boclair, J. W.; Braterman, P. S.; Brister, B. D.; Wang, Z. M.; Yarberry, F. Physical and chemical interactions between Mg Al layered double hydroxide and hexacyanoferrate. *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 249-258.

[69] Zhang, J.; Xu, Y.; Liu, J.; Zhou, J.; Xu, Z. P.; Qian, G. $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redox in the interlayer determined by the charge density of ZnCr-layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.* **2013**, *198*, 506-510.

[70] Benito, P.; Labajos, F. M.; Mafra, L.; Rocha, J.; Rives, V. Carboxylate-intercalated layered double hydroxides aged under microwave-hydrothermal treatment. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 18-26.

[71] Xue, X.; Gu, Q.; Pan, G.; Liang, J.; Huang, G.; Sun, G.; Ma, S.; Yang, X. Nanocage structure derived from sulfonated beta-cyclodextrin intercalated layered double hydroxides and selective adsorption for phenol compounds. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1521-1529.

[72] Reinholdt, M. X.; Kirkpatrick, R. J. Experimental investigations of amino acid-layered double hydroxide complexes: glutamate-hydrotalcite. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2567-2576.

[73] Reinholdt, M. X.; Babu, P. K.; Kirkpatrick, R. J. Preferential adsorption of lower-charge glutamate ions on layered double hydroxides: an NMR investigation. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3378-3381.

[74] Nakayama, H.; Hatakeyama, A.; Tsuhako, M. Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg-Al layered double hydroxide. *Int. J. Pharm.* **2010**, *393*, 105-112.

[75] Grégoire, B. *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Université de Lorraine, 2012.

[76] Huang, P.-P.; Cao, C.-Y.; Wei, F.; Sun, Y.-B.; Song, W.-G. MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10412-10417.

[77] Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.* **2008**, *42*, 1343-1368.

[78] Duan, X.; Evans, D. G. *Layered Double Hydroxides*; Springer: Heidelberg, 2006.

[79] Iyi, N; Sasaki, T. Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide). *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42*, 246-251.

[80] Ragavan, A.; Khan, A. I.; O'Hare, D. Isomer selective ion-exchange intercalation of nitrophenolates into the layered double hydroxide $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}xH_2O$. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 602-608.

[81] Wiebe, R.; Gaddy, V. L. The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40° and at pressures to 500 atmospheres. Critical phenomena. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 815-817.

[82] Yamanaka, S.; Sako, T.; Seki, K.; Hattori, M. Anion exchange reactions in layered basic copper salts. *Solid State Ion.* **1992**, *53*, 527-533.

[83] Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kaneko, Y.; Kitamura, K. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2926-2932.

[84] Iyi N.; Sasaki, T. Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 237-245.

[85] Iyi, N.; Yamada, H.; Sasaki, T. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *54*, 132-137.

[86] Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S.; van der Pers, N. M. Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: in situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 870-878.

[87] Stanimirova, T.; Balek, V. Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO_3 prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *94*, 477-481.

[88] Pérez-Ramírez, J.; Abello, S.; van der Pers, N. M. Influence of the divalent cation on the thermal activation and reconstruction of hydrotalcite-like compounds. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3642-3650.

[89] Klemkaite, K.; Prosycevas, I.; Taraskevicius, R.; Khinsky, A.; Kareiva, A. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al),

decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Centr. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 275-282.

[90] Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - characterisation and properties of the obtained materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1439-1446.

[91] Hibino, T.; Ohya, H. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *45*, 123-132.

[92] Hur, T.-B.; Phuoc, T. X.; Chyu, M. K. Synthesis of Mg-Al and Zn-Al-layered double hydroxide nanocrystals using laser ablation in water. *Opt. Lasers Eng.* **2009**, *47*, 695-700.

[93] Yang, Z.; Mo, Z.; Niu, X. Perchlorate uptake from aqueous solutions by calcined Mg-Al layered double hydroxides. *Separ. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 99-109.

[94] Theiss, F. L.; Couperthwaite, S. J.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *417*, 356-368.

[95] Novillo, C.; Guaya, D.; Allen-Perkins Avendaño, A.; Armijos, C.; Cortina, J. L.; Cota, I. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel* **2014**, *138*, 72-79.

[96] Theiss, F. L.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *402*, 114-121.

[97] Huang, P.-P.; Cao, C.-Y.; Wei, F.; Sun, Y.-B.; Song, W.-G. MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10412-10417.

[98] Song, H.; Jiao, F.; Jiang, X.; Yu, J.; Chen, X.; Du, S. Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO3 layered double hydroxide in aqueous solution. *T. Nonferr. Metal. Soc.* **2013**, *23*, 3337-3345.

[99] You, Y.; Vance, G. F.; Zhao, H. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *20*, 13-25.

[100] Seida, Y.; Nakano, Y.; Nakamura, Y. Rapid removal of dilute lead from water by Pyroaurite-like compound. *Water Res.* **2001**, *35*, 2341-2346.

[101] González, M. A.; Pavlovic, I.; Rojas-Delgado, R.; Barriga, C. Removal of Cu^{2+}, Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 605-611.

[102] Roh, Y.; Lee, S. Y.; Elless, M. P.; Foss, J. E. Incorporation of radioactive contaminants into pyroaurite-like phases by electrochemical synthesis. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 266-271.

[103] Sasaki, S.; Aisawa, S.; Hirahara, H.; Sasaki, A.; Nakayama, H.; Narita, E. Synthesis of p-sulfonated calix[4]arene-intercalated layered double hydroxides and their adsorption properties for organic molecules. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 655-659.

[104] Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7040-7066.

[105] Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Neeraja, V.; Rao, K. K.; Figueras, F.; Delmotte, L. Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C-C bond formation. *Green Chem.* **2001**, *3*, 257-260.

[106] Ahmed, N.; Shibata, Y.; Taniguchi, T.; Izumi, Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. *J. Catal.* **2011**, *279*, 123-135.

[107] Fahel, J.; Kim, S.; Durand, P.; André, E.; Carteret, C. Enhanced catalytic oxidation ability of ternary layered double hydroxides for organic pollutants degradation. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8224-8235.

[108] Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H. Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate. *J. Pharm. Sci.* **1992**, *81*, 1139-1140.

[109] Wei, M.; Yuan, Q.; Evans, D. G.; Wang, Z.; Duan, X. Layered solids as a 'molecular container' for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1197-1203.

[110] Barahuie, F.; Hussein, M. Z.; Hussein-Al-Ali, S. H.; Arulselvan, P.; Fakurazi, S.; Zainal, Z. Preparation and controlled-release studies of a protocatechuic acid-magnesium/aluminum-layered double hydroxide nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **2013**, *8*, 1975-1987.

[111] Barahuie, F.; Hussein, M. Z.; Gani, S. A.; Fakurazi, S.; Zainal, Z. Synthesis of protocatechuic acid-zinc/aluminium-layered double hydroxide nanocomposite as an anticancer nanodelivery system. *J. Solid State Chem.* **2015**, *221*, 21-31.

[112] Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Park, J. S. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 4042-4045.

[113] Alcântara, A. C. S.; Aranda, P.; Darder, M.; Ruiz-Hitzky, E. Bionanocomposites based on alginate-zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9495-9504.

[114] Ribeiro, C.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F.; Sierakowski, M.-R. Nanocomposites coated with xyloglucan for drug delivery: In vitro studies. *Int. J. Pharm.* **2009**, *367*, 204-210.

[115] H. M. Rietveld Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151-152.

[116] H. M. Rietveld A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.

[117] Thomas, G. S.; Rajamathi, M.; Kamath, P. V. DIFFaX simulations of polytypism and disorder in hydrotalcite. *Clays Clay Miner.* **2004**, *52*, 693-699.

[118] Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C. J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Miner.*, **1985**, *12*, 34-38.

[119] Kagunya, W.; Baddour-Hadjean, R.; Kooli, F.; Jones, W. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Chem. Phys.*, **1998**, *236*, 225-234.

[120] Bantignies, J. L.; Deabate, S.; Righi, A.; Rols, S.; Hermet, P.; Sauvajol, J. L.; Henn, F. New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and raman Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2193-2201.

[121] Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Amonette, J. E.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 398-409.

[122] Frost, R. L.; Bakon, K. H.; Palmer, S. J. Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite $(Ni,Co)_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3)\cdot 4H_2O$. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 78-83.

[123] Palmer, S. J., Frost, R. L.; Spratt, H. J. Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationic ratios. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1138-1143.

[124] Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Ayoko, G.; Nguyen, T. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO_3^{2-} and $(MoO_4)^{2-}$ anions in the interlayer. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 395-401.

[125] Kloprogge, J. T.; Hickey, L.; Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 967-974.

[126] André, E.; Di Bitetto, A.; Grégoire, B.; Noël, Y.; De La Pierre, M.; Dovesi, R.; Carteret, C. Structural and vibrational properties of anhydrous and hydrated hydrotalcite: a joint theoretical and experimental study (article soumis en **2017** à *J. Phys. Chem. C*).

[127] Lutz, H. D.; Möller, H.; Schmidt, M. Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides $M(OH)_2$ (M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) - IR and Raman spectra, neutron diffraction of $Fe(OH)_2$. *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 121-132.

[128] Das, S.; Hendry, M. J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chem. Geol.* **2011**, *290*, 101-108.

[129] Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) based slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6905-6913.

[130] Hibino, T.; Yamshita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Decarbonation behavior of Mg-Al-Co-3 hydrotalcite-like compounds during heat-treatment. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 427-432.

[131] Prasad, B. E.; Dinamani, M.; Vishnu Kamath, P.; Mehta, S. H. Hexacyanoferrate (III) as an electroactive probe for the investigation of the interlayer basicity of the layered double hydroxide (LDH) of Mg with Al. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *348*, 216-218.

[132] Burneau, A.; Carteret, C. Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3217-3226.

[133] Carteret, C. Mid- and Near-infrared study of hydroxyl groups at a silica surface: H-bond effect. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13300-13308.

[134] Hickey, L.; Kloprogge, J. T.; Frost, R. L. The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4347-4355.

[135] Iyi, N.; Geng, F.; Sasaki, T. Effect of KBr on the FTIR spectra of NO3-LDHs (Layered Double Hydroxides). *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 808-809.

[136] Carteret, C., *Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes*. Université Henri-Poincaré Nancy I, 1999.

[137] Paolo, T. D.; Bourdéron, C.; Sandorfy, C. Model calculations on the influence of mechanical and electrical anharmonicity on infrared intensities: relation to hydrogen bonding. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3161-3166.

[138] Frost, R. L.; Spratt, H. J.; Palmer, S. J. Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios. *Spectrochim. Acta A* **2009**, *72*, 984-988

[139] Burneau, A.; Barres, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir* **1990**, *6*, 1364-1372.

[140] Ishihara, S.; Deguchi, K.; Sato, H.; Takegawa, M.; Nii, E.; Ohki, S.; Hashi, K.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Ariga, K.; et al. Multinuclear solid-state NMR spectroscopy of a paramagnetic layered double hydroxide. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19857-19860.

[141] Yu, G.; Zhou, Y.; Yang, R.; Wang, M.; Shen, L.; Li, Y.; Xue, N.; Guo, X.; Ding, W.; Peng, L. Dehydration and dehydroxylation of layered double hydroxides: new insights from Solid-State NMR and FT-IR studies of deuterated samples. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12325-12334.

[142] Lesage, A. Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of spin I = 1/2 nuclei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6876-6891.

[143] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.

[144] Vyalikh, A.; Massiot, D.; Scheler, U. Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by ^{27}Al solid-state NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *36*, 19-23.

[145] Vyalikh, A.; Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Massiot, D.; Scheler, U. From layered double hydroxides to layered double hydroxide-based nanocomposites-A solid-state NMR study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21308-21313.

[146] Kotecha, M.; Chaudhuri, S.; Grey, C. P.; Frydman, L. Dynamic effects in MAS and MQMAS NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei: calculations and an application to the double perovskite cryolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16701-16712.

[147] Ashbrook, S. E.; Whittle, K. R.; Le Pollès, L.; Farnan, I. Disorder and dynamics in pollucite from ^{133}Cs and ^{27}Al NMR. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 1575-1583.

[148] Thrippleton, M. J.; Cutajar, M.; Wimperis, S. Magic angle spinning (MAS) NMR linewidths in the presence of solid-state dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *452*, 233-238.

[149] Antonijevic, S.; Ashbrook, S. E.; Biedasek, S.; Walton, R. I.; Wimperis, S.; Yang, H. Dynamics on the microsecond timescale in microporous aluminophosphate AlPO-14 as evidenced by ^{27}Al MQMAS and STMAS NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8054-8062.

[150] Mohanambe, L.; Vasudevan, S. Structure of a cyclodextrin functionalized anionic clay: XRD analysis, spectroscopy, and computer simulations. *Langmuir* **2005**, *21*, 10735-10742.

[151] Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Hou, X.; Kim, Y. Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: variable temperature ^{35}Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite). *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 1186-1190.

[152] Hou, X.; Bish, D. L.; Wang, S.-L.; Johnston, C. T.; Kirkpatrick, R. J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 167-179.

[153] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of ClO_4^- layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1195-1200.

[154] Hou, X.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of Cl^--$LiAl_2$-layered double hydroxides: ^{35}Cl NMR observations and molecular dynamics modelling. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2078-2085.

[155] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Moore, D.; Kim, Y. ^{15}N NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcite-like compounds. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 173-180.

[156] Ishihara, S.; Sahoo, P.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Labuta, J.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Watanabe, K.; et al. Dynamic breathing of CO_2 by hydrotalcite. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18040-18043.

[157] Sahoo, P.; Ishihara, S.; Yamada, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Eisaku, N.; Sasai, R.; Labuta, J.; et al. Rapid exchange between atmospheric CO_2 and carbonate anion intercalated within magnesium rich layered double hydroxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18352-18359.

[158] Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Graffin, P.; Tichit, D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *39*, 229-247.

[159] Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 52-62.

[160] Faour, A.; Prévot, V.; Taviot-Gueho, C. Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 487-490.

[161] Sharma, S. K.; Kushwaha, P. K.; Srivastava, V. K.; Bhatt, S. D.; Jasra, R. V. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4856-4865.

[162] López-Salinas, E.; García-Sánchez, M.; Montoya, J. A.; Acosta, D. R.; Abasolo, J. A.; Schifter, I. Structural characterization of synthetic hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}\cdot mH_2O$. *Langmuir* **1997**, *13*, 4748-4753.

[163] Thevenot, F.; Szymanski, R.; Chaumette, P. Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396-402.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'HDLs carbonatés

Sommaire

II.1. Introduction 65
II.2. Synthèse des HDLs carbonatés 66
II.2.1. Coprécipitation à faible sursaturation 67
II.2.2. Echange anionique 67
II.3. Structure et dynamique d'HDLs carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} 68
II.3.1. Analyse structurale et chimique 68
II.3.2. Etude structurale par RMN du solide 70
II.3.2.1. RMN ^{1}H 70
II.3.2.2. RMN ^{27}Al 73
II.3.3. Propriétés vibrationnelles 76
II.3.3.1. Etude des feuillets et coexistence HCO_3^--CO_3^{2-} 76
II.3.3.2. Influence du stockage des échantillons sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} 79
II.3.3.3. Influence de la méthode de synthèse sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} 82
II.3.3.4. Bilan HCO_3^--CO_3^{2-} 83
II.4. Dynamique d'échange avec le CO_2 atmosphérique 84
II.4.1. Cinétique d'échange et investigations mécanistiques 84
II.4.2. Bilan et mécanisme d'échange 89
II.5. Hydratation des matériaux carbonatés 90
II.5.1. Analyse thermogravimétrique 90
II.5.2. Adsorption d'eau 92
II.5.3. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par DRX 93
II.5.4. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par spectroscopie IR 96
II.5.5. Suivi de la déshydratation par RMN 101
II.5.6. Bilan déshydratation-réhydratation et perspectives 102
II.6. Conclusions 106
II.7. Références 106

II.1. Introduction

Au cours des 30 dernières années, de nombreuses études se sont focalisées sur la caractérisation de phases HDL pour divers couples cationiques et anions interfoliaires. La DRX s'est avérée être la méthode de choix pour identifier et étudier la structure des HDLs [1-3]. La spectroscopie vibrationnelle permet quant à elle d'étudier l'espace interfoliaire et la géométrie des anions intercalés, mais également d'obtenir quelques informations structurales. On pense en particulier aux travaux en spectroscopie vibrationnelle de Frost *et al.*, qui se sont focalisés sur l'étude des groupements hydroxyles des feuillets et sur la structuration de l'espace interfoliaire dans le cas d'anions carbonate CO_3^{2-} et sulfate SO_4^{2-} notamment [4-6]. La décomposition détaillée des différentes bandes sur les spectres infrarouge et Raman a notamment conduit à la mise en évidence d'une perte de symétrie des anions carbonate intercalés dans des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III}, mais également des interactions fortes entre les molécules d'eau et les anions intercalés. De nos jours, la RMN s'avère être une méthode de choix pour étudier les HDLs diamagnétiques sur une échelle très locale : l'absence régulière de contact entre cations trivalents a ainsi été révélée sur des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} [7-9], tout comme l'identification de la coordination des cations Al^{3+} [10]. Si les propriétés structurales et dynamiques des anions nitrate NO_3^-, chlorure Cl^- et perchlorate ClO_4^- ont été abondamment étudiées par Kirkpatrick *et al.* qui ont notamment mis en relief des comportements relativement différents en fonction des anions [11-13], peu d'études concernant l'anion carbonate ont été réalisées [14].

Plus récemment, Ishihara *et al.* ont proposé le phénomène de respiration des HDLs carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} [15,16] : il s'agit d'un échange entre les anions carbonate intercalés et le dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique, mis en évidence grâce aux spectroscopies vibrationnelles et RMN après enrichissement préliminaire en ^{13}C des échantillons. Le piégeage du dioxyde de carbone par les HDLs s'avère être une application intéressante [17,18]. L'existence d'un tel échange dans les HDLs pourrait changer nos considérations concernant le cycle du carbone des solides carbonatés [19], et la compréhension du mécanisme d'échange pourrait conduire à la synthèse de nouveaux matériaux dédiés au piégeage du CO_2.

En parallèle, de nombreux travaux concernant l'hydratation des argiles ont été publiés, mais relativement peu concernant les HDLs. La capacité de gonflement des HDLs a notamment permis de moduler l'intercalation d'espèces dans l'espace interfoliaire [20]. L'hydratation des

HDLs, mais également la structuration des molécules d'eau dans l'interfoliaire sont des paramètres importants qui n'ont été que trop peu étudiés. De plus, ces études se contentent très souvent de suivre l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux d'hydratation par DRX, et soulignent en général la variation de la distance interfoliaire *via* le décalage de la réflexion basale (003) [21]. Cependant, le cas de l'anion carbonate est particulier puisque de très faibles variations de la distance interfoliaire ont été reportées par des techniques conventionnelles de déshydratation, à savoir la circulation d'un flux de N_2 sec [21]. Le départ de l'ensemble des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire nécessite un chauffage de l'échantillon : des résultats récents décrivent ainsi une distance interfoliaire plus faible, avec hypothèse d'un greffage des carbonates aux feuillets [22] confirmé par calculs DFT [23,24].

De manière à étudier en détail le phénomène de respiration des HDLs carbonatés et leur processus de déshydratation, nous nous intéresserons dans ce chapitre aux phases HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} contenant des anions carbonate CO_3^{2-} pour différentes densités de charge. Une caractérisation complète du système sera effectuée, aussi bien au niveau des feuillets que des anions intercalés, grâce à une analyse multi-techniques (DRX, spectroscopie vibrationnelle, RMN). L'objectif de la première partie de ce chapitre est de sonder en détail les propriétés structurales et vibrationnelles du matériau, pour permettre ensuite de comprendre en détail sa dynamique vis-à-vis du milieu extérieur *via* échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique. La dernière partie du chapitre sera quant à elle réservée aux effets d'hydratation du matériau : en particulier, les processus de déshydratation et de réhydratation des matériaux seront étudiés, ainsi que la structuration de l'eau et des anions dans l'espace interfoliaire à diverses humidités.

II.2. Synthèse des HDLs carbonatés

Comme nous l'avons vu dans le **chapitre I**, les matériaux ont une très forte affinité pour les anions carbonate, à tel point qu'une pollution au carbonate est difficilement évitable lorsque l'on souhaite synthétiser le matériau avec un autre anion [25]. De plus, la géométrie du carbonate, et les interactions fortes entre cet anion et les feuillets permettent très souvent d'obtenir des matériaux avec peu de défauts d'empilement [26]. Dans ce chapitre, nous synthétisons et étudions des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} avec une densité de charge x = 0,33, 0,25 et 0,20 (soit R = 2, 3 et 4).

II.2.1. Coprécipitation à faible sursaturation

Il s'avère que la coprécipitation à faible sursaturation permet d'obtenir des HDLs carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} avec la densité de charge souhaitée et avec une bonne cristallinité grâce au maintien du pH [27]. Le choix du pH de synthèse dépend des produits de solubilité (Ks) des hydroxydes métalliques : en effet, le pH de synthèse doit être suffisamment élevé pour permettre la précipitation de l'hydroxyde le plus soluble. Dans le cas des phases HDL de type Mg^{II}/Al^{III}, on fixera le pH à une valeur de 11 pour permettre la précipitation totale des hydroxydes de magnésium et d'aluminium. Le détail du protocole (schéma du montage, volumes et concentrations) est présenté en **annexe C**. La synthèse est suivie d'un traitement hydrothermal à 100°C pendant 20h pour améliorer la cristallinité des solides obtenus, qui sont ensuite séchés en conditions ambiantes (air à 25°C) pendant 24h. Lorsque l'on souhaite intercaler du carbonate marqué ^{13}C, ou encore étudier les conditions de stockage des échantillons, la synthèse et le séchage des matériaux sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2).

Dans la suite du manuscrit, les phases HDLs carbonatées préparées par coprécipitation à faible sursaturation à pH = 11 seront décrites de la manière suivante : CO_3@MgAl-x et $^{13}CO_3$@MgAl-x pour les échantillons enrichis en ^{13}C, avec x = 0,33, 0,25 et 0,20.

II.2.2. Echange anionique

Afin d'étudier l'influence des conditions de synthèse sur certaines propriétés structurales des HDLs carbonatés, un second protocole de préparation basé sur l'échange anionique est mis au point. Pour cela, un premier échange du carbonate vers le chlorure est réalisé en dispersant le matériau carbonaté dans une solution mixte HCl/EtOH. L'échantillon est ensuite lavé et séché en conditions ambiantes (air à 25°C) pendant 24h. Après contrôle spectroscopique de la substitution totale du carbonate par le chlorure, un second échange du chlorure vers le carbonate est effectué en dispersant le matériau chloruré dans une solution aqueuse de Na_2CO_3 à pH fixé à des valeurs de 9, 10 ou 11. L'échantillon est de nouveau lavé et séché en conditions ambiantes (air à 25°C) ou sous atmosphère inerte (N_2) si l'on souhaite étudier les conditions de stockage de l'échantillon.

Dans la suite du manuscrit, les phases HDLs carbonatées préparées par double échange anionique $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^- \rightarrow CO_3^{2-}$ seront décrites de la manière suivante : ex-CO_3@MgAl-x avec x = 0,33, 0,25 et 0,20, et le préfixe « -ex » signifie « échange ».

II.3. Structure et dynamique d'HDLs carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III}

A la suite de leur synthèse, les matériaux CO_3@MgAl-x avec x = 0,33, 0,25 et 0,20 sont caractérisés par une multitude de technique avec comme but principal la mise en relief des propriétés principales de ce type d'HDLs, qui serviront de base à la compréhension des processus de respiration et de déshydratation des matériaux.

II.3.1. Analyse structurale et chimique

Le ratio R de cations divalents sur cations trivalents, ainsi que la fraction molaire d'aluminium x, appelée également densité de charge des feuillets, sont déterminés par ICP-AES. Les ratios R et les densités de charge x des différents matériaux s'avèrent être extrêmement proches des valeurs souhaitées (**tableau II-1**), démontrant une nouvelle fois l'efficacité de la méthode de coprécipitation concernant la maîtrise de la densité de charge des feuillets [27].

Tableau II-1 : Valeurs théoriques et expérimentales du ratio R (= $[Mg^{II}]/[Al^{III}]$) et de la densité de charge des feuillets x (= $[Al^{III}]/([Al^{III}] + [Mg^{II}])$) des phases CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Echantillon	Formule théorique	$R_{théo}$	$x_{théo}$	R_{exp}	x_{exp}
CO_3@MgAl-0,33	$Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	2	0,33	2,02	0,33
CO_3@MgAl-0,25	$Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	3	0,25	3,03	0,25
CO_3@MgAl-0,20	$Mg_4Al(OH)_{10}(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	4	0,20	3,98	0,20

Les diffractogrammes X des différents matériaux sont présentés en **figure II-1** et mettent en évidence les réflexions caractéristiques des HDLs. L'indexation des diffractogrammes est réalisée dans un système rhomboédrique (le groupe d'espace des HDLs étant généralement $R\bar{3}m$) en considérant une maille hexagonale triple avec un polytype de type $3R_1$ pour les trois matériaux. Les paramètres de mailles extraits sont regroupés dans le **tableau II-2**. La diminution de la densité de charge des feuillets entraine le décalage des réflexions basales (003) et (006) vers les bas angles, traduisant ainsi l'augmentation de la distance interfoliaire. Cette tendance peut être très simplement attribuée à la diminution des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions [2,28]. La faible valeur de ce paramètre c_o laisse peu de doute quant à l'orientation des anions carbonate : l'axe (C_3) est quasiment perpendiculaire aux feuillets, ce qui signifie que le plan du carbonate est parallèle aux feuillets, comme précédemment montré par RMN [14]. Le paramètre de maille *a*, qui

représente la distance entre deux cations, augmente en diminuant la densité de charge des feuillets. Le faible rayon ionique de l'aluminium ($r(Al^{3+})$ = 54 pm) par rapport à celui du magnésium ($r(Mg^{2+})$ = 72 pm) permet d'expliquer l'augmentation de la distance moyenne entre les cations en diminuant la quantité d'aluminium.

La cristallinité des matériaux est plutôt bonne, même s'il apparait qu'elle baisse lorsqu'on diminue la densité de charge des feuillets, comme l'atteste l'augmentation de la largeur des différentes réflexions. Les réflexions présentes dans la région angulaire moyenne (30-50°) ne sont pas parfaitement résolues et symétriques, ce qui traduit la présence de quelques défauts d'empilement dans les matériaux. Cependant, ces matériaux présentent une bonne cristallinité par rapport à ceux étudiés dans des publications récentes [15,16].

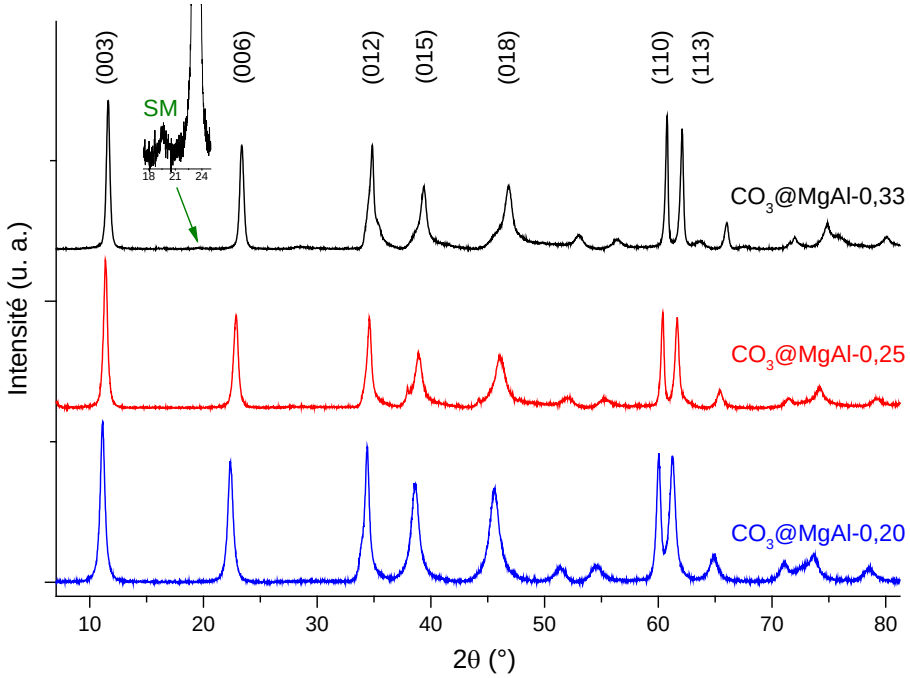


Figure II-1 : Effets de la charge des feuillets sur les diffractogrammes X (Cu Kα_1) des matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20 (SM = supermaille).

Tableau II-2 : Paramètres de maille des phases CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20 ($3R_1$).

Echantillon	*a* (Å)	c_o (Å)	*c* (Å)
CO_3@MgAl-0,33	3,05	7,63	22,89
CO_3@MgAl-0,25	3,07	7,77	23,31
CO_3@MgAl-0,20	3,08	7,96	23,88

Enfin, notons la présence d'une réflexion de très faible intensité vers 19,5° (d = 4,55 Å) dans le cas du matériau CO_3@MgAl-0,33. Pour une densité de charge x = 0,33 (R = 2), l'organisation ordonnée des cations au sein des feuillets entraine l'existence d'une supermaille rhomboédrique (**chapitre I**) de paramètre $a' = a\sqrt{3}$ = 5,28 Å. La valeur obtenue ici (4,55 Å) est légèrement inférieure, mais correspond aux valeurs déjà répertoriées dans la littérature [2]. Cette réflexion peut ainsi être indexée (100) dans la supermaille, et sa faible intensité peut être expliquée par le pouvoir diffusant similaire des cations Mg^{2+} et Al^{3+}, mais également par la présence de quelques défauts ponctuels. Notons que l'existence de cette supermaille peut être également liée à un ordre des anions intercalés [29]. En revanche, aucun ordre n'est mis en évidence par DRX pour les densités de charge inférieures (CO_3@MgAl-0,25 et CO_3@MgAl-0,20).

II.3.2. Etude structurale par RMN du solide

II.3.2.1. RMN ^{1}H

La RMN ^{1}H a été abondamment utilisée pour étudier l'ordre cationique local dans les matériaux de type HDL. Cependant, l'existence d'un réseau de couplages dipolaires homonucléaires forts entre les différents protons présents au sein des matériaux s'avère relativement gênante pour l'exploitation de spectres RMN ^{1}H. En effet, les spectres sont généralement très larges à cause de la diffusion de spin au sein de ce réseau, comme le montre les spectres ^{1}H obtenus en **figure II-2a** à ν_{MAS} = 31,25 kHz. Les spectres enregistrés sont difficilement exploitables puisqu'une décomposition en plusieurs raies fines s'avère compliquée et n'est pas unique. De manière à obtenir des spectres bien mieux résolus, plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles une rotation à très haute fréquence de l'échantillon ($\nu_{MAS} \geq 60$ kHz) ou encore l'utilisation de séquences particulières de découplage homonucléaire [30].

La méthode que nous avons testée est différente puisqu'elle consiste à deutérer partiellement l'échantillon, afin de diluer les protons au sein du matériau, réduisant ainsi les effets de réseau de couplages dipolaires homonucléaires [31]. Pour cela, les échantillons sont simplement dispersés dans une solution d'eau lourde (D_2O) afin d'échanger le plus d'hydrogène par du deutérium. Le détail du protocole de deutération est présenté en **annexe C**. Si le rendement de deutération ne s'avère pas excellent (spectres IR en **annexe D**), on constate qu'il permet en revanche d'augmenter sensiblement la résolution des spectres. En effet, les bandes sont nettement mieux résolues, en particulier pour le matériau CO_3@MgAl-0,20, qui laisse

apparaitre trois composantes distinctes $Mg_3(OH)$, $Mg_2Al(OH)$ et H_2O, en plus du signal enregistré à vide qui est relativement large et provient de la sonde et/ou du rotor, comme l'ont déjà constaté Sideris *et al*. [8].

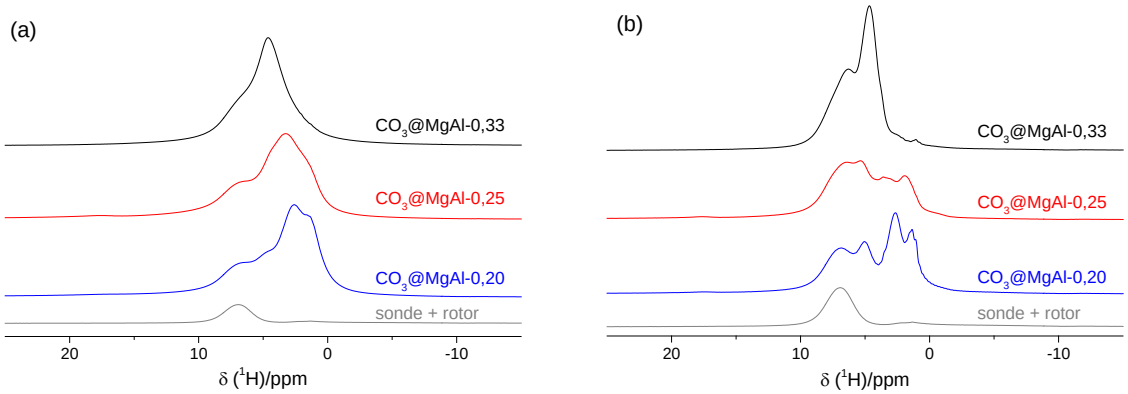


Figure II-2 : Spectres RMN MAS ^{1}H des matériaux CO_3@MgAl-x (a) sortis de synthèse et (b) partiellement deutérés (agrandissement*2) pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Une décomposition des différents spectres peut ainsi être proposée en **figure II-3**. Aucun environnement $MgAl_2(OH)$ n'est observé, ce qui confirme l'absence de contact entre cations trivalents comme précédemment montré dans de nombreux travaux [7-9]. Le détail de la quantification des différents environnements est présenté dans le **tableau II-3** : il apparait clairement que les valeurs expérimentales sont plutôt proches des valeurs théoriques dans le cas d'un modèle ordonné localement, c'est-à-dire sans contact entre cations trivalents. Il semble ainsi que le processus de deutération soit plutôt homogène sur les différents environnements ^{1}H des feuillets, même si un doute subsiste dans le cas d'une charge x = 0,25 puisque l'environnement $Mg_2Al(OH)$ semble plus large et moins intense : une meilleure résolution permettrait probablement de faire apparaitre deux environnements $Mg_2Al(OH)$ [32], et hypothétiquement une quantification légèrement différente. L'estimation reste tout de même plus qu'acceptable ici.

Notons cependant la présence d'une très faible quantité d'environnement $Mg_3(OH)$ pour l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 : le matériau ayant une densité de charge égale à 0,33 (déterminée par ICP-AES), cet environnement $Mg_3(OH)$ pourrait être accompagné d'une faible quantité d'environnement $MgAl_2(OH)$, comme l'avaient précédemment vu Cadars *et al*. [32]. La faible résolution du spectre ne nous permet pas d'identifier ces rares contacts entre

cations trivalents. En revanche, la quantification des molécules d'eau n'est plus significative puisque l'on échange plus facilement l'eau que les hydroxyles des feuillets. Par ailleurs, notons que le signal à vide (*) est identique pour les trois spectres : l'aire relative des bandes est liée au rendement de deutération, qui s'avère légèrement différent entre les trois échantillons. Enfin, les différents environnements sont décalés vers les faibles déplacements chimiques en diminuant la densité de charge des feuillets : ce décalage est causé par l'affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène entre les anions et les groupements hydroxyles des feuillets.

En conclusion, la deutération partielle de l'échantillon s'avère être une solution efficace pour améliorer la résolution des spectres RMN MAS ^{1}H, même si l'information quantitative est perdue lorsque la deutération n'est pas homogène (par exemple les molécules d'eau qui sont échangées aisément par D_2O).

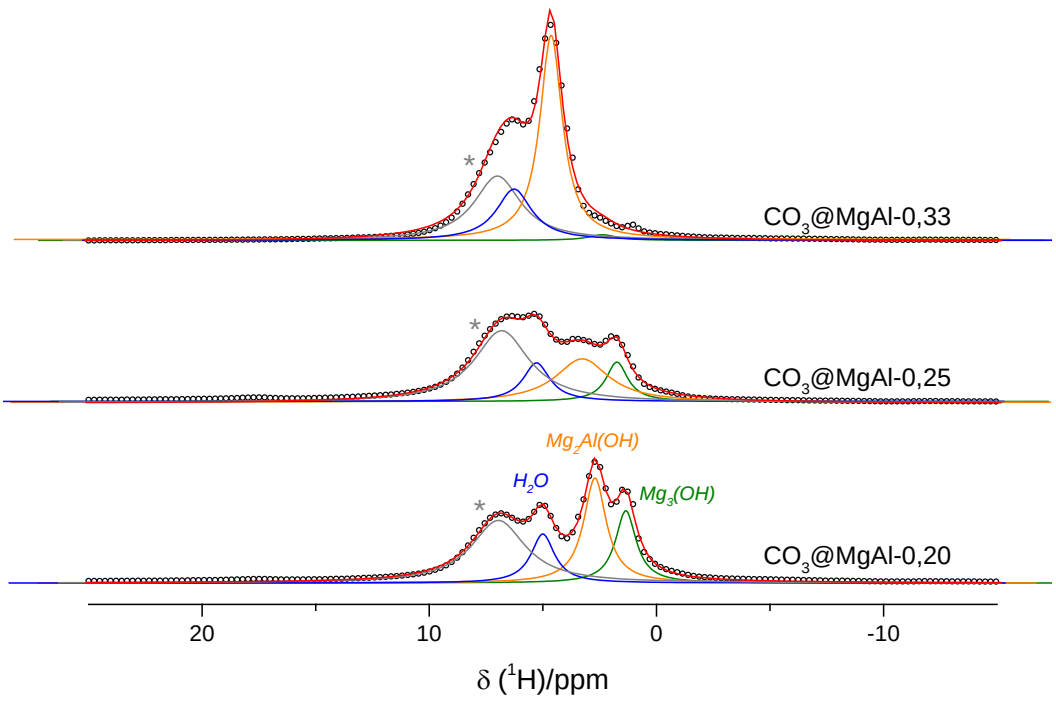


Figure II-3 : Décomposition des spectres RMN MAS ^{1}H des matériaux CO_3@MgAl-x partiellement deutérés pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K). Le spectre expérimental est en ronds noirs, les composantes $Mg_3(OH)$ en vert, $Mg_2Al(OH)$ en orange, H_2O en bleu, le signal de la sonde en gris, l'ajustement global en rouge.

Tableau II-3 : Quantification des environnements $Mg_3(OH)$ et $Mg_2Al(OH)$ à partir des décompositions des spectres RMN MAS ^1H des matériaux CO_3@MgAl-x partiellement deutérés pour x = 0,33, 0,25, 0,20, et comparaison avec un modèle ordonné (sans contact M^{III}-O-M^{III}).

Echantillon	Modèle théorique ordonné		Expérimental	
	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$
CO_3@MgAl-0,33	100	0	97	3
CO_3@MgAl-0,25	75	25	~73	~27
CO_3@MgAl-0,20	60	40	61	39

II.3.2.2. RMN ^{27}Al

Dans un second temps, des spectres RMN MAS ^{27}Al (**figure II-4**) ont été enregistrés sur une large gamme spectrale afin d'observer la transition centrale (CT) ainsi que l'ensemble des bandes de rotation des transitions satellites (STs).

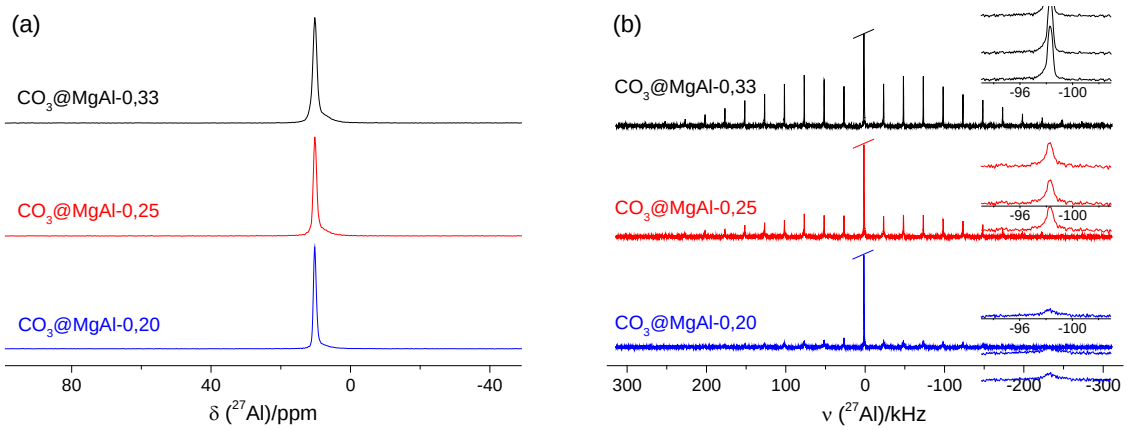


Figure II-4 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (a) zone transition centrale (CT) et (b) transitions satellites (STs) avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

L'étude de la zone correspondant à la transition centrale fournit des informations sur la coordination des cations Al^{3+}. On constate ainsi la présence d'aluminium en coordination octaédrique uniquement (pic vers 10 ppm) puisqu'aucun pic traduisant la présence d'aluminium en coordination tétraédrique n'est détecté vers 80 ppm [10]. Notons tout de même la présence d'un léger épaulement de la transition centrale vers 7,5 ppm. Cet épaulement a déjà été signalé par d'autres groupes de recherche dans le cas d'une densité de charge x = 0,33 [33], et avait été attribué à la présence de quelques défauts d'ordre cationique, c'est-à-dire quelques contacts entre cations trivalents [32]. Cet épaulement étant également

présent pour des densités de charge inférieures (*i.e.* des quantités d'aluminium inférieures), il n'est pas certain qu'il traduise ces défauts puisqu'il est très peu probable d'avoir des contacts entre cations Al^{3+} pour des densités de charge inférieures ou égales à 0,25. Cet épaulement pourrait être causé par de faibles variations des interactions entre les anions carbonate et les hydroxyles des feuillets [8]. Quoi qu'il en soit, l'intensité de cet environnement reste relativement faible, et la transition centrale demeure quasiment inchangée quelle que soit la densité de charge des feuillets.

Les paramètres de couplages quadrupolaires ont été obtenus en ajustant les spectres RMN ^{27}Al sur le logiciel DMFit [34]. Les spectres ainsi ajustés sont présentés en **figure II-5**, et les paramètres de couplages quadrupolaires dans le **tableau II-4**. Les valeurs de C_Q ne présentent pas de variations importantes et ne dépassent pas 1,5 MHz : cela conduirait à un élargissement au second d'ordre d'environ 300 Hz, ce qui est aux alentours de la largeur minimale des pics sur nos spectres RMN MAS ^{27}Al.

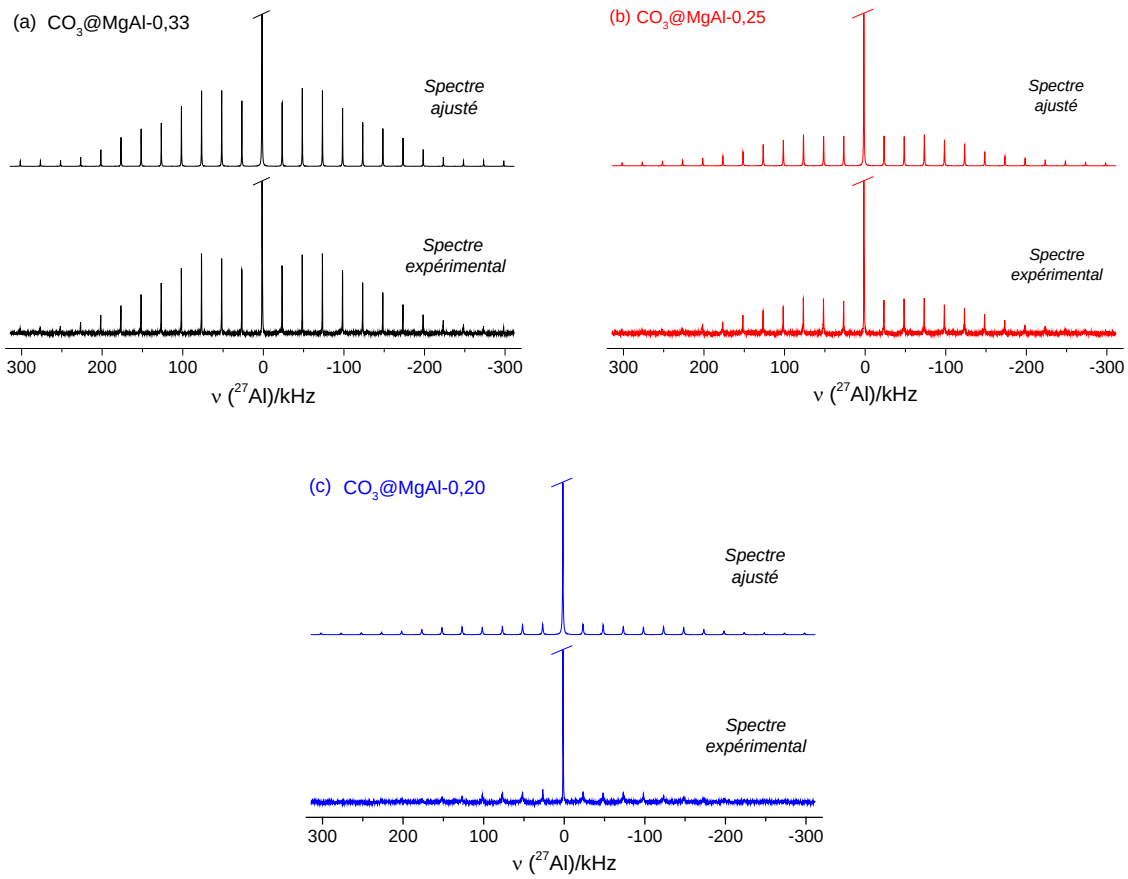


Figure II-5 : Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux et ajustés sur DMFit des matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Tableau II-4 : Paramètres de couplages quadrupolaires (extraits avec DMFit) des matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (T_{sonde} = 298 K, soit $T_{éch}$ = 311 K).

Echantillon	C_Q (MHz)	η_Q
CO_3@MgAl-0,33	1,27	0,21
CO_3@MgAl-0,25	1,28	0,49
CO_3@MgAl-0,20	1,48	0,73

Sideris *et al*. ont reporté les paramètres C_Q = 1,55 MHz et η_Q = 0 à partir d'un ajustement unique pour l'ensemble des matériaux, sans même préciser la nature de l'anion interfoliaire ou la densité de charge des feuillets (probablement sur NO_3@MgAl-0,33) [8]. Il apparait clairement que leur ajustement ne semble pas être compatible avec le spectre expérimental de la phase HDL carbonatée. La valeur du paramètre C_Q reste cependant proche de nos valeurs, la principale différence réside en revanche au niveau du paramètre d'asymétrie qui n'est pas nul dans notre cas. En effet, le matériau CO_3@MgAl-0,33 présente un paramètre d'asymétrie de 0,21, compatible avec le fait que la symétrie de l'aluminium ne soit pas parfaitement D_{3d} : en prenant en compte l'ordre cationique, il a été récemment démontré que le meilleur affinement de structure est obtenu avec un groupe d'espace C2/m : on a ainsi deux distances Al-O différentes, et deux angles O-Al-O différents de 90° [35]. Enfin, l'augmentation du paramètre d'asymétrie avec la charge des feuillets peut être attribuée à la perte de symétrie de l'aluminium aux faibles densités de charge.

Un zoom sur une bande de rotation des transitions satellites est donné pour chaque spectre sur la **figure II-4**. Il apparait très clairement que la diminution de la charge des feuillets s'accompagne d'un très fort élargissement de ces bandes de rotation des transitions satellites, sans modification majeure de la transition centrale. Nous avons d'ores et déjà montré qu'une baisse de la densité de charge des feuillets entraine une distribution d'environnements autour de l'aluminium (voir **chapitre I**, ordre cationique). Cette distribution pourrait expliquer l'élargissement des résonnances ^{27}Al, mais elle devrait affecter les transitions satellites et la transition centrale. Cette forte différence de comportement entre la transition centrale et les transitions satellites ne semble ainsi pas être due à la distribution d'environnements autour de l'aluminium. Par ailleurs, la variation de l'interaction quadrupolaire ne peut pas expliquer cette variation puisqu'elle n'affecterait que l'enveloppe du spectre et non pas la largeur des bandes de rotation dans l'approximation du 1er ordre, au même titre que le quadrupolaire au 2nd ordre qui affecterait la transition centrale. L'angle magique n'ayant pas montré de déviation au cours des expériences, cet élargissement important des bandes de rotation des

transitions satellites pourrait être de nature homogène et lié à des phénomènes de dynamique [36]. Cet élargissement des transitions satellites sera étudié bien plus en détail dans le **chapitre III** où une étude sera réalisée avec d'autres anions intercalés en particulier.

II.3.3. Propriétés vibrationnelles

II.3.3.1. Etude des feuillets et coexistence HCO_3^--CO_3^{2-}

La **figure II-6** présente les spectres Raman des matériaux CO_3@MgAl-x dans la région entre 100 et 1750 cm^{-1} qui regroupe des vibrations associées aux feuillets et aux anions interfoliaires. En dessous de 350 cm^{-1}, on identifie des bandes associées aux modes de translation du réseau anionique et des cations seuls. En particulier, la bande intense vers 150 cm^{-1} correspond au mode de translation des anions en forte interaction avec les feuillets et les molécules d'eau. Les bandes intenses vers 480 et 550 cm^{-1} sont attribuées aux modes de translation des hydroxyles des feuillets $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$ respectivement [37]. Le **tableau II-5** regroupe les nombres d'onde de vibrations de ces deux bandes pour les trois matériaux. En diminuant la densité de charge des feuillets, ces modes sont décalés vers les bas nombres d'onde, et le rapport d'aire des bandes $E_u(T)/A_{1g}(T)$ augmente puisque le mode $E_u(T)$ à 480 cm^{-1} implique majoritairement des cations divalents Mg^{2+} [27,37]. Les spectres infrarouge sont quant à eux présentés en **figure II-7**, et font apparaître les modes correspondant aux mouvements de translation et de libration des hydroxyles des feuillets dans la région allant de 400 à 1000 cm^{-1} notamment.

Intéressons nous plus particulièrement aux modes propres correspondant aux anions intercalés sur les spectres Raman et infrarouge (**figures II-6 et II-7** respectivement). Le groupe de symétrie d'un anion carbonate CO_3^{2-} non perturbé étant D_{3h}, les modes de vibrations infrarouge (IR) et Raman sont les suivants :

- l'élongation symétrique CO_3 (ν_1 ou $\nu_{s,CO3}$) active en Raman vers 1060 cm^{-1}.
- la déformation hors plan (ν_2 ou γ_{CO3}) active en IR vers 880 cm^{-1}.
- l'élongation antisymétrique CO_3 (ν_3 ou $\nu_{a,CO3}$) active en IR et Raman vers 1400 cm^{-1}.
- la déformation dans le plan (ν_4 ou δ_{CO3}) active en IR et Raman vers 1400 cm^{-1}.

On constate en revanche une rupture notable des règles de sélections : en effet, le mode ν_1 normalement interdit en IR apparait sur les spectres IR, et le mode ν_3 se retrouve séparé en deux bandes distinctes sur les spectres IR et Raman pour les trois échantillons [5]. Ces observations pour l'anion carbonate intercalé sont identiques à celles faites sur des carbonates

en solution aqueuse [38-41]. La distorsion de la symétrie D_{3h} du carbonate en solution a été attribuée à une hydratation asymétrique de l'anion de telle sorte que le mode d'élongation antisymétrique (ν_3) est séparé en deux composantes sur les spectres IR et Raman [40].

Sur les spectres vibrationnels de CO_3@MgAl-0,25, et surtout de CO_3@MgAl-0,20, des bandes supplémentaires sont observées et attribuées à des anions hydrogénocarbonate (**figures II-6** et **II-7**, **tableau II-6**). Il apparait ainsi clairement que les anions carbonate et hydrogénocarbonate coexistent dans l'espace interfoliaire, et que la quantité d'hydrogénocarbonate augmente en réduisant la densité de charge des feuillets. Les données IR et Raman de ces anions en solution sont présentées dans le **tableau II-6**. On peut alors constater que les fréquences de vibrations des anions intercalés sont relativement proches de celles des anions en solution, traduisant ainsi une perturbation identique de ces espèces.

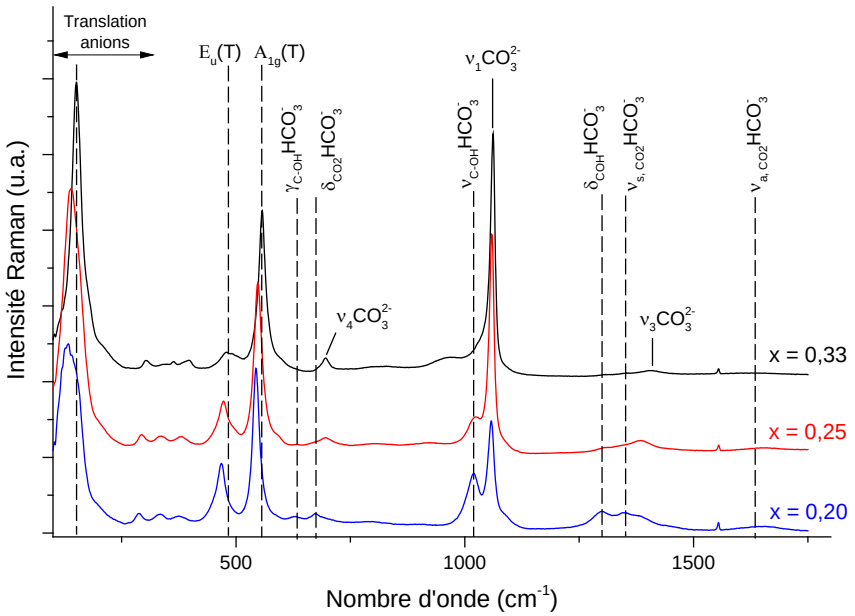


Figure II-6 : Spectres Raman dans la région 100-1750 cm^{-1} des matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Tableau II-5 : Nombres d'onde (en cm^{-1}) des modes de translation Raman des hydroxyles des feuillets dans les matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

	CO_3@MgAl-0,33	CO_3@MgAl-0,25	CO_3@MgAl-0,20
E_u(T)	481	473	467
A_{1g}(T)	557	548	543

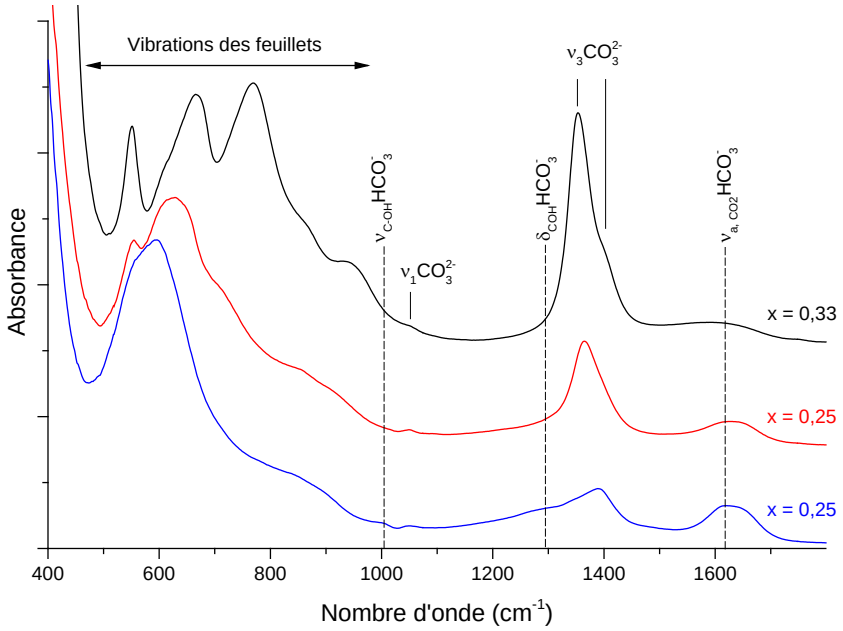


Figure II-7 : Spectres IR (ATR) dans la région 400-1800 cm^{-1} des matériaux CO_3@MgAl-x pour (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) = 0,20.

Tableau II-6 : Modes de vibrations IR et Raman des anions dans les matériaux CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20 et des références anioniques en solution (en cm^{-1}) [41].

CO_3^{2-}								
	Solution aqueuse		**CO_3@MgAl-0,33**		**CO_3@MgAl-0,25**		**CO_3@MgAl-0,20**	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
ν_4 (δ_{CO3})	686	684		696		696		696
ν_2 (γ_{CO3})	885	885	867					
ν_1 ($\nu_{s,CO3}$)		1066	1060	1062	1050	1059	1050	1058
ν_3 ($\nu_{a,CO3}$)	1378	1385	1353	1349	1362	~1340	~1350	~1340
ν_3 ($\nu_{a,CO3}$)	1428	1435	1395	1405	1400	1385	1390	1385

HCO_3^-								
	Solution aqueuse		**CO_3@MgAl-0,33**		**CO_3@MgAl-0,25**		**CO_3@MgAl-0,20**	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
γ_{CO-H}		630				633		628
δ_{HOC}		640.5						
δ_{CO2}	675	673				670		673
γ_{CO3}	843	842						
ν_{C-OH}	1014	1016		1025	(1016)	1021	1005	1018
δ_{COH}	1320	1312		1308	1305	1304	1295	1298
ν_{sCO2}	1364	1364				1339	1345	1346
ν_{aCO2}	1634	1628				(1620)	1620	1615

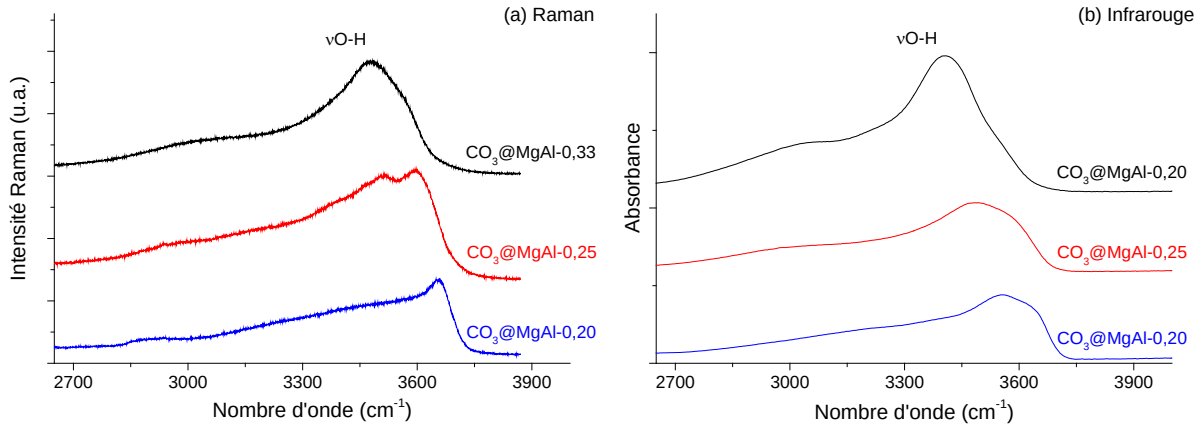


Figure II-8 : Modes d'élongation O-H pour CO_3@MgAl-x (a) Raman et (b) IR (ATR).

Enfin, la **figure II-8** présente la zone des modes d'élongation O-H des différents matériaux en spectroscopies infrarouge et Raman. Ces motifs, qui regroupent les modes d'élongation des groupements hydroxyles des feuillets et de l'eau interfoliaire, sont relativement larges à cause du fort réseau de liaisons hydrogène établi entre les anions, l'eau et les hydroxyles des feuillets. La spectroscopie Raman étant moins sensible à l'eau, les motifs sont moins larges et les différentes composantes sont mieux définies. On constate que les bandes d'élongation O-H se déplacent vers les hautes fréquences en diminuant la charge des feuillets puisque les interactions entre les feuillets, les anions et l'eau deviennent plus faibles. Notons également la présence d'une composante assez large vers 3050 cm^{-1}, attribuée aux groupements hydroxyles d'une eau en forte interaction avec les anions carbonate.

II.3.3.2. Influence du stockage des échantillons sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-}

Les HDLs ayant la capacité de « respirer » du dioxyde de carbone, nous nous sommes interrogés sur une éventuelle influence des conditions de stockage des échantillons sur les quantités de carbonate et d'hydrogénocarbonate. Pour cela, les synthèses et le séchage des échantillons sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2). A un temps t = 0, les échantillons sont mis au contact de l'air (humidité relative HR ~ 30 %, quantité de CO_2 ~ 500 ppm), et leur évolution est suivie par spectroscopie vibrationnelle. Les modes liés aux feuillets cationiques ne subissent aucun changement, mais des modifications sont observées au niveau des bandes propres aux anions. La **figure II-9** présente ainsi un zoom des spectres Raman dans la région 940 - 1160 cm^{-1} pour les matériaux CO_3@MgAl-x à différents temps après contact avec l'air (les spectres complets sur la gamme 100 - 1200 cm^{-1} sont joints en **annexe D**). Si aucun changement n'est détecté pour l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 même après 8 semaines de contact avec l'air, des modifications sont observées pour l'échantillon CO_3@MgAl-0,25 avec

apparition d'une bande vers ~ 1020 cm^{-1} attribuée à l'anion hydrogénocarbonate. Cette bande s'intensifie pendant les 30 premières minutes, à la suite desquelles plus aucune variation n'est observée. La même tendance est observée pour l'échantillon CO_3@MgAl-0,20, mais notons qu'une faible quantité d'hydrogénocarbonate est déjà présente à t = 0. Des observations identiques ont été obtenues par spectroscopie infrarouge (**annexe D**).

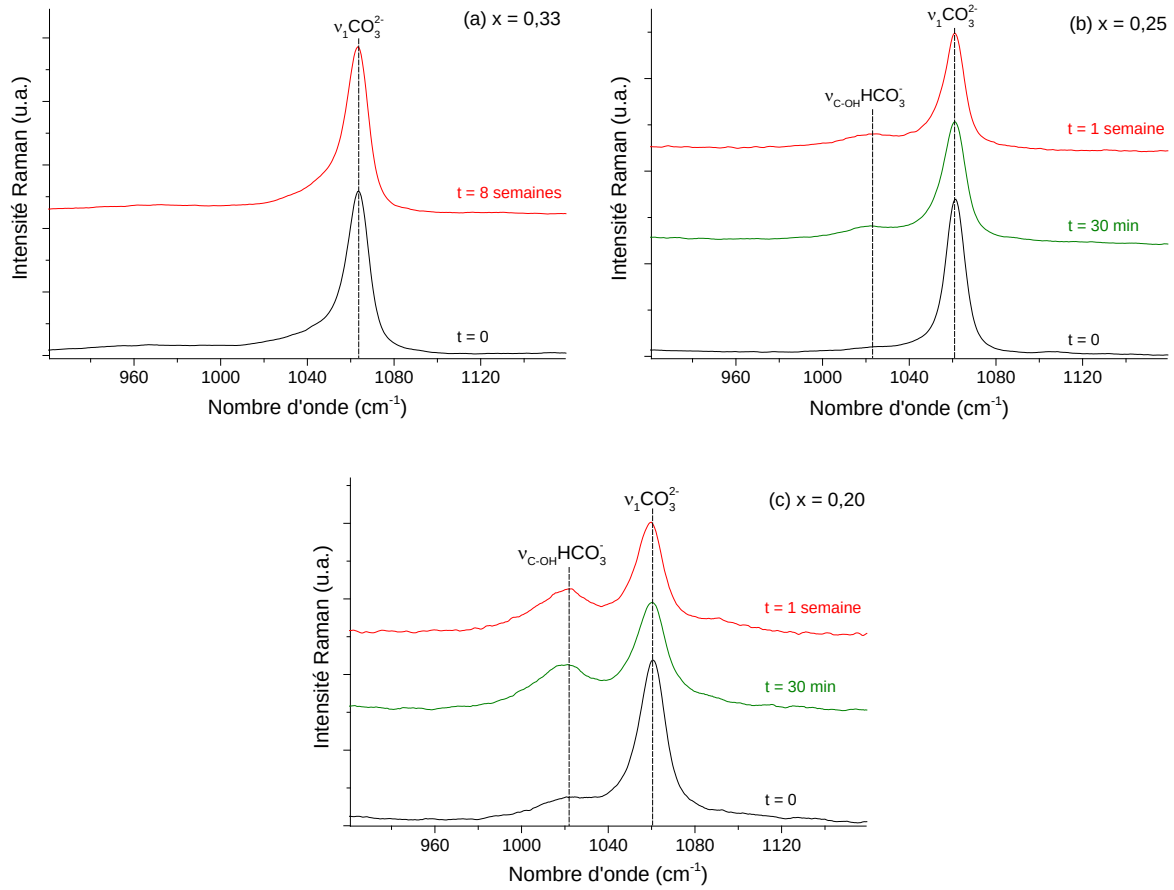


Figure II-9 : Contact avec l'air (humidité relative HR ~ 30 %, quantité de CO_2 ~ 500 ppm) suivi par spectroscopie Raman (région HCO_3^-/CO_3^{2-}) pour (a) CO_3@MgAl-0,33, (b) CO_3@MgAl-0,25 et (c) CO_3@MgAl-0,20.

Il est donc évident que le contact avec l'air entraîne l'augmentation du rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} durant les trente premières minutes, et qu'un équilibre semble être atteint ensuite. Une quantification des anions carbonate et hydrogénocarbonate peut alors être obtenue en s'assurant d'avoir atteint l'équilibre HCO_3^-/CO_3^{2-}. Les matériaux ont donc été mis au contact de l'air pendant plus d'une semaine, et une estimation des quantités d'anions carbonate et hydrogénocarbonate a été obtenue en mesurant les rapports atomiques [C]/[Al] par analyse élémentaire. En considérant la coexistence de ces deux anions, la formule chimique d'une phase HDL peut être écrite de la manière suivante :

$Mg^{II}_{R}Al^{III}(OH)_{2(1+R)}(CO_3^{2-})_{y/2}(HCO_3^-)_{1-y}$, d'où $\frac{[C]}{[Al]} = 1 - \frac{y}{2}$.

Dans un second temps, une seconde estimation a été obtenue par spectroscopie Raman en mesurant les aires des composantes HCO_3^- et CO_3^{2-} et en considérant le rapport d'aire $CO_3^{2-}/HCO_3^- = 1,5$ déterminé en solution aqueuse pour des espèces à la même concentration [40,41]. Le **tableau II-7** regroupe les résultats de la quantification des anions, et la décomposition des spectres Raman est présentée en **figure II-10**.

Tableau II-7 : Quantification des anions carbonate et hydrogénocarbonate intercalés pour chaque matériau CO_3@MgAl-x par analyse élémentaire et spectroscopie Raman.

Echantillon	Analyse élémentaire						Raman	
	C/M théo.†	C/M exp.	C/Al théo.†	C/Al exp.	CO_3^{2-} (%)	HCO_3^- (%)	CO_3^{2-} (%)	HCO_3^- (%)
CO_3@MgAl-0,33	0,17	0,17	0,50	0,50	**100**	**0**	**~100**	**< 5**
CO_3@MgAl-0,25	0,13	0,16	0,50	0,60	**80**	**20**	**75**	**25**
CO_3@MgAl-0,20	0,10	0,16	0,50	0,85	**30**	**70**	**35**	**65**

† Déterminé en supposant la présence de carbonate uniquement dans l'espace interfoliaire.

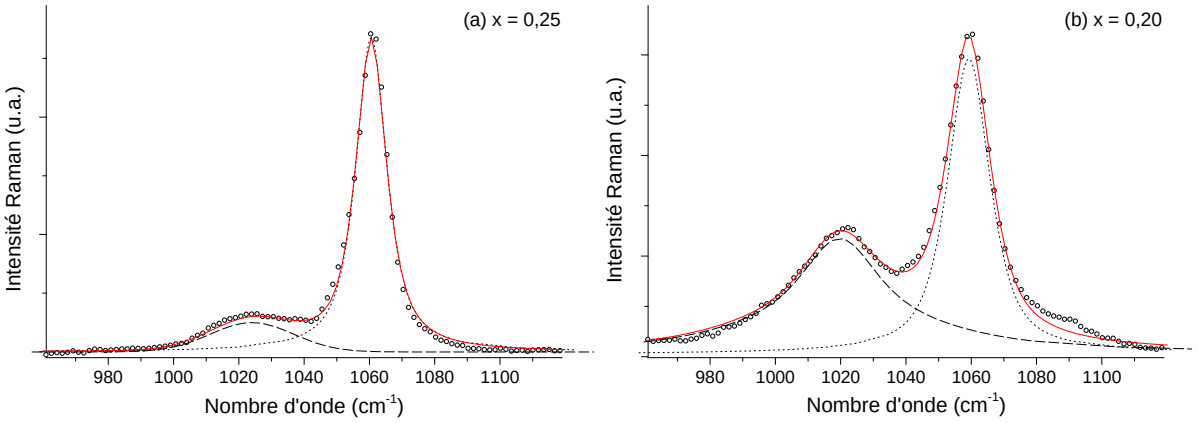


Figure II-10 : Décomposition des spectres Raman (région HCO_3^-/CO_3^{2-}) pour (a) CO_3@MgAl-0,25 et (b) CO_3@MgAl-0,20 après une semaine à l'air. Le spectre expérimental est en ronds, la composante CO_3^{2-} en points, HCO_3^- en tirets, et l'ajustement global en rouge.

On constate ainsi que l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 contient quasiment exclusivement du carbonate (~ 0 % HCO_3^-), alors que la quantité d'hydrogénocarbonate augmente pour CO_3@MgAl-0,25 (~ 25 % HCO_3^-), et devient même majoritaire dans le cas de CO_3@MgAl-0,20 (~ 65 % HCO_3^-).

II.3.3.3. Influence de la méthode de synthèse sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-}

L'étape suivante consiste à étudier l'influence de la méthode de synthèse, et plus particulièrement du pH de la solution de carbonate de sodium. Nous avons vu que la synthèse par coprécipitation d'un matériau de type CO_3@MgAl-x nécessite un pH de 11. La valeur du pKa du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} étant d'environ 10,3, le carbonate est l'espèce majoritaire à ce pH. Afin d'étudier l'influence du pH de synthèse sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} en s'acquittant le plus possible de modifications des feuillets cationiques, les échantillons sont préparés par double échange anionique $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^- \rightarrow CO_3^{2-}$ à pH = 9, 10 ou 11 pour favoriser une espèce anionique ou l'autre en solution. Les quantités métalliques mesurées par ICP-AES, les diffractogrammes X et les spectres infrarouge sont joints en **annexe D** et attestent du maintien de la structure cristalline après double échange anionique aux différents pH. Les spectres Raman étant difficilement exploitables à cause de phénomènes de fluorescence, les investigations ont été réalisées par spectroscopie infrarouge pour les matériaux ex-CO_3@MgAl-x. La **figure II-11** présente ainsi les spectres infrarouge acquis avant contact avec l'air (t = 0) et après une semaine de contact avec l'air (t = 1 semaine) dans le cas du matériau ex-CO_3@MgAl-0,20.

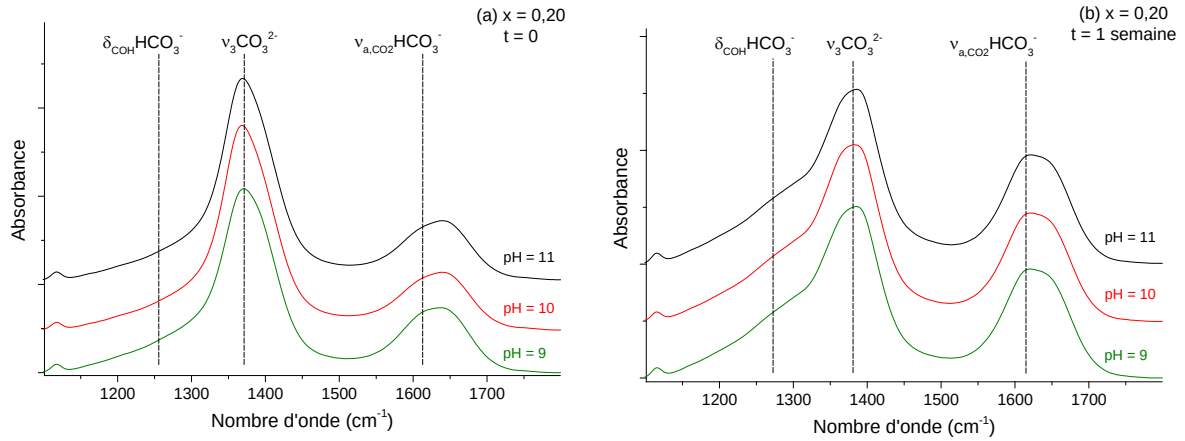


Figure II-11 : Influence du pH d'échange sur les spectres IR (ATR) de l'échantillon ex-CO_3@MgAl-0,20 à (a) t = 0 et (b) après une semaine de contact avec l'air.

Le pH choisi durant l'échange $Cl^- \rightarrow CO_3^{2-}$ a une faible influence sur le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} avant contact avec l'air. En effet, la quantité d'hydrogénocarbonate est légèrement supérieure pour un échange effectué à pH = 9, mais on ne détecte pas de variation notable entre les échantillons obtenus par échange à pH = 10 et pH = 11. Après contact avec l'air, la quantité d'hydrogénocarbonate augmente et un équilibre HCO_3^-/CO_3^{2-} identique est atteint quel que soit le pH d'échange. Des tendances similaires sont observées dans le cas des densités de

charge supérieures, et les spectres infrarouge après une semaine de contact avec l'air sont présentés en **figure II-12**. Le pH de la solution de carbonate de sodium ne semble donc pas avoir d'influence majeure sur les quantités relatives de carbonate et d'hydrogénocarbonate, ce qui indique clairement que l'anion préférentiellement intercalé durant la synthèse du matériau est le carbonate.

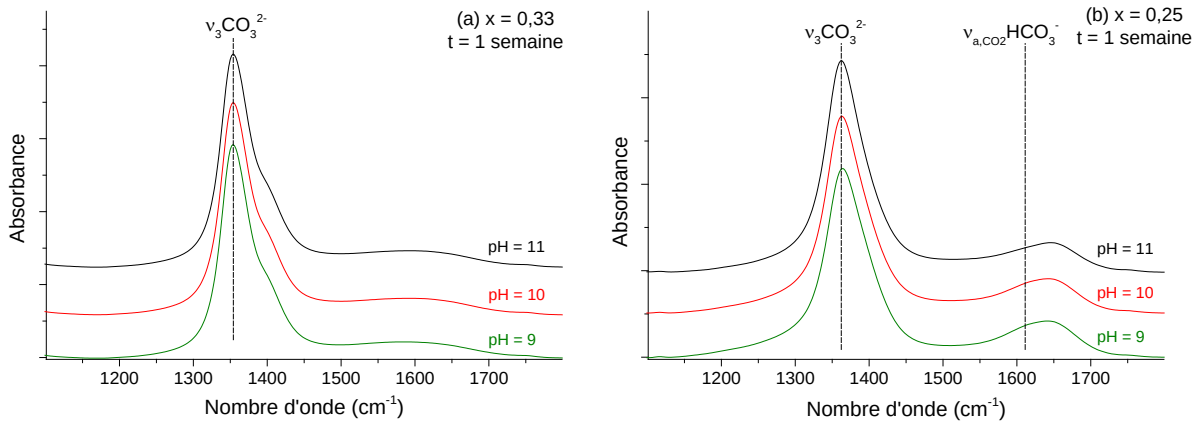


Figure II-12 : Influence du pH d'échange sur les spectres IR (ATR) des échantillons (a) ex-CO_3@MgAl-0,33 et (b) ex-CO_3@MgAl-0,25 après une semaine de contact avec l'air.

II.3.3.4. Bilan HCO_3^--CO_3^{2-}

Ces différentes observations montrent clairement que le carbonate est l'anion le plus favorablement intercalé durant la préparation du matériau quel que soit le pH de synthèse, mais que l'hydrogénocarbonate peut être co-intercalé avec le carbonate. Après mise à l'air, le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} augmente et un équilibre est atteint après environ 30 minutes. On peut également souligner l'influence de la densité de charge des feuillets sur la quantité d'hydrogénocarbonate (~ 0 % pour x = 0,33, ~ 25 % pour x = 0,25, et ~ 65 % pour x = 0,20). Ce résultat s'avère intéressant puisqu'il semble que les anions monovalents soient plus favorables aux faibles densités de charge après mise à l'air. Par ailleurs, l'évolution du rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} avec la densité de charge des feuillets peut être utilisée pour évaluer le pH du domaine interfoliaire : en effet, l'augmentation de la quantité d'hydrogénocarbonate aux faibles densités de charge entraine une légère baisse du pH de l'interfoliaire.

Ishihara *et al.* ont étudié l'échange avec le CO_2 atmosphérique en ne considérant que la présence d'anions carbonate, constituant ainsi un modèle relativement simplifié pour l'étude du processus d'échange [15,16]. Nous allons donc l'étudier de manière plus détaillée, en prenant en compte le rôle de l'hydrogénocarbonate, dans le but d'établir un mécanisme d'échange complet.

II.4. Dynamique d'échange avec le CO_2 atmosphérique

II.4.1. Cinétique d'échange et investigations mécanistiques

Dans cette partie, les matériaux sont enrichis en ^{13}C durant leur synthèse par coprécipitation et sont conservés sous atmosphère inerte avant leur étude. L'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique est étudié par spectroscopie infrarouge pour les échantillons $^{13}CO_3$@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20, en suivant le décalage des modes d'élongation antisymétrique du carbonate (ν_3 CO_3^{2-}) et de l'hydrogénocarbonate ($\nu_{a,CO2}$ HCO_3^-) causé par la conversion $^{13}C \rightarrow {}^{12}C$. En effet, ces modes actifs en spectroscopie infrarouge sont sensibles à l'isotope du carbone, comme le montre la **figure II-13** qui présente les spectres infrarouge des solutions références de carbonate et d'hydrogénocarbonate ^{12}C et ^{13}C. Au contraire, les modes les plus intenses en spectroscopie Raman ($\nu_1CO_3^{2-}$ et $\nu_{C\text{-}OH}HCO_3^-$) ne sont pas sensibles à l'isotope du carbone puisque ce sont des modes d'élongation symétrique n'impliquant aucun mouvement des atomes de carbone (**annexe D**).

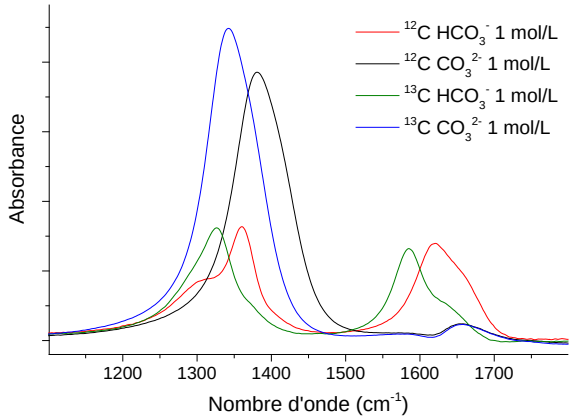


Figure II-13 : Spectres IR (ATR) de solutions de Na_2CO_3 et $NaHCO_3$ ^{12}C et ^{13}C à 1 mol/L.

Une collecte régulière de spectres après mise à l'air des échantillons solides permettra ainsi de suivre la cinétique d'échange avec le dioxyde de carbone. Les données seront traitées en utilisant une approche BPSS (« Bayesian Positive Source Separation ») : cette approche statistique permet de résoudre une série de spectres en utilisant l'inférence bayésienne, et ainsi d'évaluer la concentration des différentes espèces présentes [42,43]. En particulier, on pourra obtenir une estimation de la décroissance de la quantité d'espèces marquées ^{13}C au cours du temps. La **figure II-14** réunit ainsi les spectres infrarouge enregistrés après mise à l'air pour les échantillons $^{13}CO_3$@MgAl-x, ainsi que l'évolution de la quantité d'espèces marquées ^{13}C dans le temps. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, on constate l'augmentation de la quantité d'hydrogénocarbonate durant les premières minutes. En parallèle, la totale

conversion $^{13}C \rightarrow {}^{12}C$ pour les anions carbonate et hydrogénocarbonate confirme l'existence d'un phénomène d'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique. Comme précédemment montré par Sahoo *et al.*, on observe une forte dépendance des cinétiques à la densité de charge des feuillets [16]. En effet, l'échange est extrêmement lent dans le cas de l'échantillon $^{13}CO_3$@MgAl-0,33, alors qu'il est accéléré en diminuant la densité de charge des feuillets. On a ainsi conversion totale des espèces ^{13}C en espèces ^{12}C après moins de 2 heures dans le cas de $^{13}CO_3$@MgAl-0,20, environ 10 heures dans le cas de $^{13}CO_3$@MgAl-0,25, et plus de 3 mois dans le cas de $^{13}CO_3$@MgAl-0,33. Une analyse plus détaillée des données met en relief une diminution de la bande d'élongation antisymétrique du carbonate ($\nu_3CO_3^{2-}$) ^{13}C, corrélée à une augmentation de celle de l'hydrogénocarbonate ($\nu_{a,CO2}HCO_3^-$) ^{13}C durant les 30 premières minutes. Ce résultat fournit ainsi des informations sur le mécanisme d'échange, puisque la première étape semble être la protonation du carbonate ^{13}C pour générer de l'hydrogénocarbonate ^{13}C. Le proton provient probablement des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire : Sahoo *et al.* ont mis en évidence un équilibre impliquant l'eau et les anions carbonate intercalés par RMN MAS ^{17}O [16].

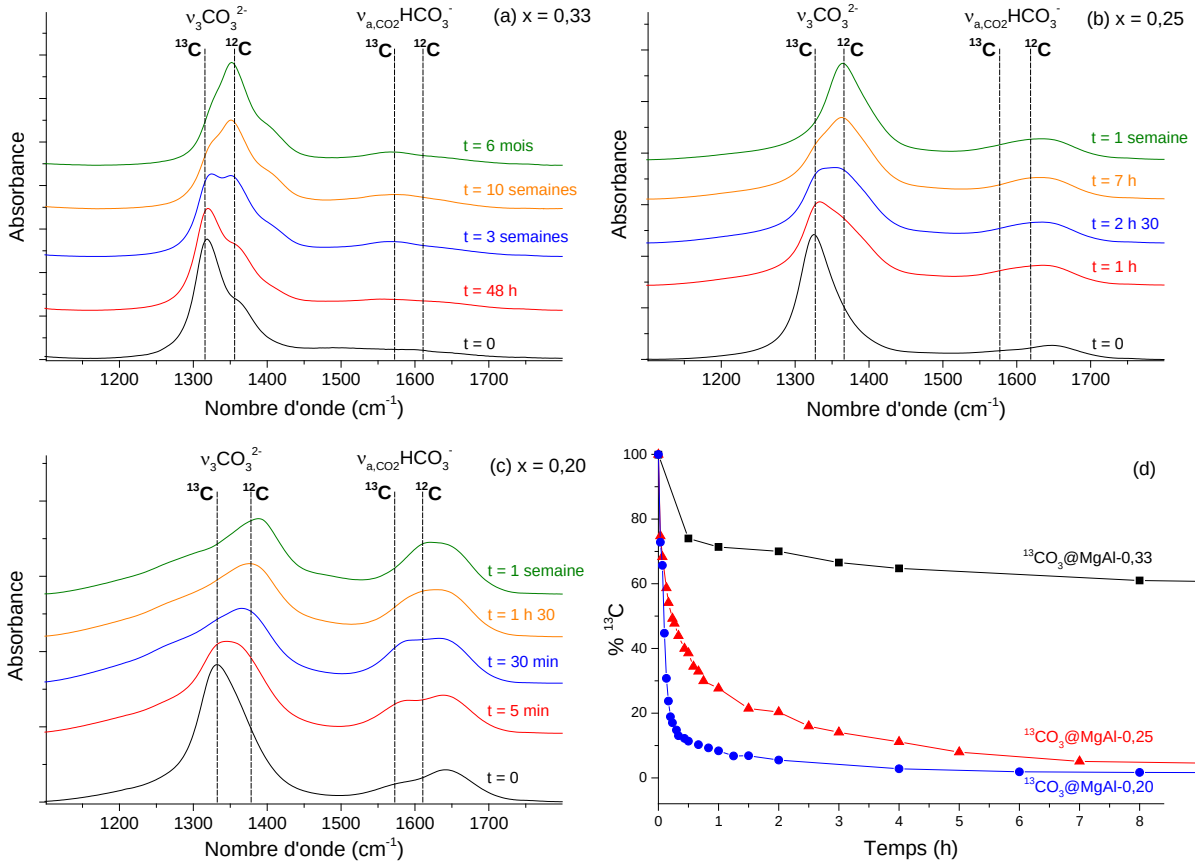


Figure II-14 : Echange avec le CO_2 atmosphérique (~ 500 ppm) suivi par spectroscopie IR (ATR) pour (a) CO_3@MgAl-0,33, (b) CO_3@MgAl-0,25, (c) CO_3@MgAl-0,20 et (d) décroissance de la quantité de ^{13}C dans le temps.

L'enrichissement des échantillons en ^{13}C permet également leur étude par RMN. De manière à pouvoir identifier les anions carbonate et hydrogénocarbonate, les échantillons sont laissés environ 15 minutes à l'air pour s'assurer de la croissance de la quantité d'hydrogénocarbonate. Les spectres RMN CP-MAS ^{13}C enregistrés à haute fréquence de rotation (ν_{MAS} = 12,5 kHz) pour les échantillons $^{13}CO_3$@MgAl-x sont présentés en **figure II-15**. Dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, on constate la présence d'un pic vers 171 ppm qui est attribué aux anions carbonate. Un léger épaulement apparait cependant vers 170,5 ppm et indique la présence de deux types de carbonates dans l'espace interfoliaire. Pour une densité de charge x = 0,25, le pic attribué au carbonate est légèrement décalé vers 170,3 ppm, et on constate l'apparition d'un second pic plus large vers 167 ppm. Enfin, dans le cas d'une densité de charge x = 0,20, l'environnement carbonate est de nouveau légèrement décalé vers 170 ppm, et le second pic vers 167 ppm est cette fois-ci majoritaire. On peut ainsi émettre l'hypothèse que ce second environnement correspond aux anions hydrogénocarbonate.

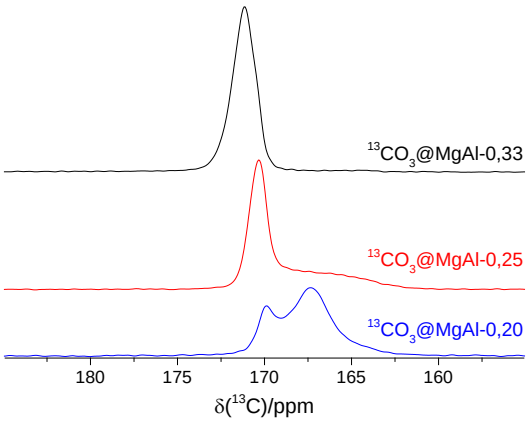


Figure II-15 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C à ν_{MAS} = 12,5 kHz pour (a) $^{13}CO_3$@MgAl-0,33, (b) $^{13}CO_3$@MgAl-0,25 et (c) $^{13}CO_3$@MgAl-0,20 (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Des spectres enregistrés à basse fréquence de rotation (ν_{MAS} = 2 kHz) pour les trois échantillons $^{13}CO_3$@MgAl-x, ainsi que pour les solides cristallins de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium sont présentés en **figure II-16**. Ces deux références solides présentent des spectres de bandes relativement différents. On constate qu'il est possible de parfaitement reproduire les spectres ^{13}C des HDLs carbonatés à partir des spectres du carbonate et de l'hydrogénocarbonate de sodium, ce qui semble une nouvelle fois en accord avec la coexistence des deux anions dans l'espace interfoliaire et l'attribution de leurs pics caractéristiques en RMN.

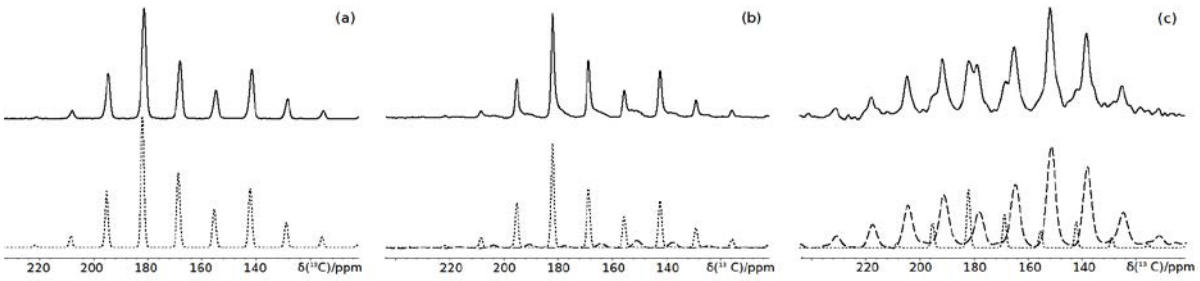


Figure II-16 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C à ν_{MAS} = 2 kHz pour (a) $^{13}CO_3$@MgAl-0,33, (b) $^{13}CO_3$@MgAl-0,25 et (c) $^{13}CO_3$@MgAl-0,20. Le spectre du carbonate de sodium solide est en pointillés, celui de l'hydrogénocarbonate de sodium solide en tirets (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

En considérant cette coexistence et l'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique, nous avons sondé les propriétés dynamiques par RMN ^{13}C-^{13}C EXSY (spectroscopie d'échange). Les spectres en deux dimensions acquis à 298 K et à 271 K pour l'échantillon $^{13}CO_3$@MgAl-0,25 sont représentés en **figure II-17**. Un échange chimique entre le carbonate et l'hydrogénocarbonate est mis en évidence à travers l'apparition de corrélations ^{13}C-^{13}C entre ces deux espèces sur la **figure II-17a**. Il est certain que ces corrélations correspondent à de l'échange chimique entre ces deux espèces puisqu'aucun recouplage n'est appliqué durant le temps de mélange, et la même expérience réalisée à basse température (271 K) ne présente pas de telles corrélations, prouvant ainsi qu'elles ne sont pas causées par de la diffusion de spin (**figure II-17b**). Comme nous l'avons vu par spectroscopie infrarouge, cet échange de proton peut être la première étape du mécanisme d'échange entre les anions carbonate et le dioxyde de carbone atmosphérique.

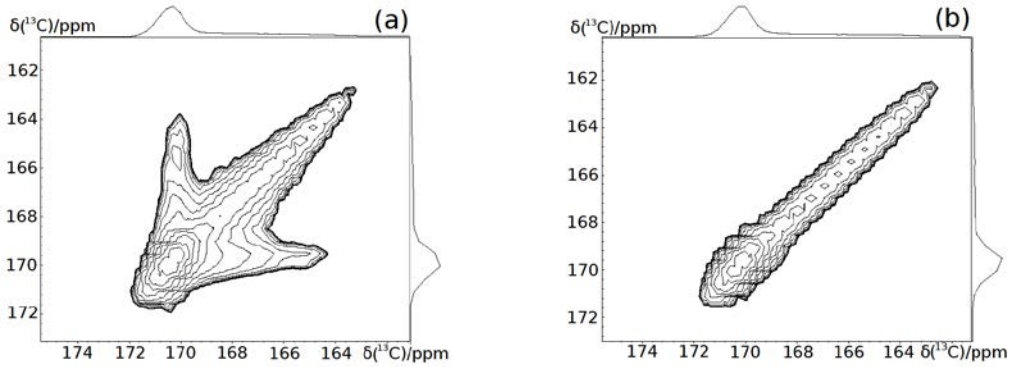


Figure II-17 : Expériences RMN ^{13}C-^{13}C EXSY pour $^{13}CO_3$@MgAl-0,25 à (a) T_{sonde} = 298 K et (b) T_{sonde} = 271 K (ν_{MAS} = 10 kHz, B_0 = 7 T, t_{mix} = 200 ms).

Les spectres 2D acquis dans le cas de l'échantillon $^{13}CO_3$@MgAl-0,20 sont quant à eux présentés en **figure II-18**. Cette fois-ci, on constate que l'échange ne peut pas être complément bloqué à basse température (271 K) puisque les corrélations entre le carbonate et l'hydrogénocarbonate sont toujours présentes, contrairement au cas de l'échantillon $^{13}CO_3$@MgAl-0,25. Il semble ainsi que l'échange chimique soit d'autant plus rapide que la densité de charge des feuillets est faible : ce résultat semble compatible avec les cinétiques d'échange avec le CO_2 atmosphérique observées en spectroscopie infrarouge, puisque l'échange est très rapide pour les faibles densités de charge. Notons cependant que la résolution relativement faible des spectres, due à la distribution de déplacement chimique, ne nous a pas permis de mesurer l'intégrale des taches hors diagonale, et ainsi d'estimer la valeur de l'énergie d'activation du processus d'échange.

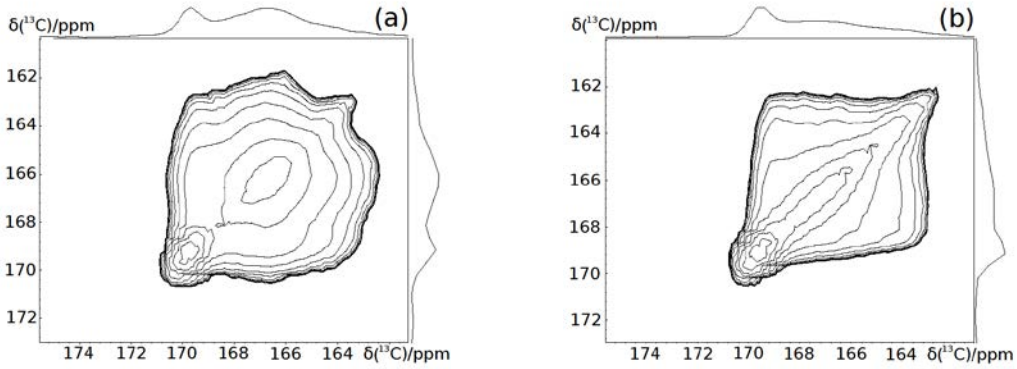


Figure II-18 : Expériences RMN ^{13}C-^{13}C EXSY pour $^{13}CO_3$@MgAl-0,20 à (a) T_{sonde} = 298 K et (b) T_{sonde} = 271 K (ν_{MAS} = 10 kHz, B_0 = 7 T, t_{mix} = 200 ms).

Enfin, les temps de relaxation T_1 ^{13}C des espèces carbonate et hydrogénocarbonate ont été mesurés pour les différents matériaux et les résultats sont présentés dans le **tableau II-8**. Les temps de relaxation de l'hydrogénocarbonate sont plus faibles que ceux du carbonate, et il apparait clairement que ces temps sont raccourcis en diminuant la densité de charge des feuillets, traduisant ainsi une mobilité accrue des espèces anioniques [16].

Tableau II-8 : Temps de relaxation T_1 ^{13}C des espèces carbonate et hydrogénocarbonate (ν_{MAS} = 12,5 kHz, B_0 = 14,1 T).

Echantillon	CO_3^{2-}	HCO_3^-
CO_3@MgAl-0,33	213,6 s	/
CO_3@MgAl-0,25	103,4 s	70,4 s
CO_3@MgAl-0,20	32,7 s	25,1 s

II.4.2. Bilan et mécanisme d'échange

L'ensemble de ces observations montre que le carbonate est l'anion préférentiellement intercalé durant la synthèse du matériau, mais qu'un échange avec le CO_2 atmosphérique a lieu après mise au contact de l'air et entraîne l'augmentation de la quantité d'anions HCO_3^- (~ 0 % pour x = 0,33, ~ 25 % pour x = 0,25 et ~ 65 % pour x = 0,20). L'échange avec le dioxyde de carbone a été sondé grâce à un enrichissement préalable des échantillons en ^{13}C, et le mécanisme suivant peut être proposé en considérant le maintien de la neutralité du matériau :

$$[^{13}\mathbf{C}]\ CO_3^{2-}{}_{inter} + 2H^+ \leftrightharpoons [^{13}\mathbf{C}]\ HCO_3^-{}_{inter} + H^+ \leftrightharpoons [^{13}\mathbf{C}]\ H_2CO_3{}_{inter} \leftrightharpoons [^{13}\mathbf{C}]\ CO_{2\,atm} + H_2O_{inter}$$

//

$$[^{12}\mathbf{C}]\ CO_{2\,atm} + H_2O_{inter} \leftrightharpoons [^{12}\mathbf{C}]\ H_2CO_3{}_{inter} \leftrightharpoons [^{12}\mathbf{C}]\ HCO_3^-{}_{inter} + H^+ \leftrightharpoons [^{12}\mathbf{C}]\ CO_3^{2-}{}_{inter} + 2H^+$$

La conversion $^{13}C \rightarrow {}^{12}C$ est d'autant plus rapide que la densité de charge des feuillets est faible. Sahoo *et al.* avaient expliqué cette tendance par des différences d'interactions au sein du matériau [16]. En réalité, c'est la quantité d'hydrogénocarbonate qui peut être stockée dans le matériau qui permet d'expliquer ces tendances : l'absence d'hydrogénocarbonate dans le cas d'une densité de charge x = 0,33 est le facteur limitant, alors que pour des densités de charge inférieures, la quantité d'hydrogénocarbonate qui peut être stockée dans le matériau est plus importante (~ 25 % pour x = 0,25 et ~ 65 % pour x = 0,20) et facilite ainsi l'échange.

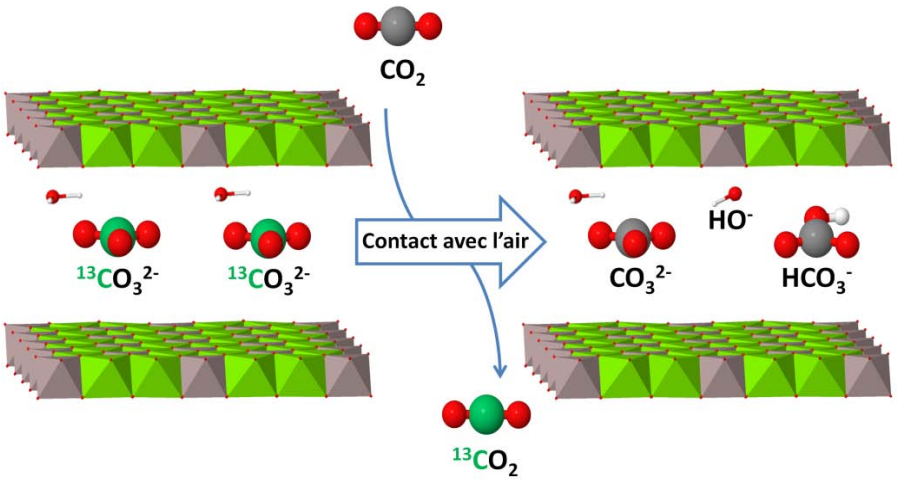


Figure II-19 : Représentation du phénomène de respiration des HDLs carbonatés.

II.5. Hydratation des matériaux carbonatés

L'hydratation des HDLs n'a été que trop peu étudiée en détail jusqu'à présent, *a fortiori* dans le cas particulier des anions carbonate. L'utilisation conjointe sur les mêmes échantillons de techniques analytiques, comme l'analyse thermogravimétrique (ATG), la DRX, la spectroscopie vibrationnelle et la RMN, permet l'étude détaillée des processus de déshydratation et de réhydratation, pour conduire à une description de la structuration des molécules d'eau et des anions dans l'espace interfoliaire à diverses humidités. En particulier, l'hypothèse d'un greffage des anions carbonate aux feuillets cationiques accompagnant la déshydratation des HDLs a été émise dans différentes études expérimentales et théoriques [22-24]. Nous focaliserons nos investigations sur l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 dans lequel seuls les anions carbonate sont intercalés (pas d'hydrogénocarbonate) et nous finirons par quelques résultats obtenus dans le cas de densités de charge inférieures.

II.5.1. Analyse thermogravimétrique

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour la déshydratation des HDLs, comme la circulation d'un flux d'azote sec (N_2) [21]. Cette technique s'avère cependant peu efficace, surtout dans le cas d'échantillons carbonatés. La déshydratation peut également être effectuée par un traitement thermique, lui-même pouvant être facilité sous vide. Cependant, un chauffage trop élevé de l'échantillon pourrait entraîner sa dégradation par départ des anions carbonate, déshydroxylation et rupture de la structure lamellaire [44,45]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier les variations de masses pour un certain profil de température, et ainsi d'identifier, voire de distinguer, les événements qui interviennent suite au traitement thermique des échantillons.

La **figure II-20** présente les courbes ATG sous flux d'argon dans le cas de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33. Deux zones principales peuvent être distinguées : la première zone, de 20 à 220°C est caractérisée par une première perte d'environ 15 % en masse qui correspond au départ de molécules d'eau adsorbées et intercalées. En réalité, deux points d'inflexion sont repérés dans cette zone, vers 180 et 210°C, et correspondent au départ de deux types d'eau différents. Un tel comportement a déjà été observé dans les HDLs et a été associé à un premier départ des molécules d'eau en faible interaction avec les feuillets (intercalées ou adsorbées en surface extérieure), suivi du départ des molécules d'eau en interaction plus forte avec les anions présents dans l'espace interfoliaire [46,47]. La première perte d'eau intervient à plus basse température dans les travaux de Marappa *et al.* puisque la température a été

maintenue à 100°C pendant plus d'une heure, permettant ainsi le départ des molécules d'eau les moins liées [47]. Enfin, la deuxième zone (T > 250°C) caractérise la décomposition du matériau *via* décarbonatation et déshydroxylation pour conduire à la formation d'oxydes mixtes. De nouveau, deux points d'inflexion différents sont observés dans cette région, comme l'avaient déjà constaté Marappa *et al.* [47].

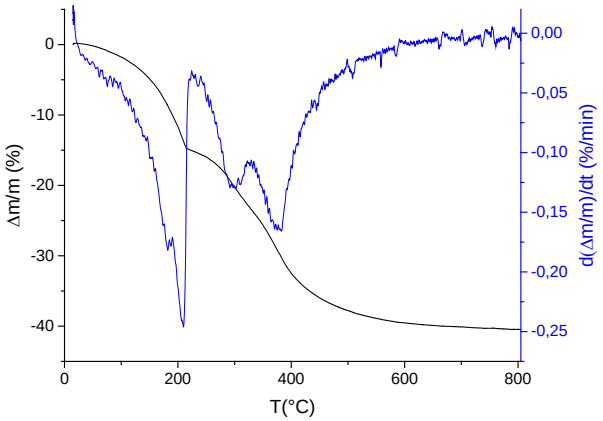


Figure II-20 : Analyse thermogravimétrique sous flux d'argon de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33.

Ainsi, un échantillon stocké à humidité ambiante (HR ~ 30 %) contient deux types d'eau physisorbée : une eau faiblement liée aux feuillets et relativement libre qui peut être facilement éliminée, et un second type d'eau en interaction plus forte avec les anions et les feuillets *via* liaisons hydrogène, plus difficile à retirer (T ≈ 200°C nécessaire).

Par ailleurs, des études ont proposé un modèle dans lequel le départ des molécules d'eau les plus liées aux anions pourrait être accompagné d'un greffage (monodentate) des anions carbonate aux feuillets : le mécanisme proposé est présenté en **figure II-21**, et ce greffage pourrait conduire à un nouveau départ d'eau simultané (on parlera d'eau chimisorbée dans ce cas précis) [22-24].

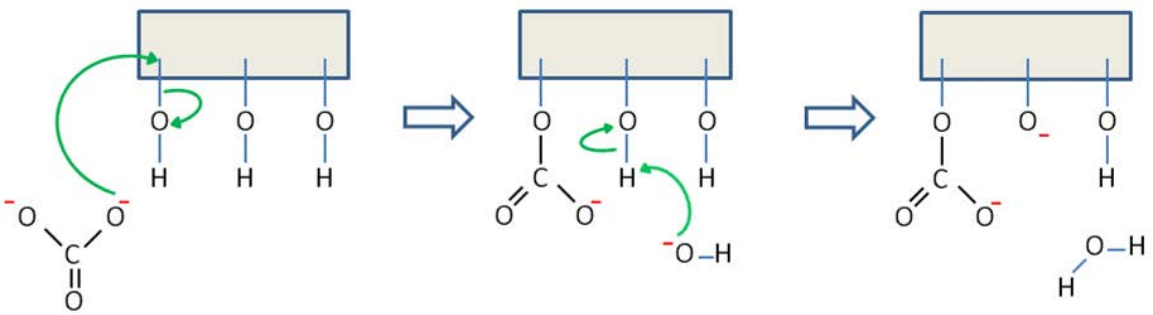


Figure II-21 : Mécanisme de greffage des anions carbonate aux feuillets cationiques d'après [22].

II.5.2. Adsorption d'eau

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'hydratation et à la déshydratation des matériaux par acquisition d'isothermes d'adsorption d'eau (**figure II-22**). Ces isothermes fournissent des informations concernant l'eau physisorbée (en interaction faible et forte avec les feuillets et les anions), mais également l'eau chimisorbée (liée au potentiel greffage des anions carbonate aux feuillets).

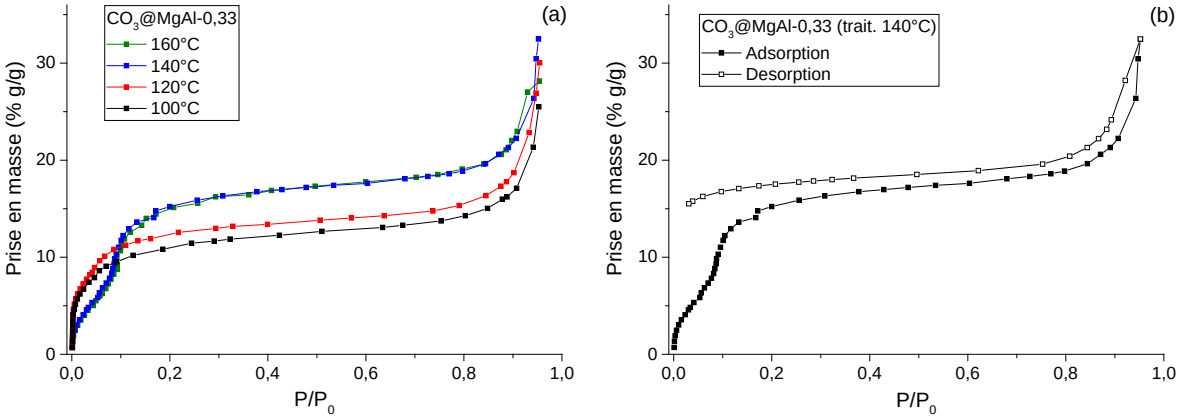


Figure II-22 : Isothermes d'adsorption d'eau de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 (a) effet de la température de prétraitement (sous vide) et (b) adsorption et désorption avec prétraitement sous vide à 140°C pendant 15h.

La **Figure II-22a** présente les isothermes d'adsorption d'eau acquises après prétraitements sous vide pendant 15h, à des températures comprises entre 100 et 160°C. L'allure des isothermes évolue jusqu'à un prétraitement effectué à 140°C, et plus aucune modification n'est observée au-delà de cette température. L'échantillon semble ainsi nécessiter un prétraitement sous vide à 140°C pour chasser l'ensemble des molécules d'eau. Une mise sous vide permet donc de faciliter leur déshydratation puisqu'il n'est pas nécessaire de les chauffer à plus de 200°C comme dans le cas des analyses thermogravimétriques sous flux d'argon.

La **figure II-22b** présente ainsi l'isotherme d'adsorption d'eau déterminée après traitement sous vide à 140°C pendant 15 heures. La première zone, dans l'intervalle $0 < P/P_0 < 0,1$, se caractérise par une prise rapide en eau permettant de remplir les sites microporeux les plus énergétiques. La seconde zone, dans l'intervalle $0,1 < P/P_0 < 0,8$, illustre une prise régulière et lente en eau jusqu'à saturation de l'espace interfoliaire. La troisième zone est quant à elle caractérisée par une prise importante en eau correspondant à la condensation intergranulaire ou capillaire (mésopores). La courbe de désorption est déterminée ensuite et présente une

allure similaire à la courbe d'adsorption, à la seule différence qu'une hystérèse est présente et traduit l'irréversibilité des processus (légères variations structurales et/ou de porosité, comportement collectif des molécules d'eau). Notons que la courbe d'adsorption ne présente pas un unique saut dans la première zone contrairement aux isothermes déterminés à 100 et 120°C : en effet, une légère inflexion de la courbe apparait aux alentours de $P/P_0 = 0,08$. Cette inflexion caractérise le remplissage successif de sites différents, et l'hypothèse du greffage émise précédemment pourrait en être la cause : en effet, des molécules d'eau pourraient permettre tout d'abord de libérer une partie ou la totalité des carbonates greffés, et s'en suivrait ensuite le remplissage de l'espace interfoliaire en eau.

Pour une humidité ambiante (correspondant à une humidité relative (HR) d'environ 30 %), la prise en eau représente environ 16 % en masse. Ce résultat est en accord avec les mesures réalisées par ATG, puisqu'on observait une perte de masse de 15 % liée à la déshydratation du matériau.

II.5.3. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par DRX

Des études *in situ* ont été réalisées par DRX pour suivre l'évolution des propriétés structurales de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 en fonction de son hydratation. Pour cela, le matériau est placé dans une cellule permettant d'acquérir des diffractogrammes X pour divers traitements. La **figure II-23** regroupe ainsi l'ensemble des diffractogrammes X enregistrés à l'air (HR ~ 30 %) puis sous vide à différentes températures.

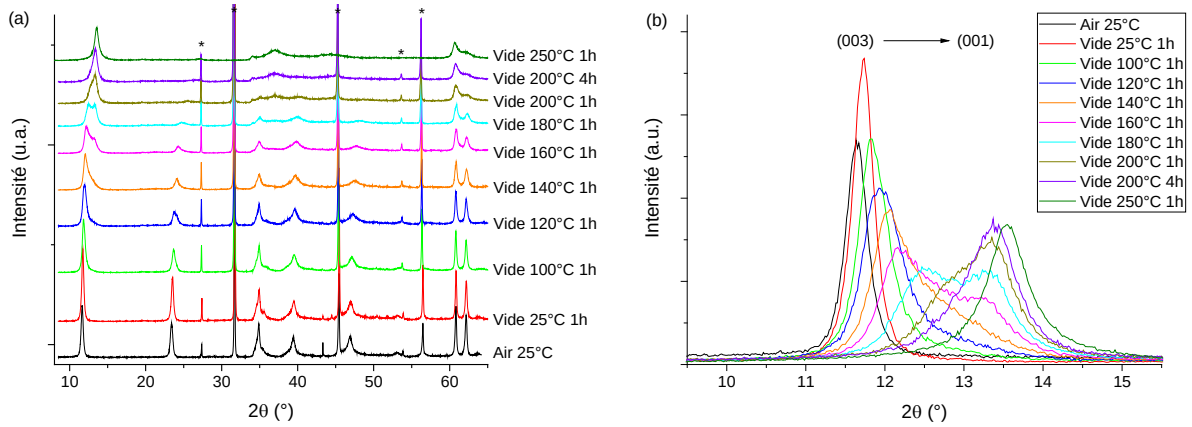


Figure II-23 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par DRX (Cu $K\alpha_1$) : (a) diffractogrammes complets et (b) zoom dans la zone des bas angles. Les raies fines, indiquées par une étoile, correspondent au porte échantillon et à la référence NaCl ajoutée.

Tableau II-9 : Paramètres de maille du matériau CO_3@MgAl-0,33 pour différents traitements.

Conditions	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Air 25°C	3,05	7,63	3,22
Vide 25°C 1h	3,05	7,54	3,13
Vide 100°C 1h	3,05	7,47	3,06
Vide 200°C 4h	3,05	6,60	2,19
Vide 250°C 1h	3,05	6,53	2,12

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [23]).

On constate qu'une simple mise sous vide de l'échantillon ne décale que très légèrement les réflexions basales (003) et (006). En effet, le paramètre c_o, *i.e.* la distance entre les plans médians de deux feuillets successifs, ne diminue que d'un dixième d'angström. Le rapport d'intensité I(003)/I(006) augmente légèrement du fait de la perte d'eau, entrainant une diminution de la densité électronique dans l'espace interfoliaire [22].

Le chauffage du système génère des modifications nettement plus importantes : de 25 à 120 °C, on constate un déplacement des réflexions basales vers les hauts angles, ainsi qu'une disparition progressive de la réflexion (006). A partir de 140°C, une nouvelle réflexion indexée (001) apparait vers 13,3°, correspondant à un paramètre c_o d'environ 6,6 Å. En continuant de chauffer l'échantillon, la première réflexion (003) est de nouveau décalée vers les plus hauts angles et disparait progressivement au bénéfice de la seconde réflexion qui ne se déplace que très peu. Après 4 heures à 200°C, il n'y a plus qu'une réflexion unique (001) vers 13,3°, et la zone de 30 à 50° subit d'importantes modifications traduisant une perturbation de l'empilement des feuillets en déshydratant le matériau [48]. En revanche, le fait que la réflexion (110) soit au même angle atteste de la conservation de la distribution cationique au sein des feuillets [48]. La réflexion (001) est très peu décalée de 140 à 200°C ($c_o \approx$ 6,6 Å), et un chauffage supplémentaire de l'échantillon à 250°C n'engendre qu'une très faible diminution du paramètre c_o, de l'ordre du dixième d'angström ($c_o \approx$ 6,5 Å). Ces valeurs expérimentales sont proches des valeurs déterminées dans des travaux précédemment publiés [48], et la faible valeur de la distance interfoliaire ($d_{int} \approx$ 2,1 Å) semble en accord avec un greffage des anions carbonate aux feuillets.

Des investigations ont été menées par simulations DFT en considérant des anions hydrogénocarbonate non greffés, des anions carbonate non greffés et des anions carbonate greffés aux feuillets. Après optimisation des trois structures déshydratées, les diffractogrammes X sont simulés et comparés aux données expérimentales. En considérant

des anions hydrogénocarbonate non greffés, la distance interfoliaire théorique est bien supérieure à la valeur expérimentale ($c_o \approx 6{,}5$ Å), ce qui permet d'exclure ce modèle.

Nous nous sommes alors focalisés sur les modèles déshydratés avec anions carbonate non greffés et greffés aux feuillets. Les deux structures optimisées sont présentées en **figure II-24**, et conduisent toutes deux à une distance interfoliaire cohérente avec la valeur expérimentale ($c_o \approx 6{,}5$ Å). En revanche, une déformation assez importante des feuillets (en « vagues ») est observée dans le cas des anions carbonate non greffés, alors que les feuillets sont bien plus réguliers en considérant le greffage. Ces travaux sont ainsi en accord avec les investigations menées par Costa *et al.* [23], et semblent corroborer avec un greffage des anions carbonate aux feuillets (**figure II-24b**). Afin de valider ce modèle, les spectres infrarouge de ces deux structures seront simulés et comparés aux données expérimentales dans la partie suivante.

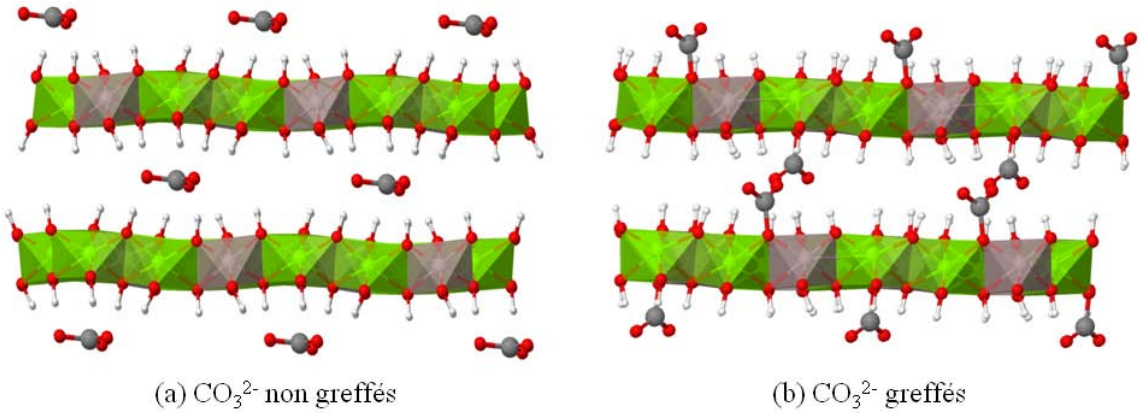


Figure II-24 : Structures optimisées par simulations DFT en considérant des anions carbonate (a) non greffés et (b) greffés aux feuillets.

En résumé, la mise sous vide de l'échantillon entraîne le départ des molécules d'eau les plus libres (faibles interactions avec les feuillets), et une légère diminution de la distance interfoliaire ($c_o = 7{,}54$ Å). En chauffant l'échantillon, on entraîne le départ de molécules d'eau plus fortement liées aux anions et aux feuillets, mais également le greffage des anions carbonate aux feuillets. Ces observations sont accompagnées d'une baisse significative de la distance interfoliaire, avec apparition d'une réflexion (001) telle que $c_o \approx 6{,}6$ Å à partir de 140°C, mais également d'une forte perturbation de l'empilement des feuillets. Un état final semble atteint à 200°C, et d'infimes variations sont ensuite observées jusqu'à 250°C ($c_o \approx 6{,}5$ Å). En revanche, la coexistence de deux distances interfoliaires jusqu'à 200°C n'est pas totalement élucidée, mais il est possible qu'elle soit causée par un chauffage inhomogène de l'échantillon et/ou par des effets cinétiques. Notons également que la cristallinité du composé diminue lors de sa déshydratation, comme l'atteste l'élargissement des réflexions.

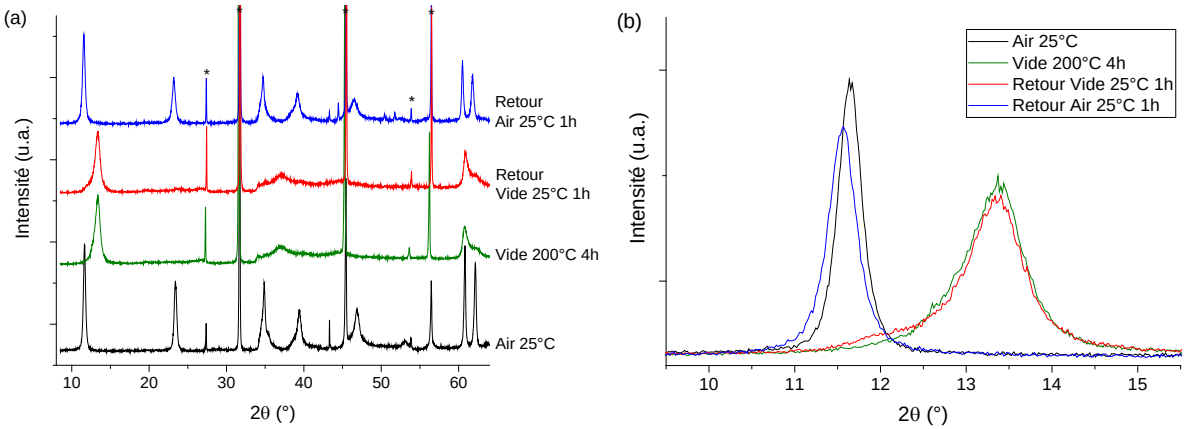


Figure II-25 : Suivi de la réhydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par DRX (Cu Kα_1) : (a) diffractogrammes complets et (b) zoom dans la zone des bas angles. Les raies fines, indiquées par une étoile, correspondent au porte échantillon et à la référence NaCl ajoutée.

Enfin, la remise à l'air de l'échantillon suite à sa déshydratation à 200°C est suivie par DRX (**figure II-25**). On constate un retour de l'échantillon dans son état initial, à savoir avec une bonne cristallinité, un polytype $3R_1$ et un paramètre c_o quasiment identique à la valeur de départ (c_o = 7,65 Å). Ce résultat est intéressant puisqu'il montre que l'échantillon reprend très rapidement les molécules d'eau physisorbées éliminées lors de sa déshydratation. Cependant, parler d'un processus totalement réversible s'avère un peu prématuré, puisqu'il faut également s'assurer du retour à l'état initial des anions carbonate qui semblent greffés aux feuillets. Pour cela, une étude identique va être réalisée par spectroscopie infrarouge.

II.5.4. Suivi de la déshydratation et de la réhydratation par spectroscopie IR

Région 4000-8000 cm^{-1} :

Nous allons tout d'abord effectuer un suivi *in situ* de la déshydratation du matériau dans la région du proche infrarouge (PIR). Cette région présente en effet l'avantage de séparer les bandes d'élongation O-H associées aux hydroxyles des feuillets et à l'eau interfoliaire, mais également de permettre une analyse quantitative des groupements fonctionnels [49]. Un suivi des modes de combinaison de l'eau entre 4700 et 5300 cm^{-1} va ainsi permettre de sonder le départ des molécules d'eau physisorbées durant le traitement des matériaux. La **figure II-26** présente les spectres PIR pour l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 en fonction des conditions de traitement. Nous avons vu précédemment que le matériau contient deux types d'eau physisorbée : une eau faiblement liée et relativement libre, et une eau en interaction plus forte avec les anions et les feuillets. Lors de la mise sous vide de l'échantillon, les molécules d'eau les plus faiblement liées sont aisément libérées, comme l'atteste la

diminution de la composante vers 5200 cm^{-1}. En parallèle, le départ de ce type de molécules d'eau libère les groupements hydroxyles des feuillets et entraine un gain en intensité des modes de combinaison et des harmoniques associés. Le départ des molécules d'eau en interaction plus forte avec les anions et les feuillets nécessite un chauffage de l'échantillon : une grande partie des molécules d'eau est éliminée par un chauffage à 100°C comme l'atteste l'importante diminution des modes de combinaison associés, mais le départ des dernières molécules d'eau physisorbées requiert un chauffage à 140°C.

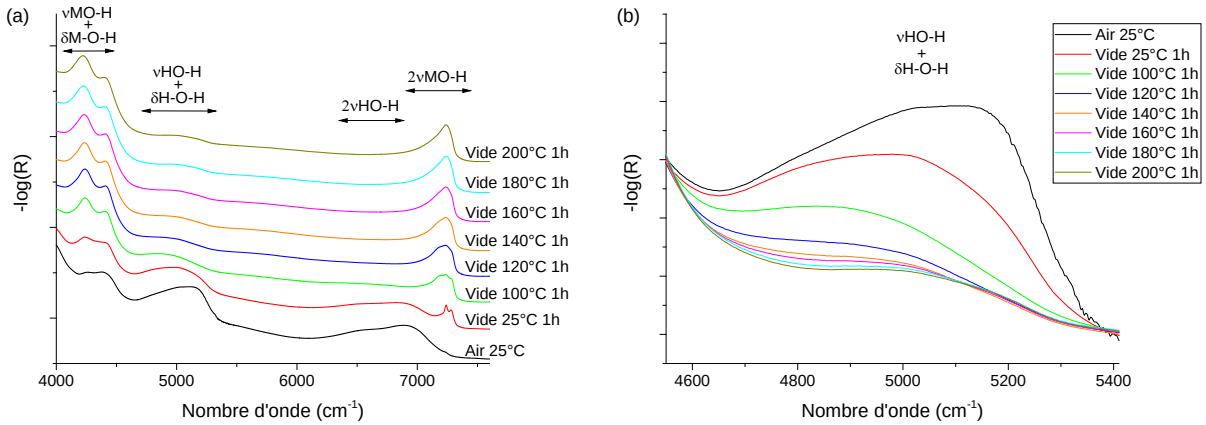


Figure II-26 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie PIR (en réflexion diffuse) : (a) spectres complet et (b) zoom sur les modes de combinaison de l'eau.

Lors de la remise à l'air de l'échantillon, on constate le retour des molécules d'eau comme l'atteste la croissance de la bande de combinaison associée (**figure II-27**). De plus, le spectre final se superpose très bien au spectre d'origine, ce qui montre que l'on conserve les mêmes types d'eau physisorbée (eau libre et en interaction forte avec les anions et les feuillets) après le processus de déshydratation-réhydratation.

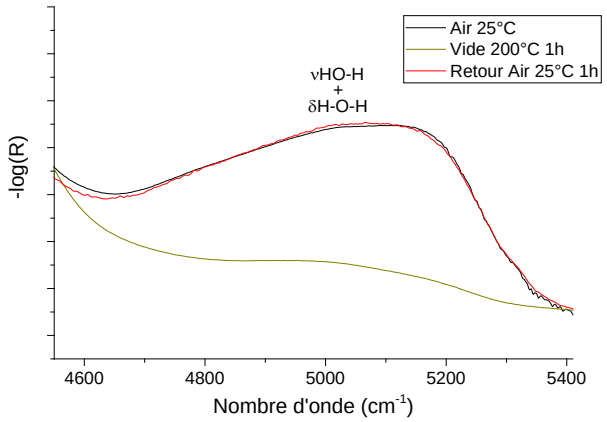


Figure II-27 : Suivi de la réhydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie PIR (en réflexion diffuse) : zoom sur les modes de combinaison de l'eau.

Région 1000-1800 cm^{-1} :

Nous venons de voir qu'un chauffage à 100°C est nécessaire pour permettre le départ d'une grande majorité des molécules d'eau physisorbées, et que les molécules d'eau résiduelles sont éliminées à environ 140°C. Nous allons désormais nous intéresser aux modes liés aux anions carbonate à ces différentes températures grâce à un suivi *in situ* effectué dans la région du moyen infrarouge (MIR) en transmission. Pour cela, les échantillons sont déposés sur une fenêtre en silicium, ce qui présente l'avantage notable de ne pas avoir à diluer les échantillons dans une matrice de KBr. Les spectres MIR de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 pour divers traitements sont regroupés en **figure II-28**.

La mise sous vide de l'échantillon n'entraine pas de modification notable au niveau du carbonate puisqu'on ne retire que les molécules d'eau faiblement liées. En revanche, lors du chauffage de l'échantillon à 100°C, le départ des molécules d'eau plus fortement liées est accompagné d'une perturbation majeure du carbonate. En effet, la bande correspondant aux modes d'élongation antisymétrique du carbonate avec deux composantes à environ 1360 et 1400 cm^{-1} perd en intensité avec la température au profit d'une nouvelle bande toute aussi large avec deux composantes à environ 1535 et 1610 cm^{-1}. L'existence de ces deux bandes indique une levée de dégénérescence des modes d'élongation antisymétrique du carbonate, et l'importante différence de nombre d'onde (~ 150-200 cm^{-1}) entre ces bandes traduit une diminution majeure de la symétrie du carbonate. Ces observations sont de nouveau cohérentes avec un greffage monodentate des anions carbonate aux feuillets, comme précédemment observé dans le cas d'HDLs de type Ni^{II}/Al^{III} [22]. Par ailleurs, des spectres infrarouge ont également été simulés par DFT, et le seul modèle conduisant à un tel écart entre ces bandes est celui dans lequel les anions carbonate sont greffés aux feuillets (**figure II-24b**).

Le fait que chacune des deux bandes principales puisse être décomposée en au moins deux composantes distinctes montre clairement qu'il existe plusieurs environnements anioniques dans l'espace interfoliaire, voire deux types de greffage monodentate (le greffage bidentate ayant été exclu [23,24]). On constate tout de même que le greffage démarre avant la déshydratation totale du matériau puisque quelques molécules d'eau physisorbées sont encore présentes sous vide à 100°C. Le chauffage jusqu'à 140°C permet d'éliminer les dernières molécules d'eau, et de terminer le greffage des anions carbonate aux feuillets.

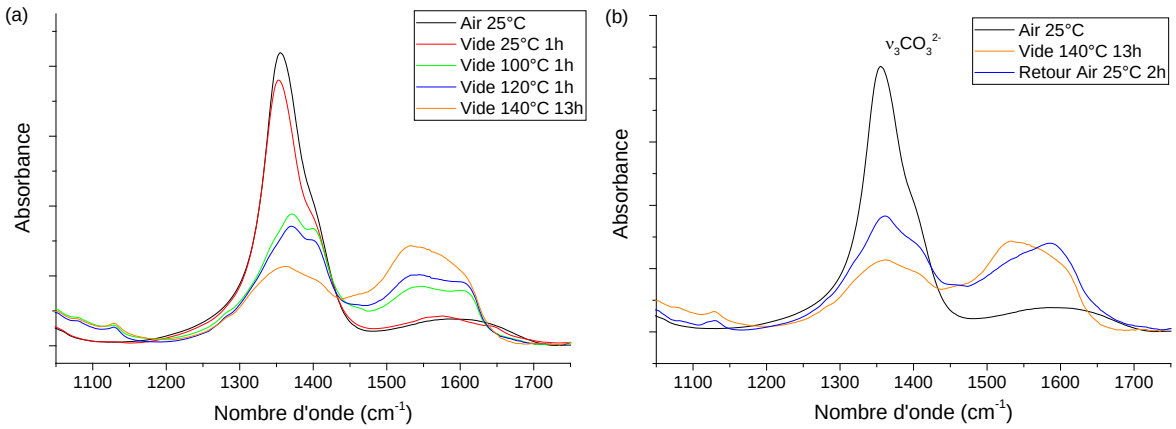


Figure II-28 : Suivi de la (a) déshydratation et (b) réhydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie MIR (en transmission, dépôt sur silicium).

Lors de la remise à l'air de l'échantillon, on constate que le carbonate reste fortement perturbé. En effet, la composante à 1535 cm^{-1} perd en intensité mais reste présente, alors que les bandes à 1360 et 1400 cm^{-1} ne gagnent que légèrement en intensité, indiquant que le retour des anions carbonate dans leur état initial est limité. Le processus de déshydratation n'est donc pas parfaitement réversible puisque le retour complet des molécules d'eau physisorbées n'est pas accompagné d'un retour simultané des anions carbonate dans leur configuration de départ. L'irréversibilité du processus corrobore avec le greffage des carbonates aux feuillets, les liaisons formées ayant d'importantes barrières d'activation.

La déshydratation a également été suivie dans le moyen infrarouge en transmission avec un conditionnement différent de l'échantillon. Pour cela, l'échantillon a été dilué à 1% dans KBr et compacté sous forme de pastille. Les spectres obtenus sont présentés en **figure II-29**.

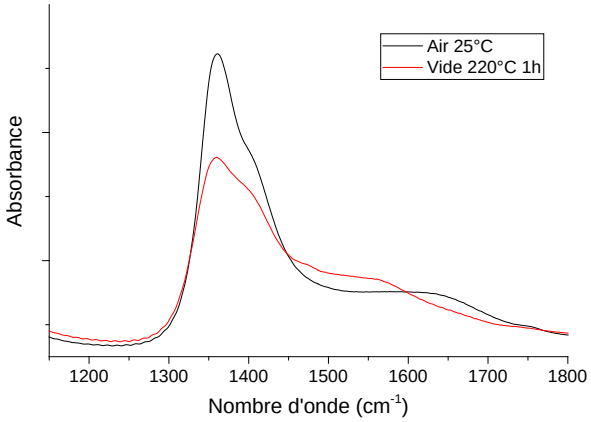


Figure II-29 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie MIR (en transmission, pastille dans KBr).

On constate qu'un traitement sous vide à 220°C n'est pas suffisant pour déshydrater complètement le composé, le compactage sous forme de pastille limitant l'élimination des molécules d'eau. Ce résultat nous montre ainsi que la cinétique de déshydratation varie notablement en fonction du conditionnement des échantillons, et nous pouvons étendre ce résultat à la qualité du vide ou encore à l'efficacité du chauffage de l'échantillon. La détermination des conditions de déshydratation semble ainsi être une tache relativement complexe.

Région 100-600 cm^{-1} :

Des spectres ont également été enregistrés dans la zone du lointain infrarouge (LIR) dans le but d'observer en particulier les modes de translation des anions vers 230 cm^{-1} (**figure II-30**). Les spectres sont enregistrés en déposant les échantillons sur des fenêtres de polyéthylène, et on ne chauffera pas le matériau au-delà de 100°C pour éviter une dégradation du polyéthylène. En mettant l'échantillon sous vide à 25°C, le mode de translation de l'anion est toujours présent et n'est pas décalé. On constate en revanche la disparition du mode de translation de l'anion après chauffage à 100°C après 15 heures qui corrobore avec un greffage des anions aux feuillets.

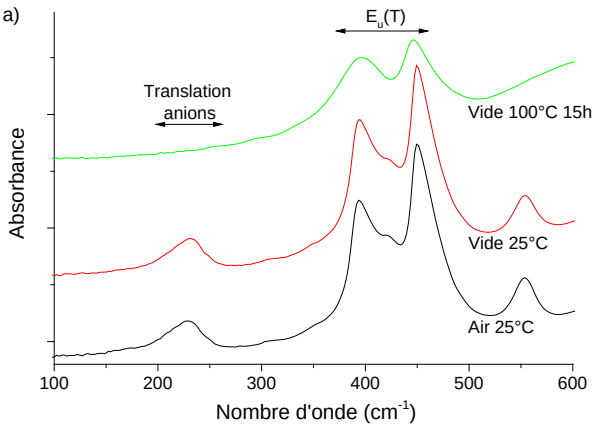


Figure II-30 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie LIR (en transmission).

Bilan IR :

Ainsi, on confirme par spectroscopie infrarouge le départ de molécules d'eau faiblement liées, suivi du départ de molécules d'eau plus fortement liées aux anions et aux feuillets. Lors du départ de ces molécules d'eau, la levée de dégénérescence des modes d'élongation antisymétrique du carbonate révèle une diminution de la symétrie de l'anion. Cette

perturbation importante (~ 150-200 cm^{-1}) est causée par le greffage monodentate des anions carbonate aux feuillets. Lors de la remise à l'air de l'échantillon, toute l'eau préalablement retirée pénètre de nouveau dans le matériau, mais certains anions demeurent perturbés après réhydratation mettant ainsi en évidence l'irréversibilité du processus de déshydratation.

II.5.5. Suivi de la déshydratation par RMN

Pour finir, nous avons étudié la déshydratation de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 par spectroscopie RMN. La méthode développée pour déshydrater les échantillons destinés à une étude par RMN consiste à les placer directement dans des rotors, eux-mêmes introduits dans une cellule environnementale pouvant être mise sous vide et chauffée jusqu'à environ 110°C. Suite à ce traitement, le vide est cassé par un flux d'azote, et les bouchons sont rapidement placés sur les rotors afin d'éviter le retour des molécules d'eau. Cependant, une température de 110°C ne semble pas suffisante pour totalement déshydrater les échantillons carbonatés comme nous l'avons constaté par DRX et spectroscopie IR, et le compactage et le confinement des échantillons dans les rotors vont nettement compliquer leur déshydratation. Ainsi, la déshydratation des échantillons est effectuée préalablement au remplissage des rotors dans des tubes pouvant être placés sous vide et chauffés à plus de 200°C. Les rotors sont ensuite rapidement remplis et bouchés. La **figure II-31** présente les spectres RMN CP-MAS ^{13}C enregistrés à en fonction des conditions de déshydratation.

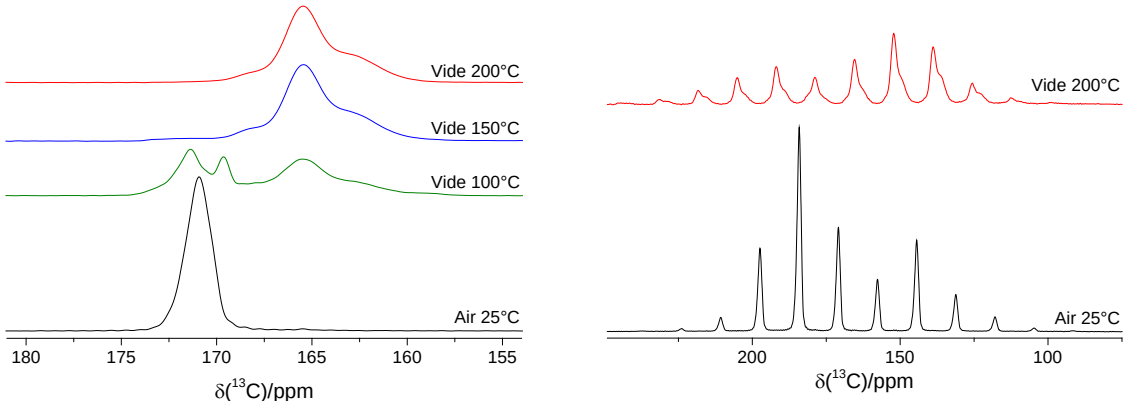


Figure II-31 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de l'échantillon CO_3@MgAl-0,33 en fonction du traitement subi à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (T_{sonde} = 298 K, B_0 = 14,1 T).

Des modifications importantes sont observées dans la région du carbonate, puisque le pic à 171 ppm disparait progressivement au profit d'un motif vers 165 ppm comprenant au moins deux composantes avec des anisotropies différentes du carbonate. On constate qu'un traitement sous vide à 150°C semble être suffisant puisqu'on n'observe aucun changement en

chauffant le matériau à 200°C. Il est vrai que ce nouveau motif apparait dans la région de l'hydrogénocarbonate, mais on peut affirmer avec certitude qu'il ne s'agit pas de cet anion : en effet, nous avons précédemment expliqué que les simulations DFT dans lesquelles l'hydrogénocarbonate est intercalé sans molécule d'eau dans l'espace interfoliaire ne permet pas de reproduire le diffractogramme X expérimental. Ce nouveau motif, comportant plusieurs composantes avec des déplacements chimiques isotropes et des anisotropies différents, pourrait ainsi correspondre aux anions carbonate greffés aux feuillets. Le fait que plusieurs composantes ^{13}C soient observées pourrait traduire la présence de différents types de greffage des anions carbonate ou d'anions situés dans des environnements différents comme constaté par spectroscopie IR. A noter également que le motif à 100°C est relativement compliqué avec une multitude de composantes présentes.

Le greffage des anions carbonate aux feuillets a été démontré par DRX et spectroscopie IR, et les simulations DFT menées sont en accord avec cette observation. En revanche, l'étude conduite par RMN nécessite des investigations complémentaires pour comprendre en détail le mécanisme de greffage des anions carbonate.

II.5.6. Bilan déshydratation-réhydratation et perspectives

Les investigations menées dans cette partie indiquent clairement l'existence de deux types de molécules d'eau physisorbées : une eau faiblement liées et un second type d'eau en plus forte interaction avec les anions et les feuillets. Lors de la déshydratation du composé, on retire initialement les molécules d'eau faiblement liées, alors que les molécules d'eau les plus liées ne sont éliminées que dans un second temps. La faible valeur du paramètre de maille c_0 ($\approx$ 6,5 Å) ainsi que l'importante diminution de la symétrie du carbonate constatée en IR indiquent que le départ des molécules d'eau les plus liées conduit à un greffage des anions carbonate aux feuillets, avec départ de molécules d'eau (chimisorbées). Des simulations DFT ont été menées et la structure dans laquelle les anions carbonate sont greffés aux feuillets conduit à des données théoriques très proches des données expérimentales (investigations en cours). Les changements importants observés en RMN ^{13}C suite à la déshydratation des échantillons semblent être également en accord avec une réorganisation majeure de l'espace interfoliaire.

Lors de la remise à l'air de l'échantillon, une réhydratation complète est observée : en effet, le paramètre de maille c_0 revient à sa valeur d'origine à quelques centièmes d'angström près (7,65 Å) et la spectroscopie proche infrarouge indique le retour de l'ensemble des molécules

d'eau physisorbées, sans modification notable de leur structuration. En revanche, des anions carbonate demeurent perturbés après remise à l'air de l'échantillon, puisque certains d'entre eux restent greffés aux feuillets et sont très lentement libérés. La déshydratation des échantillons n'est donc pas un processus parfaitement réversible. Par ailleurs, l'importante différence constatée sur les isothermes d'adsorption d'eau entre des prétraitements sous vide effectués à 120 et 140°C peut ainsi être attribué au greffage des anions carbonate, qui ont libéré une molécule d'eau. Lors de la phase d'adsorption, une partie des anions greffés va ainsi être libérée (eau chimisorbée) et l'espace interfoliaire va ensuite être rempli d'eau (eau physisorbée).

Notons en revanche que les conditions nécessaires à la déshydratation des échantillons et les cinétiques associées varient d'une technique à l'autre puisque la qualité du vide, l'efficacité du système de chauffage, mais surtout le conditionnement de l'échantillon (taille, épaisseur, compactage…) influent notablement sur l'élimination des molécules d'eau. On peut ainsi étudier le mécanisme de déshydratation grâce à ces différentes techniques, mais il n'est pas aisé de déterminer des conditions de déshydratation précises et universelles.

L'étude des matériaux ayant une densité de charge inférieure est une perspective intéressante, mais le mécanisme de déshydratation peut être encore plus compliqué par la coexistence des anions carbonate et hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire. C'est pourquoi nous ne nous sommes focalisés que sur les données obtenues par ATG, adsorption d'eau et DRX afin de comparer les matériaux en termes de quantité d'eau et de conditions de déshydratation.

La **figure II-32** présente les analyses thermogravimétriques des échantillons CO_3@MgAl-0,25 et CO_3@MgAl-0,20. On constate que le départ des molécules d'eau intervient à des températures de plus en plus faibles en diminuant la densité de charge des feuillets, ce qui nous montre que la déshydratation des matériaux est plus simple pour les faibles densités de charge. En revanche, on ne distingue plus deux pertes distinctes au-delà de 300°C, comme précédemment observé par Marappa *et al*. [47].

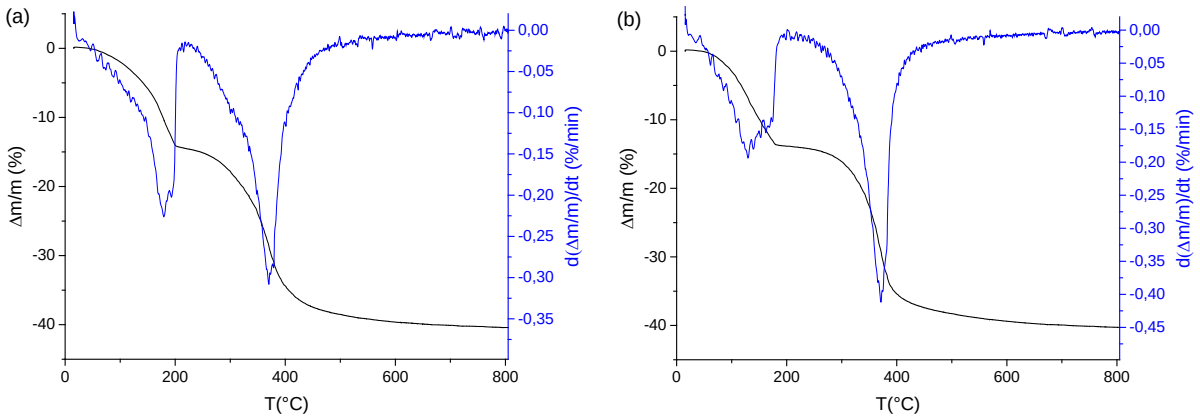


Figure II-32 : Analyse thermogravimétrique des échantillons (a) CO_3@MgAl-0,25 et (b) CO_3@MgAl-0,20.

Nous avons précédemment vu que pour une densité de charge x = 0,33, la température de prétraitement nécessaire pour la détermination des isothermes d'adsorption d'eau est de 140°C. En diminuant la densité de charge des feuillets, la température nécessaire diminue, puisqu'elle est de 120°C pour une densité de charge x = 0,25, et de 100°C pour x = 0,20. La **figure II-33** présente les isothermes d'adsorption d'eau déterminés pour des densités de charge comprises entre 0,20 et 0,33. On constate ainsi que les isothermes ont globalement la même allure, avec en particulier une inflexion pour $P/P_0 \approx 0,08$ causée par la libération d'une partie des anions carbonate greffés. Seule la quantité d'eau présente varie entre les différents matériaux : elle est d'autant plus élevée que la densité de charge des feuillets est faible.

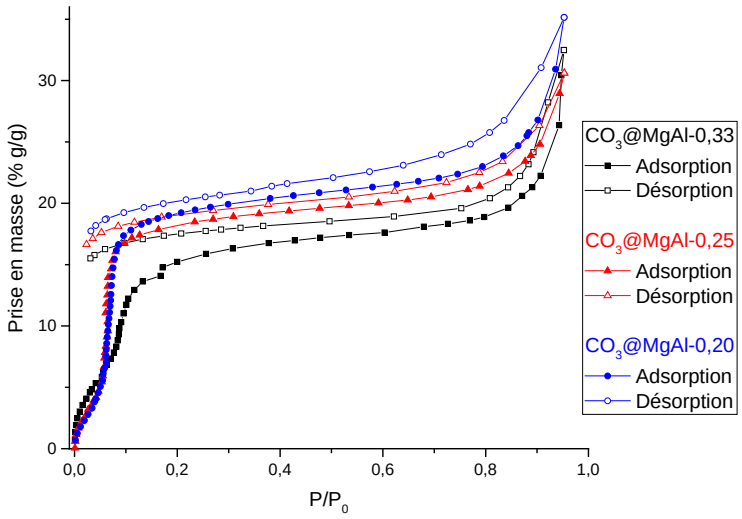


Figure II-33 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons CO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20 après prétraitement sous vide à 140°C pendant 15h.

La déshydratation a enfin été suivie par DRX, et les diffractogrammes X (zoom sur la région des bas angles) sont présentés en **figure II-34** pour des densités de charge x = 0,25 et 0,20. Le comportement est le même quelle que soit la densité de charge des feuillets, puisqu'on a de nouveau apparition d'une réflexion indexée (001) correspondant à la phase déshydratée. Les valeurs de la distance interfoliaire (**tableau II-10**) sont cohérentes avec le greffage des anions aux feuillets pour x = 0,33, 0,25 et 0,20. Comme constaté par ATG et adsorption d'eau, la déshydratation est plus simple pour les matériaux à faible densité de charge : en effet, l'apparition de la réflexion (001) intervient à plus basse température pour les faibles densités de charge (140°C pour x = 0,33, 120°C pour x = 0,25 et 100°C pour x = 0,20), et l'état final est également atteint plus facilement (~ 200°C pour x = 0,33, ~ 160°C pour x = 0,25 et ~ 140°C pour x = 0,20) avec peu de modifications ultérieures.

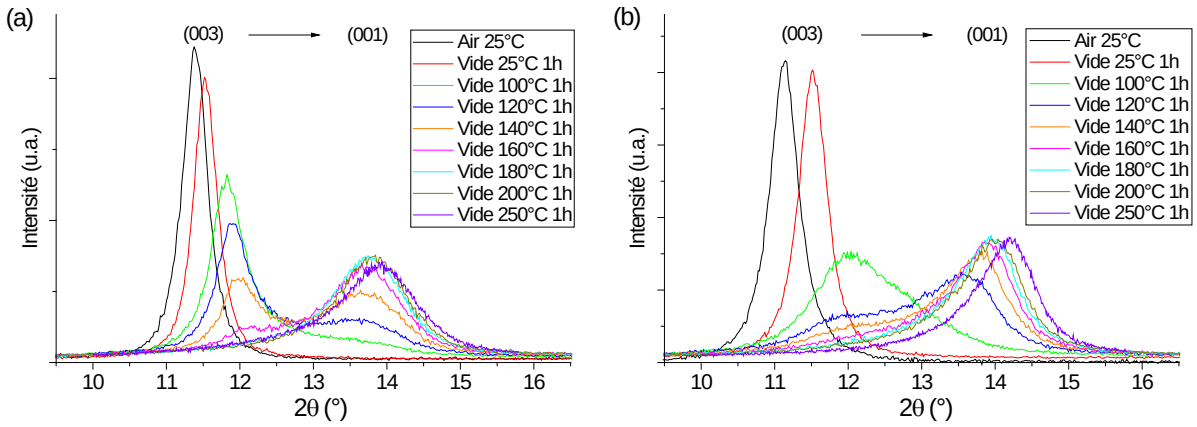


Figure II-34 : Suivi de la déshydratation par DRX (Cu Kα $_1$) avec zoom dans la zone des bas angles pour (a) CO_3@MgAl-0,25 et (b) CO_3@MgAl-0,20.

Tableau II-10 : Valeurs de la distance interfoliaire des matériaux CO_3@MgAl-x en fonction de leur état d'hydratation (Air 25°C et Vide 250°C).

	Hydraté (Air 25°C)		Déshydraté (Vide 250°C)	
	c_o (Å)	d_{int} (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
CO_3@MgAl-0,33	7,63	3,22	6,53	2,12
CO_3@MgAl-0,25	7,77	3,36	6,37	1,96
CO_3@MgAl-0,20	7,96	3,55	6,24	1,83

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [23]).

II.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés en détail à la caractérisation de matériaux carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III}. Les investigations menées ont notamment révélé la coexistence du carbonate et de l'hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire. Leurs quantités relatives dépendent de la densité de charge des feuillets, mais également du temps d'exposition de l'échantillon à l'air. Ces matériaux sont en effet impliqués dans un processus d'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique, et un mécanisme d'échange a été proposé en s'appuyant sur les données acquises par spectroscopies infrarouge et RMN. La cinétique d'échange est dictée par la quantité maximale d'hydrogénocarbonate pouvant être stockée dans le matériau : ainsi, l'échange est extrêmement rapide dans le cas de matériaux à faibles densités de charge. Dans une seconde partie, les processus de déshydratation et de réhydratation ont été étudiés en détail dans le cas d'une densité de charge $x = 0,33$. En particulier, deux types d'eau physisorbée sont mis en évidence : une eau faiblement liée, et une eau fortement liée aux anions et aux feuillets. La déshydratation des échantillons se déroule par élimination des molécules d'eau peu liées puis des molécules d'eau en plus forte interaction. Le départ des molécules d'eau entraine en simultané le greffage des anions carbonate aux feuillets, ce qui explique le caractère non réversible de la déshydratation, puisque même si le matériau retrouve sa quantité d'eau initiale, les anions carbonate demeurent majoritairement greffés aux feuillets. L'étude et l'interprétation des processus de déshydratation et de réhydratation dans le cas des densités de charge inférieures ($x = 0,25$ et 0,20) s'avèrent être prometteuses mais compliquées de par la coexistence du carbonate et de l'hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire.

II.7. Références

[1] Ross, G. J.; Kodama, H. Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *Am. Mineral*. **1967**, *52*, 1036-1047.

[2] Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527-8534.

[3] de la Calle, C.; Pons, C.-H.; Roux, J.; Rives, V. A crystal chemical study of natural and synthetic anionic clays. *Clays Clay Miner*. **2003**, *51*, 121-132.

[4] Kloprogge, J. T.; Frost, R. L. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 506-515.

[5] Kloprogge, J. T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R. L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al hydrotalcite. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 623-629.

[6] Frost, R. L.; Weier, M. L.; Kloprogge, J. T. Raman spectroscopy of some natural hydrotalcites with sulphate and carbonate in the interlayer. *J. Raman spectrosc.* **2003**, *34*, 760-768.

[7] Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z.; Grey, C. P. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy**.** *Science* **2008**, *321*, 113-117.

[8] Sideris, P. J.; Blanc, F.; Gan, Z.; Grey, C. P. Identification of cation clustering in Mg-Al layered double hydroxides using multinuclear solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2449-2461.

[9] Zhao, L.; Qi, Z.; Blanc, F.; Yu, G.; Wang, M.; Xue, N.; Ke, X.; Guo, X.; Ding, W.; Grey, C. P.; Peng, L. Investigating local structure in layered double hydroxides with ^{17}O NMR spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1696-1702.

[10] Vyalikh, A.; Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Massiot, D.; Scheler, U. From layered double hydroxides to layered double hydroxide-based nanocomposites-A solid-state NMR study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21308-21313.

[11] Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Hou, X.; Kim, Y. Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: variable temperature ^{35}Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite). *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 1186-1190.

[12] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of ClO_4^- layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1195-1200.

[13] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Moore, D.; Kim, Y. ^{15}N NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcite-like compounds. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 173-180.

[14] van der Pol, A.; Mojet, B. L.; van de Ven, E.; de Boer, E. Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NMR study. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4050-4054.

[15] Ishihara, S.; Sahoo, P.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Labuta, J.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Watanabe, K.; et al. Dynamic breathing of CO_2 by hydrotalcite. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18040-18043.

[16] Sahoo, P.; Ishihara, S.; Yamada, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Eisaku, N.; Sasai, R.; Labuta, J.; et al. Rapid exchange between atmospheric CO_2 and carbonate anion intercalated within magnesium rich layered double hydroxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18352-18359.

[17] Gao, Y.; Zhang, Z.; Wu, J.; Yi, X.; Zheng, A.; Umar, A.; O'Hare, D.; Wang, Q. Comprehensive investigation of CO_2 adsorption on Mg-Al-CO_3 LDH-derived mixed metal oxides. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12782-12790.

[18] Rossi, T. M.; Campos, J. C.; Souza, M. M. V. M. CO_2 capture by Mg-Al and Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* **2016**, *22*, 151-158.

[19] Berner, R. A.; Lasaga, A. C.; Garrels, R. M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbondioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci*. **1983**, *283*, 641-683.

[20] Liu, X. L.; Wei, M.; Wang, Z. L.; Evans, D. G.; Duan, X. Controllable nanocage structure derived from cyclodextrin-intercalated layered double hydroxides and its inclusion properties for dodecylbenzene. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17517-17524.

[21] Iyi, N.; Fujii, K.; Okamoto, K.; Sasaki, T. Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase. *Appl. Clay Sci*. **2007**, *35*, 218-227.

[22] Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) based slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6905-6913.

[23] Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitâo, A. A. Ab initio study of reaction pathways related to initial steps of thermal decomposition of the layered double hydroxide compounds. *J. Phys. Chem C* **2012**, *116*, 13679-13687.

[24] Zhang, S.-T.; Dou, Y.; Zhou, J.; Pu, M.; Yan, H.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. DFT-based simulation and experimental validation of the topotactic transformation of MgAl layered double hydroxides. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2754-2766.

[25] De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides**.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1998**, *311*, 173-193.

[26] Shivaramaiah, R.; Navrotsky, A. Energetics of order–disorder in layered magnesium aluminum double hydroxides with interlayer carbonate. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3253-3259.

[27] Grégoire, B. *Relation composition-structure des hydroxydes doubles lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Université de Lorraine, 2012.

[28] Grégoire, B.; Ruby, C.; Carteret, C. Structural cohesion of $M^{II}M^{III}$ layered double hydroxides crystals: electrostatic forces and cationic polarizing power. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4324-4333.

[29] Hines, D.R.; Solin, S. A. Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11348-11358.

[30] Lesage, A. Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of spin I = 1/2 nuclei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6876-6891.

[31] Yu, G.; Shen, M.; Wang, M.; Shen, L.; Dong, W.; Tang, S.; Zhao, L.; Qi, Z.; Xue, N.; Guo, X.; et al. Probing local structure of layered double hydroxides with ^{1}H solid-state NMR spectroscopy on deuterated samples. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 363-369.

[32] Cadars, S.; Layrac, G.; Gérardin, C.; Deschamps, M.; Yates, J. R.; Tichit, D.; Massiot, D. Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2821-2831.

[33] Vyalikh, A.; Massiot, D.; Scheler, U. Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by ^{27}Al solid-state NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *36*, 19-23.

[34] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.

[35] Marappa, S.; Kamath, P. V. Structure of the carbonate-intercalated layered double hydroxides: a reappraisal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 11075-11079.

[36] Thrippleton, M. J.; Cutajar, M.; Wimperis, S. Magic angle spinning (MAS) NMR linewidths in the presence of solid-state dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *452*, 233-238.

[37] André, E.; Di Bitetto, A.; Grégoire, B.; Noël, Y.; De La Pierre, M.; Dovesi, R.; Carteret, C. Structural and vibrational properties of anhydrous and hydrated hydrotalcite: a joint theoretical and experimental study (article soumis en **2017** à *J. Phys. Chem. C*).

[38] Davis, A. R.; Oliver, B. G. A vibrational-spectroscopic study of the species present in the CO_2-H_2O system. *J. Sol. Chem.* **1972**, *1*, 329-339.

[39] Oliver, B. G.; Davis, A. R. Vibrational spectroscopic studies of aqueous alkali metal bicarbonate and carbonate. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 698.

[40] Rudolph, W. W.; Fischer, D; Irmer, G. Vibrational spectroscopic studies and density functional theory calculations of speciation in the CO_2-water system. *Appl. Spectrosc.* **2006**, *60*, 130-144.

[41] Rudolph, W. W.; Irmer, G.; Königsberger, E. Speciation studies in aqueous HCO_3^--CO_3^{2-} solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study. *Dalton Trans.* **2008**, 900-908.

[42] Moussaoui, S.; Carteret, C.; Brie, D.; Mohammad-Djafari, A. Bayesian Analysis of Spectral Mixture Data Using Markov Chain Monte Carlo Methods. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2006**, *81*, 137-148.

[43] Moussaoui, S.; Brie, D.; Mohammad-Djafari, A.; Carteret, C. Separation of Non-Negative Mixture of Non-Negative Sources Using a Bayesian Approach and MCMC Sampling. *IEEE Trans. Sig. Process.* **2006**, *54*, 4133-4145.

[44] Klemkaite, K.; Prosycevas, I.; Taraskevicius, R.; Khinsky, A.; Kareiva, A. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Centr. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 275-282.

[45] Yu, G.; Zhou, Y.; Yang, R.; Wang, M.; Shen, L.; Li, Y.; Xue, N.; Guo, X.; Ding, W.; Peng, L. Dehydration and dehydroxylation of layered double hydroxides: new insights from Solid-State NMR and FT-IR studies of deuterated samples. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12325-12334.

[46] Malherbe, F.; Bigey, L.; Forano, C.; de Roy, A.; Besse, J.-P. Structural aspects and thermal properties of takovite-like layered double hydroxides pillared with chromium oxo-anions. *Dalton Trans*. **1999**, 3831-3839.

[47] Marappa, S.; Kamath, V. Water molecules in hydrotalcite-like layered double hydroxides: interplay between the hydration of the anions and the metal hydroxide layer. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 927-934.

[48] Kanezaki, E. Direct observation of a metastable solid phase of Mg/Al/CO_3-layered double hydroxide by means of high temperature *in situ* powder XRD and DTA/TG. *Inorg. Chem.* **1998,** *37*, 2588-2590.

[49] Carteret, C., *Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes*. Université Henri-Poincaré Nancy I, 1999.

Chapitre III : Intercalation d’anions inorganiques par échange

Sommaire

III.1. Introduction 115
III.2. Préparation des échantillons 116
III.3. Etudes des HDLs contenant des halogénures 117
III.3.1. Caractérisation des matériaux chlorurés 117
III.3.1.1. Analyse structurale et chimique 117
III.3.1.2. Etude par RMN 119
III.3.1.3. Propriétés vibrationnelles 125
III.3.2. Hydratation des matériaux chlorurés 127
III.3.2.1. Adsorption d'eau 127
III.3.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 128
III.3.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 130
III.3.3. Bilan ex-Cl@MgAl-x 132
III.3.4. Comparaison avec d'autres halogénures 133
III.3.4.1. Influence de l'halogénure sur les données cristallographiques 133
III.3.4.2. Influence de l'halogénure sur les spectres RMN 135
III.3.4.3. Influence de l'halogénure sur les spectres LIR 136
III.4. Cas des HDLs contenant des anions perchlorate (ClO_4^-) 137
III.4.1. Caractérisation des matériaux perchloratés 137
III.4.1.1. Analyse structurale et chimique 137
III.4.1.2. Etude par RMN 139
III.4.1.3. Propriétés vibrationnelles 141
III.4.2. Hydratation des matériaux perchloratés 142
III.4.2.1. Adsorption d'eau 143
III.4.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 143
III.4.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 144
III.4.3. Bilan ex-ClO_4@MgAl-x 145
III.5. Cas particulier des HDLs contenant des anions nitrate (NO_3^-) 146

III.5.1. Caractérisation des matériaux nitratés 146
III.5.1.1. Analyse structurale et chimique 146
III.5.1.2. Etude par RMN 149
III.5.1.3. Propriétés vibrationnelles 152
III.5.2. Hydratation des matériaux nitratés 154
III.5.2.1. Adsorption d'eau 154
III.5.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX 154
III.5.2.3. Suivi de la déshydratation par RMN 156
III.5.2.4. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle 157
III.5.3. Bilan ex-NO_3@MgAl-x 158
III.6. Conclusions 158
III.7. Références 159

III.1. Introduction

Les applications mettant à profit la capacité d'échange anionique des HDLs, comme la dépollution et la vectorisation, impliquent rarement l'utilisation de matériaux carbonatés de par la forte affinité des feuillets pour les anions carbonate. On énumère ainsi de nombreuses études dans lesquelles des anions moins favorables comme des halogénures ou des oxoanions sont intercalés dans des HDLs [1-3].

Afin de continuer à développer et à améliorer ces diverses applications, une meilleure compréhension des propriétés de l'espace interfoliaire pour ces divers anions intercalés est indispensable. Les interactions entre les espèces anioniques intercalées et les feuillets cationiques sont de nature électrostatique (liaison hydrogène et interaction coulombienne), et sont faibles par rapport aux interactions iono-covalentes au sein des feuillets [4]. C'est la force de ces interactions qui va majoritairement déterminer les propriétés structurales et dynamiques des matériaux, ainsi que leur réactivité. Ces interactions dépendent tout d'abord de la densité de charge des feuillets, puisqu'une forte densité de charge implique des interactions plus fortes avec les anions. Mais la nature des anions intercalés est également un paramètre important, puisque les anions divalents génèrent des interactions nettement plus fortes que les anions monovalents. Par ailleurs, la géométrie et la taille des anions sont également des paramètres à prendre en considération, et un classement par affinité des feuillets pour divers anions a pu être établi : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ [1].

L'étude structurale et dynamique de l'espace interfoliaire peut s'avérer relativement complexe de par l'existence de ces différentes interactions. De nombreuses études ont été focalisées sur l'organisation de l'eau et des anions interfoliaires, et plus particulièrement leur position, leur symétrie et leur orientation [5-9]. L'aspect dynamique peut être sondé en combinant dynamique moléculaire et techniques expérimentales [10], mais les études principales concernant la dynamique dans les HDLs ont été réalisées par Kirkpatrick *et al.* en RMN du solide pour divers anions [11-15] mais également pour les molécules d'eau [16]. Ces études ont en particulier révélé la mobilité nettement plus faible du carbonate par rapport au nitrate et au chlorure. En revanche, ces travaux se focalisent généralement sur l'étude d'un matériau avec un seul type d'anions et pour une valeur unique de la densité de charge des feuillets : il manque ainsi une étude dans laquelle l'influence de la densité de charge des feuillets est

sondée pour divers anions. La possibilité de développer un moyen simple et universel pour sonder la dynamique dans les HDLs s'avère ainsi plus qu'intéressante.

Lors de l'étude d'HDLs carbonatés (**chapitre II**), nous avons démontré la coexistence des anions carbonate et hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire, mais également le phénomène d'échange avec le CO_2 atmosphérique impliquant ces deux types d'anions [17]. Ce chapitre va quant à lui être destiné à l'étude d'HDLs contenant des anions inorganiques comme des halogénures ou des oxoanions, afin d'étudier les propriétés structurales et dynamiques des matériaux, et plus particulièrement de l'espace interfoliaire en fonction de la densité de charge des feuillets et de la nature des anions intercalés. Pour cela, les espèces inorganiques seront intercalées par échange anionique après synthèse de matériaux carbonatés. Dans une première partie, nous développerons en détail le processus d'échange dans le cas des anions chlorure, et nous caractériserons les matériaux ainsi obtenus en fonction de la densité de charge des feuillets et de leur état d'hydratation. Dans un second temps, l'étude sera étendue à d'autres halogénures comme le fluorure, le bromure, ou encore l'iodure. Les deux dernières parties seront quant à elles consacrées aux anions perchlorate et nitrate, pour lesquels l'affinité des feuillets est plus faible.

III.2. Préparation des échantillons

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le carbonate est l'espèce préférentiellement intercalée durant la synthèse des HDLs de par sa charge et sa symétrie. La synthèse directe d'HDLs contenant d'autres anions peut s'avérer compliquée à cause de la présence de CO_2 atmosphérique, qui entraîne une carbonatation naturelle du matériau durant sa synthèse [18]. De plus, les matériaux obtenus ont généralement une cristallinité moyenne et présentent de nombreux défauts.

Pour palier ces problèmes, des matériaux carbonatés seront synthétisés par coprécipitation à faible sursaturation (matériaux longuement étudiés dans le **chapitre II**). A la suite de cette synthèse, nous procéderons à un échange anionique en milieu acide/alcool pour y intercaler divers anions comme les halogénures (Cl^-, Br^-, I^-), le perchlorate (ClO_4^-) et le nitrate (NO_3^-) pour lesquels il existe un acide fort associé. L'avantage majeur de cette technique provient de sa nature topotactique, puisque les feuillets cationiques ne sont pas modifiés par l'échange anionique [19]. Le protocole et les conditions expérimentales sont détaillés en **annexe C**. L'intercalation du fluorure (F^-) est en revanche plus complexe : en effet, l'acide fluorhydrique HF n'est pas un acide fort, et son utilisation est relativement dangereuse. Ainsi, l'intercalation

du fluorure se fera de la manière suivante : synthèse du matériau carbonaté, échange CO_3^{2-} → Br^- en milieu acide/alcool, et enfin échange Br^- → F^- en solution aqueuse. Le protocole et les conditions expérimentales sont de nouveau détaillés en **annexe C**.

Dans la suite du chapitre, les matériaux seront décrits de la manière suivante : ex-A@MgAl-x où A^{n-} est l'espèce anionique intercalée (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_3^-), x la densité de charge des feuillets (x = 0,33, 0,25 et 0,20), et le préfixe « ex- » signifie « échange ».

III.3. Etudes des HDLs contenant des halogénures

Lorsqu'un échange anionique est mis en œuvre, il faut s'assurer de l'obtention d'une phase pure, c'est-à-dire de l'échange total des anions, mais il faut également vérifier que les feuillets cationiques n'ont pas subi d'importantes modifications. Ainsi, avant d'étudier en détail la structuration et les propriétés dynamiques des anions intercalés, l'efficacité de l'échange doit être contrôlée. L'étude détaillée de l'espace interfoliaire n'intervient que dans un second temps. Dans cette partie, nous allons tout d'abord nous focaliser sur les anions chlorure (Cl^-), et nous comparerons les résultats majeurs avec ceux obtenus dans le cas d'autres halogénures (F^-, Br^- et I^-).

III.3.1. Caractérisation des matériaux chlorurés

III.3.1.1. Analyse structurale et chimique

De manière générale, la DRX est une méthode souvent utilisée pour s'assurer de l'échange des anions interfoliaires puisqu'elle permet d'obtenir une valeur du paramètre de maille c_o, et ainsi d'évaluer la distance interfoliaire d_{int} qui varie en fonction des anions intercalés [18]. Elle permet également de contrôler la conservation de la structure lamellaire, et d'observer d'éventuelles variations en termes de polytype ou de défauts d'empilements qui pourraient intervenir durant l'échange [20]. La **figure III-1** présente ainsi les diffractogrammes X enregistrés pour les échantillons ex-Cl@MgAl-x, et les paramètres de mailles sont quant à eux présentés dans le **tableau III-1**. La présence des réflexions (01*l*) telles que - $h + k + l = 3n$ (avec n un nombre entier) dans tous les cas confirme le maintien du polytype $3R_1$ au cours de l'échange du carbonate vers le chlorure. De plus, ces réflexions dans la région 30-50° ne sont que très peu élargies après échange, traduisant ainsi la faible augmentation de la quantité de défauts d'empilement. Le maintien de la largeur des différentes réflexions traduit quant à elle la conservation de la cristallinité des composés.

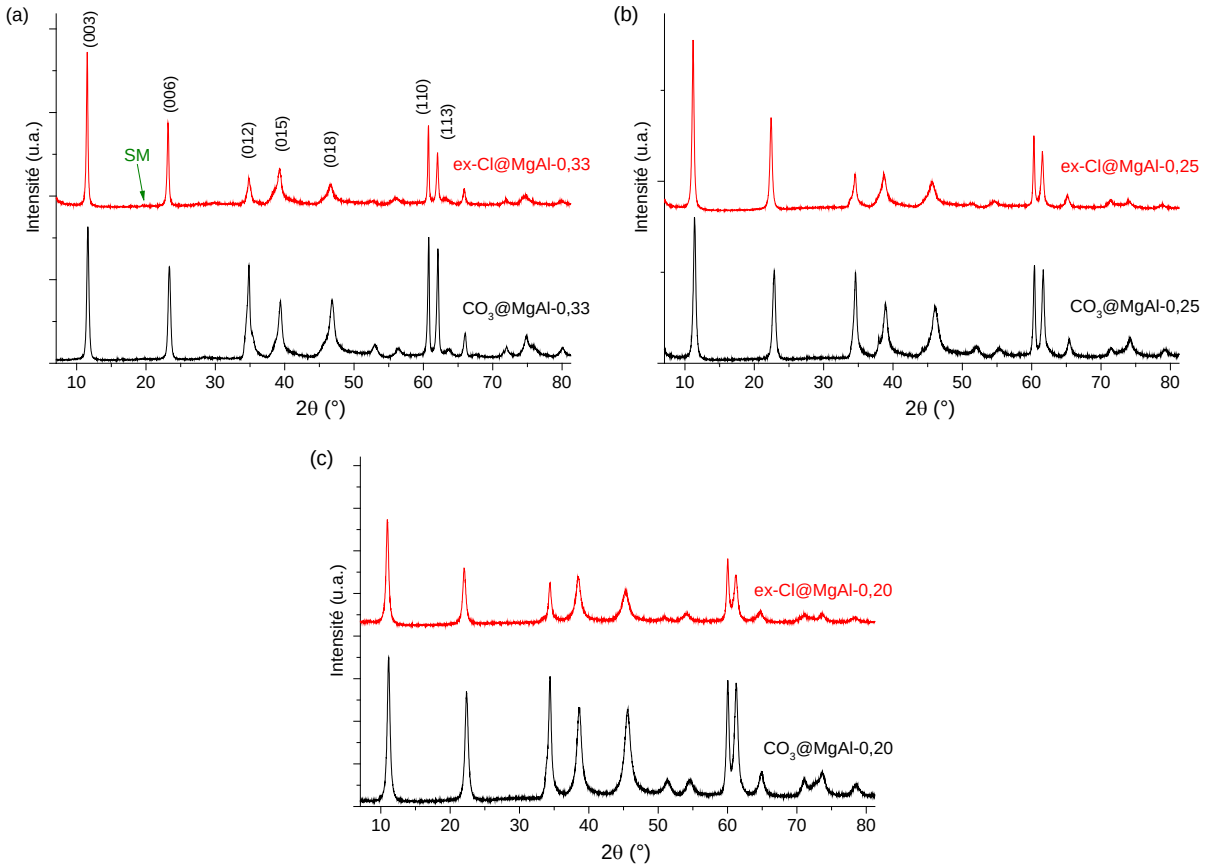


Figure III-1 : Diffractogrammes X (Cu Kα_1) des échantillons CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x pour (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) x = 0,20 (SM = supermaille).

En ce qui concerne les paramètres de maille, il apparait clairement que le paramètre *a*, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux cations, est inchangé après intercalation du chlorure, ce qui est en accord avec la nature topotactique de l'échange. L'échange carbonate vers chlorure a une faible influence sur le paramètre c_o, et donc sur la distance interfoliaire d_{int} du matériau ce qui indique que les deux anions occupent environ la même place dans l'espace interfoliaire. Le rayon du chlorure libre étant de 1,68 Å [21], la dimension des anions Cl^- intercalés est ainsi d'environ 3,36 Å. La distance interfoliaire est donc relativement proche de la taille des anions chlorure, ce qui indique qu'ils semblent être situés dans un unique plan au centre de l'espace interfoliaire. En outre, dans le cas du chlorure, le paramètre c_0 augmente en réduisant la densité de charge des feuillets à cause d'interactions plus faibles entre les anions et les feuillets et une plus grande quantité d'eau, comme observé précédemment dans le cas du carbonate. Enfin, on remarque dans le cas du chlorure, comme pour le carbonate, la présence d'une réflexion peu intense vers 19,5° pour une densité de charge à x = 0,33, conséquence de l'existence d'une supermaille lié à un ordre cationique et/ou anionique [22,23]. En revanche, cette supermaille n'existe pas aux densités de charges inférieures puisque plusieurs

distributions de cations sont possibles en supposant l'absence de contact entre cations trivalents.

Tableau III-1 : Paramètres de maille des échantillons CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x pour (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) x = 0,20.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
CO_3@MgAl-0,33	3,05	7,63	3,22
ex-Cl@MgAl-0,33	3,05	7,69	3,28
CO_3@MgAl-0,25	3,07	7,77	3,36
ex-Cl@MgAl-0,25	3,07	7,92	3,51
CO_3@MgAl-0,20	3,08	7,96	3,55
ex-Cl@MgAl-0,20	3,08	8,07	3,66

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

Pour s'assurer du maintien des feuillets cationiques, une mesure des quantités d'éléments métalliques est réalisée par ICP-AES. Les résultats sont présentés dans le **tableau III-2**. On constate le maintien du ratio R et de la densité de charge x, malgré une très légère baisse (< 5 %) du ratio pour l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,20. Cette légère diminution peut provenir d'une faible altération des feuillets cationiques, ou d'une dissolution incomplète du matériau dans la solution acide. Quoi qu'il en soit, ces valeurs demeurent relativement proches des valeurs théoriques et attestent du maintien des feuillets après échange anionique.

Tableau III-2 : Contrôle du ratio R (= $[Mg^{II}]/[Al^{III}]$) et de la densité de charge des feuillets x (= $[Al^{III}]/([Al^{III}] + [Mg^{II}])$) après échange anionique $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^-$.

Echantillon	Formule théorique	$R_{théo}$	$x_{théo}$	R_{exp}	x_{exp}
CO_3@MgAl-0,33	$Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	2	0,33	2,02	0,33
ex-Cl@MgAl-0,33	$Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot zH_2O$	2	0,33	1,98	0,33
CO_3@MgAl-0,25	$Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	3	0,25	3,03	0,25
ex-Cl@MgAl-0,25	$Mg_3Al(OH)_8Cl \cdot zH_2O$	3	0,25	2,96	0,25
CO_3@MgAl-0,20	$Mg_4Al(OH)_{10}(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$	4	0,20	3,98	0,20
ex-Cl@MgAl-0,20	$Mg_4Al(OH)_{10}Cl \cdot zH_2O$	4	0,20	3,82	0,21

III.3.1.2. Etude par RMN

Une étude par RMN ^1H a ensuite été réalisée comme dans le cas des anions carbonate, et les spectres enregistrés sont présentés en **figure III-2** avec les décompositions associées. Les spectres sont nettement mieux résolus que dans le cas du carbonate, et une deutération

partielle de l'échantillon n'est plus nécessaire pour décomposer les différents spectres. Certains groupes ont déjà constaté des différences de résolution des signaux RMN ^{1}H en fonction des anions intercalés : ces différences peuvent être causées par de la distribution de déplacement chimique et/ou par des couplages dipolaires ^{1}H-^{1}H plus forts et difficiles à contrecarrer [25,26]. Dans ce cas précis, l'échange du carbonate par le chlorure affaiblit le réseau de liaisons hydrogène entre les feuillets, les anions et les molécules d'eau, ce qui permet aux espèces interfoliaires d'être bien plus mobiles. En conséquence, le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H est amoindri, ce qui améliore la résolution des spectres.

Afin de vérifier le maintien des feuillets durant l'échange anionique, la quantification des différents environnements va être comparée à celle obtenue dans le cas des anions carbonate (**tableau III-3**). On n'observe que de faibles variations après échange, ce qui confirme le maintien des distributions cationiques dans les feuillets. L'écart est légèrement supérieur pour une densité de charge x = 0,25, mais nous avions vu dans le **chapitre II** que la décomposition laissait transparaitre un doute quant à la nature homogène de la deutération dans ce cas précis.

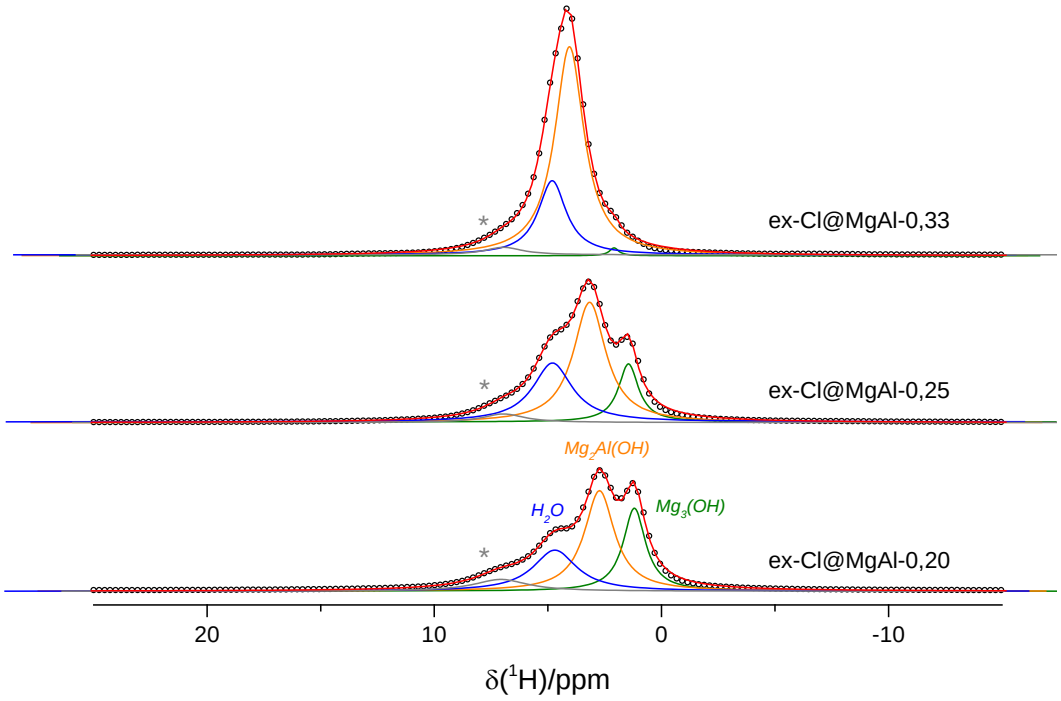


Figure III-2 : Décomposition des spectres RMN MAS ^{1}H des matériaux ex-Cl@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K). Le spectre expérimental est en ronds noirs, les composantes $Mg_3(OH)$ en vert, $Mg_2Al(OH)$ en orange, H_2O en bleu, le signal de la sonde en gris (*), l'ajustement global en rouge.

Tableau III-3 : Quantification des environnements $Mg_3(OH)$ et $Mg_2Al(OH)$ à partir des décompositions des spectres RMN MAS ^1H des échantillons CO_3@MgAl-x partiellement déshydratés et ex-Cl@MgAl-x.

Echantillon	CO_3@MgAl-x		ex-Cl@MgAl-x	
	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$
x = 0,33	97	3	96	4
x = 0,25	~73	~27	77	23
x = 0,20	61	39	62	38

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur l'acquisition de spectres RMN ^{27}Al. Dans le **chapitre II**, nous avions observé un élargissement des bandes de rotation des transitions satellites sans modification majeure de la transition centrale en diminuant la charge des feuillets dans le cas de matériaux carbonatés. Nous avions expliqué que la distribution d'environnements autour de l'aluminium pourrait être la cause de cet élargissement mais la centrale devrait également s'élargir. Nous allons maintenant étudier ce phénomène en détail grâce à l'intercalation des anions chlorure. La **figure III-3** présente les spectres RMN ^{27}Al acquis pour les matériaux carbonatés et chlorurés, les spectres ajustés et les paramètres de couplages quadrupolaires sont quant à eux donnés en **annexe E**. De manière surprenante, on constate que la tendance s'inverse totalement après échange anionique, puisque les bandes de rotation des satellites semblent cette fois-ci s'affiner en diminuant la charge des feuillets dans le cas des anions chlorure. Nous avons constaté précédemment que les feuillets sont conservés après échange anionique, et nous ne détectons pas de modification structurale majeure (paramètres de maille relativement proches). La nature de l'anion joue ainsi un rôle majeur sur la largeur des satellites, alors que la transition centrale n'est pas affectée.

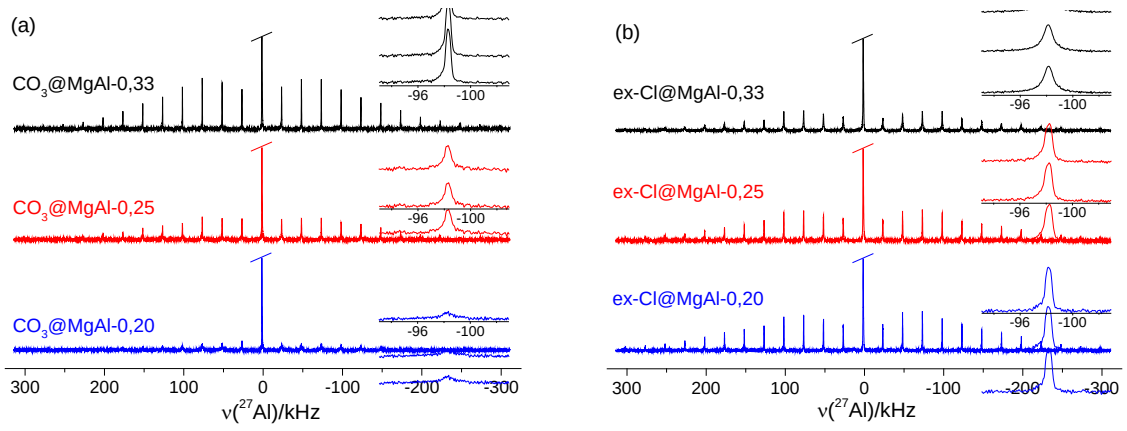


Figure III-3 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de (a) CO_3@MgAl-x et (b) ex-Cl@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Les matériaux ont également été déshydratés pour observer une possible influence des molécules d'eau sur les spectres RMN ^{27}Al. La déshydratation des matériaux a été effectuée selon la méthode présentée dans le **chapitre II** : les échantillons sont placés dans des rotors, eux même introduits dans une cellule environnementale mise sous vide à 100°C 1h pour les échantillons chlorurés et 15h pour les matériaux carbonatés. Cette méthode permet d'atteindre une déshydratation totale dans le cas des anions chlorure, mais seulement partielle dans le cas des échantillons carbonatés puisqu'on retire une grande partie des molécules d'eau physisorbées sans aller jusqu'au greffage des anions aux feuillets. Les différents spectres présentés en **figure III-4** montrent que la déshydratation partielle des échantillons carbonatés modifie légèrement les satellites sans inverser la tendance, mais qu'un changement majeur s'opère dans le cas des anions chlorure puisque la tendance est inversée par rapport à l'état hydraté. Cela montre ainsi que la largeur des bandes de rotation des transitions satellites est également influencée par la présence et la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire.

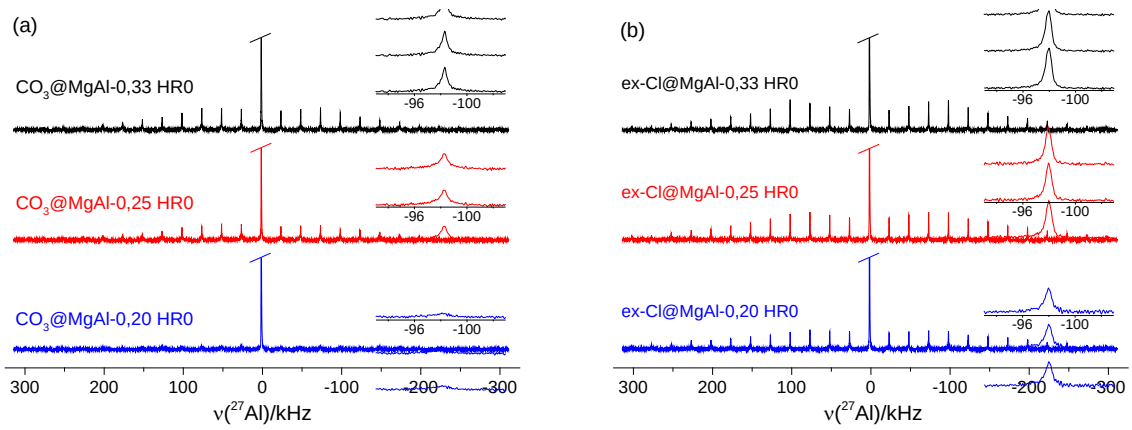


Figure III-4 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des matériaux déshydratés (a) CO_3@MgAl-x et (b) ex-Cl@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Ces observations démontrent que les espèces interfoliaires (anions et eau) semblent avoir une influence importante sur la largeur des transitions satellites alors que la distribution de cations n'aurait qu'un rôle mineur dans notre cas. Pour vérifier la faible influence de la distribution de cations sur les spectres ^{27}Al, nous avons généré du désordre dans les feuillets en substituant partiellement les cations Al^{3+} par des cations Ga^{3+}. Pour cela, une partie des cations Al^{3+} est remplacée par Ga^{3+} durant la synthèse des composés, et nous avons réalisé l'étude dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, pour divers taux de substitution. Les échantillons sont appelés CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33 avec y = $[Ga^{III}]$ / ($[Ga^{III}]$ + $[Al^{III}]$), représentant la substitution

de l'aluminium par le gallium. La quantification des métaux présents dans les feuillets confirme l'incorporation du gallium dans les matériaux, et l'évolution du paramètre de maille *a* (distance entre deux cations déterminée par DRX) nous montre que l'on se trouve dans le cas de solutions solides, avec des cations Al^{3+} et Ga^{3+} dispersés de manière homogène dans les feuillets (**annexe E**). La **figure III-5** présente les spectres RMN MAS ^{27}Al enregistrés pour les matériaux ternaires CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33. On ne constate que de très faibles modifications de la largeur des bandes de rotation des transitions satellites, relativement faibles face aux variations observées précédemment. On vérifie une nouvelle fois que la distribution cationique autour de l'aluminium n'est pas la cause principale de l'élargissement des transitions satellites sur les spectres RMN ^{27}Al.

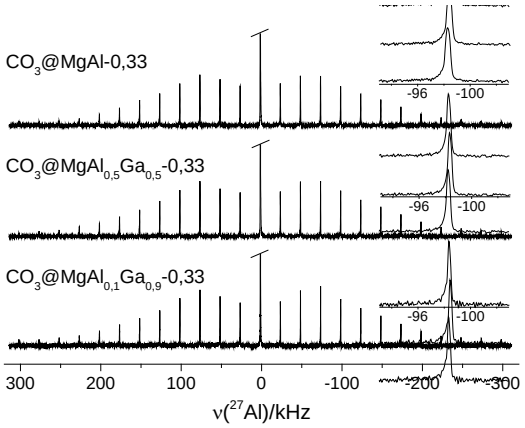


Figure III-5 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des matériaux CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-x pour y = 0,0, 0,5 et 0,9 avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Pour finir, nous avons étudié l'effet de la température sur la largeur (FWHH) des bandes de rotation des transitions satellites. La **figure III-6** présente ainsi l'évolution de la largeur à mi hauteur d'une bande de rotation des transitions satellites pour les différents échantillons en fonction de leur température effective ($T_{éch}$). Cette température a été estimée en suivant la variation du déplacement chimique ^{79}Br du KBr en fonction de la température de la sonde [27]. Dans un premier temps, la température a été élevée au-delà de 300 K. On constate de nouveau que l'on a deux tendances opposées pour les deux anions : la largeur des bandes de rotation augmente avec la température dans le cas du carbonate, alors qu'elle diminue dans le cas du chlorure comme précédemment observée pour l'anion nitrate par Sideris *et al.* [26]. Cette différence est également observée en diminuant la température, mais un maximum est observé vers 250 K dans le cas de l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,33.

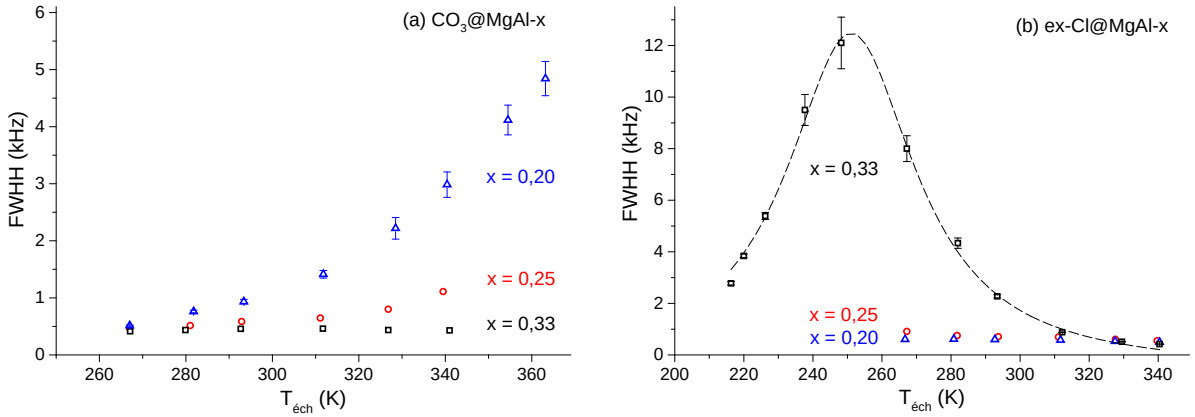


Figure III-6 : Influence de la température de l'échantillon sur la largeur à mi-hauteur (FWHH) des échantillons hydratés (a) CO_3@MgAl-x et (b) ex-Cl@MgAl-x (bande de rotation des satellites à ~ -98 kHz)

L'importante influence de la nature des anions intercalés, de la quantité d'eau, mais surtout de la température, montre que la largeur des transitions satellites est majoritairement gouvernée par des fluctuations de l'interaction quadrupolaire au premier ordre induites par des mouvements moléculaires dans l'espace interfoliaire. La transition centrale, qui n'est pas affectée par le couplage quadrupolaire au premier ordre, est ainsi inaffectée par cette dynamique interfoliaire. Les valeurs de couplages quadrupolaires C_Q (**annexe E**) se situent tous dans un faible intervalle (entre ~ 1,3 et 1,5 MHz), ce qui montre que le couplage quadrupolaire au second ordre reste faible et n'est pas la cause de cet élargissement.

Des comportements similaires ont déjà été reportés par d'autres groupes [28,29]. En effet, des modèles prédisent des largeurs faibles pour des régimes dits « haute mobilité » et « basse mobilité » et des largeurs nettement plus importantes dans le cas intermédiaire comme observé dans le cas de l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,33. Dans le cas d'un régime « haute mobilité », la largeur diminue en augmentant la température (*i.e.* en augmentant la mobilité des espèces), alors que la tendance est inversée dans le cas du régime « basse mobilité ». Ainsi l'existence du maximum dans le cas de ce matériau est caractéristique du passage d'un régime « haute mobilité » à un régime « basse mobilité » à basse température, ce qui est cohérent avec un ralentissement notable des mouvements moléculaires responsables de cet élargissement à basse température. Cette transition n'a en revanche pas pu être observée dans le cas des matériaux carbonatés, puisque leur comportement à température ambiante semble être caractérisé par un régime « basse mobilité », et qu'un chauffage à plus de 360 K serait nécessaire pour observer cette transition. Cependant, les sondes utilisées dans notre étude ne

permettent pas de travailler à plus haute température. De plus, la déshydratation des composés pourrait démarrer et ainsi changer de nouveau les tendances observées.

Ces résultats sont ainsi très intéressants puisque la RMN ^{27}Al peut être utilisée pour sonder la dynamique interfoliaire dans les HDLs, et probablement pour les matériaux lamellaires en général. Pour cela, on propose de suivre la largeur des bandes de rotation des transitions satellites, et de déterminer le régime dans lequel se situe l'échantillon à la température d'étude. Ainsi, les régimes différents observés à température ambiante pour les anions carbonate et chlorure traduisent un comportement dynamique très différent entre ces deux anions, comme précédemment observés par d'autres groupes [11,15]. En effet, le fait que le régime « haute mobilité » apparaisse à basse température dans le cas des anions chlorure illustre la mobilité nettement plus importante des espèces interfoliaires (anions et eau) par rapport aux matériaux carbonatés. Cette observation peut être expliquée par le fait que les anions carbonate et les molécules d'eau sont impliqués dans un fort réseau de liaisons hydrogène avec les feuillets, ce qui réduit notablement leur mobilité. Une comparaison de la mobilité des espèces en fonction de la densité de charge des feuillets peut également être obtenue grâce à la RMN ^{27}Al. En effet, les matériaux carbonatés étant dans le régime « basse mobilité », on déduit des tendances observées que la mobilité augmente en diminuant la densité de charge des feuillets. L'interprétation est identique dans le cas des anions chlorure qui sont dans le régime « haute mobilité ».

III.3.1.3. Propriétés vibrationnelles

Une étude vibrationnelle a été menée pour ces échantillons échangés. La **figure III-7** présente tout d'abord les spectres Raman des échantillons ex-Cl@MgAl-x et de leurs précurseurs carbonatés dans la gamme 120-4000 cm^{-1}. On constate que les modes de vibrations liés aux feuillets cationiques $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$ ne sont absolument pas affectés par l'échange anionique, ce qui confirme une nouvelle fois la nature topotactique de l'échange. Comme dans le cas du carbonate, ces modes sont légèrement décalés vers les bas nombres d'onde en diminuant la charge des feuillets et le rapport d'aire des bandes $E_u(T)/A_{1g}(T)$ augmente puisque la bande $E_u(T)$ vers 480 cm^{-1} implique majoritairement des cations divalents Mg^{2+}. En parallèle, la totale disparition des modes liés aux anions carbonate et hydrogénocarbonate confirme l'échange total vers les anions chlorure. Etant des espèces sphériques monoatomiques, les anions chlorure ne disposent d'aucun mode de vibration interne. En outre, les modes d'élongation MO-H se déplacent vers les hauts nombres d'onde après échange $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^-$,

surtout dans le cas d'une densité de charge x = 0,33. Ce décalage s'explique par la diminution des liaisons hydrogène entre les hydroxyles des feuillets et les anions interfoliaires, entrainant une légère augmentation de la constante de raideur de la liaison MO-H. Les échantillons chlorurés voient leurs modes d'élongation MO-H être décalés vers les hauts nombres d'onde en diminuant la densité de charge des feuillets à cause de l'affaiblissement des interactions et de la quantité d'anions intercalés [30]. On constate également un élargissement des modes d'élongation MO-H en passant d'une densité de charge des feuillets de 0,33 à 0,25 : cela peut s'expliquer par la fait qu'il n'existe qu'un type d'environnement autour d'un groupement hydroxyle dans le cas d'une densité de charge x = 0,33 ($Mg_2Al(OH)$), mais qu'un second type d'environnement apparait pour les densités de charge inférieures ($Mg_3(OH)$) [30].

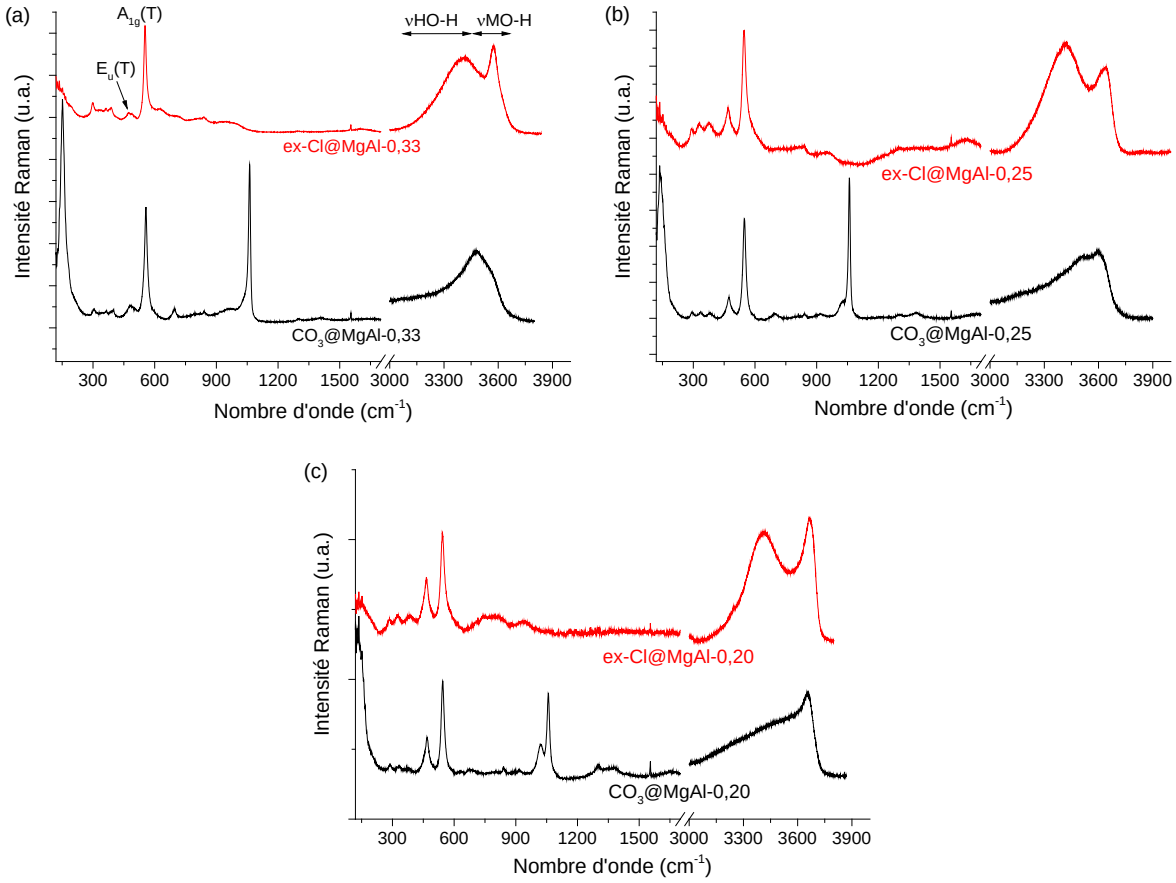


Figure III-7 : Spectres Raman dans la gamme 120-4000 cm^{-1} des échantillons CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) x = 0,20.

De manière à compléter ces investigations, des spectres en infrarouge lointain (LIR) et moyen (MIR) pour les échantillons chlorurés obtenus après échange anionique sont présentés en **figure III-8**. La disparition des modes de vibrations propres aux anions carbonate et hydrogénocarbonate confirme de nouveau l'échange total. Le mode de translation des anions dans la direction (z) est décalé vers les bas nombres d'onde après échange CO_3^{2-} → Cl^-,

puisqu'il était situé vers 230 cm^{-1} dans le cas des anions carbonate (**chapitre II figure II-30**) pour une densité de charge x = 0,33, contre 200 cm^{-1} dans le cas des chlorures. Cette baisse peut être expliquée par la diminution des liaisons hydrogène impliquant ces anions et/ou par les différences de masse entre ces deux anions. De plus, le mode de translation des chlorures est décalé vers les bas nombres d'onde en diminuant la densité de charge des feuillets, ce qui peut être également expliqué par l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les anions, les groupements hydroxyles des feuillets et l'eau. Notons enfin que les modes $E_u(T)$, qui étaient dédoublés pour une densité de charge x = 0,33, sont moyennés pour les densités de charge inférieures, ce qui pourrait être lié à la perte d'ordre cationique à longue distance.

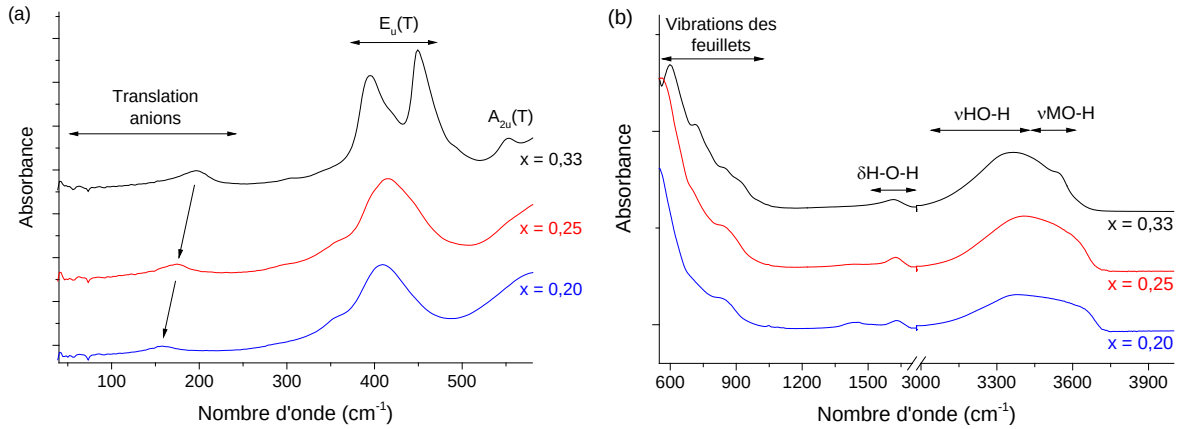


Figure III-8 : Spectres (a) LIR (en transmission) et (b) MIR (ATR) des échantillons ex-Cl@MgAl-x pour x = 0,33, x = 0,25 et x = 0,20.

III.3.2. Hydratation des matériaux chlorurés

Comme dans le cas des anions carbonate, nous allons étudier l'hydratation des matériaux chlorurés. Pour cela, les échantillons sont analysés à humidité ambiante (humidité relative HR ~ 30 %) et sous vide pour favoriser le départ de l'ensemble des molécules d'eau.

III.3.2.1. Adsorption d'eau

Les isothermes d'adsorption d'eau sont mesurées après prétraitement à 100°C pendant 15h pour s'assurer de la déshydratation totale des matériaux. L'allure est comparable avec celle des matériaux carbonatés puisqu'une première zone pour $P/P_0 < 0,05$ caractérise le remplissage des sites les plus énergétiques. Dans la seconde zone ($0,05 < P/P_0 < 0,85$), on observe une prise lente et régulière en eau jusqu'à saturation de l'espace interfoliaire, et la dernière zone ($P/P_0 > 0,85$) caractérise une prise massive en eau correspondant à la condensation intergranulaire ou capillaire (mésopores). Notons toujours la présence d'une hystérèse entre les courbes d'adsorption et de désorption, liée à l'irréversibilité des processus.

En revanche, on n'observe pas de point d'inflexion pour $P/P_0 \approx 0,08$, ce qui semble indiquer l'absence de greffage des anions chlorure aux feuillets. À humidité ambiante, la quantité d'eau est d'autant plus élevée que la densité de charge des feuillets est faible (prise en eau de 12,5 % pour x = 0,33, 15,5 % pour x = 0,25 et 16,5 % pour x = 0,20), puisque le volume disponible dans l'espace interfoliaire est plus important.

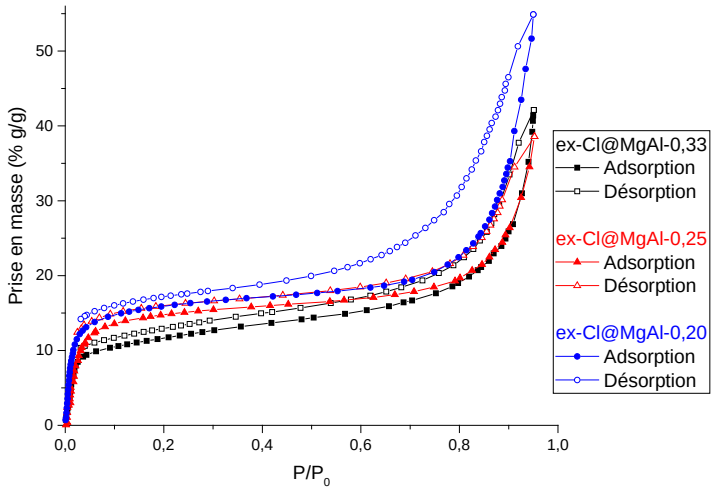


Figure III-9 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons ex-Cl@MgAl-x.

III.3.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX

Les diffractogrammes X de la phase ex-Cl@MgAl-0,33 sont présentés en **figure III-10**, et les paramètres de maille dans le **tableau III-4**. On constate qu'une mise sous vide est suffisante pour déshydrater cet échantillon, un chauffage supplémentaire à plus de 100°C n'apportant aucune modification notable. Les réflexions basales sont décalées vers les hauts angles, traduisant ainsi la contraction de l'espace interfoliaire qui accompagne la perte des molécules d'eau. Par ailleurs, la diminution de la densité électronique dans l'espace interfoliaire entraine l'augmentation du rapport d'intensité I(003)/I(006) [31]. La réflexion vers 19,5°, liée à l'existence d'une supermaille, peut traduire un ordre cationique et/ou anionique à longue échelle [22,23]. Mais la forte similarité de pouvoir diffusant des cations Mg^{2+} et Al^{3+}, ainsi que l'augmentation notable de l'intensité de cette réflexion en déshydratant le matériau nous laisse penser que ces réflexions traduisent plutôt l'ordre anionique. De légères modifications sont observées dans la région 30-50°, mais le polytype est inchangé et demeure $3R_1$. En outre, la valeur de la distance interfoliaire est très intéressante ici puisqu'elle devient nettement inférieure au diamètre d'un anion chlorure libre (3,36 Å). Cette valeur ne laisse aucun doute quant au déplacement des anions Cl^- dans des sites prismatiques et à leur pénétration partielle dans les feuillets suite à la déshydratation des composés, comme précédemment observé [3].

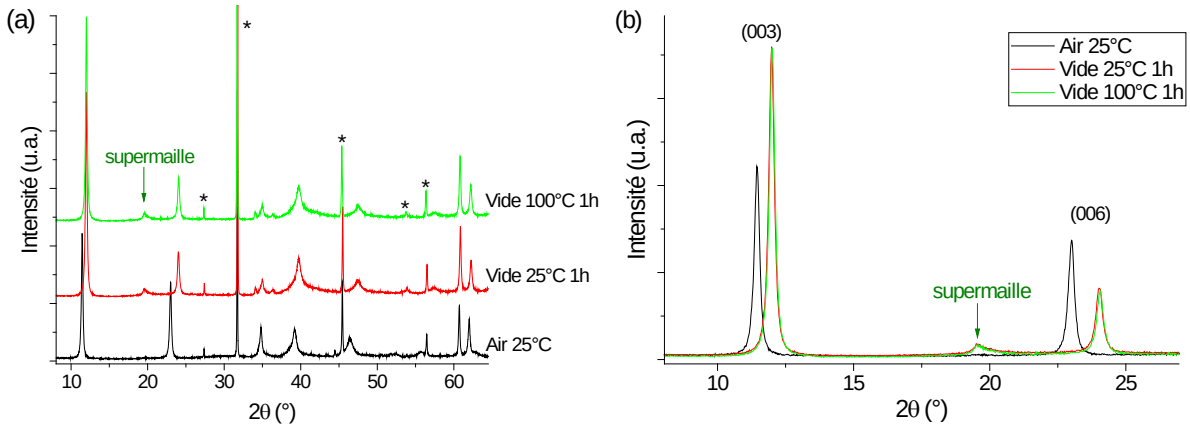


Figure III-10 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,33 par DRX (Cu Kα$_1$) : (a) diffractogrammes complets et (b) zoom dans la zone des bas angles. Les raies fines, indiquées par une étoile, correspondent au porte échantillon et à la référence NaCl ajoutée.

Tableau III-4 : Paramètres de maille de l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,33 en fonction des conditions de déshydratation.

Conditions	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Air 25°C	3,05	7,69	3,28
Vide 25°C 1h	3,05	7,39	2,98
Vide 100°C 1h	3,05	7,38	2,97

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

La déshydratation des échantillons ex-Cl@MgAl-0,25 et ex-Cl@MgAl-0,20 a également été suivie par DRX (**figure III-11**). Les observations sont identiques pour les trois valeurs de la densité de charge des feuillets, puisque la mise sous vide des échantillons à 25°C suffit pour atteindre la déshydratation totale des composés.

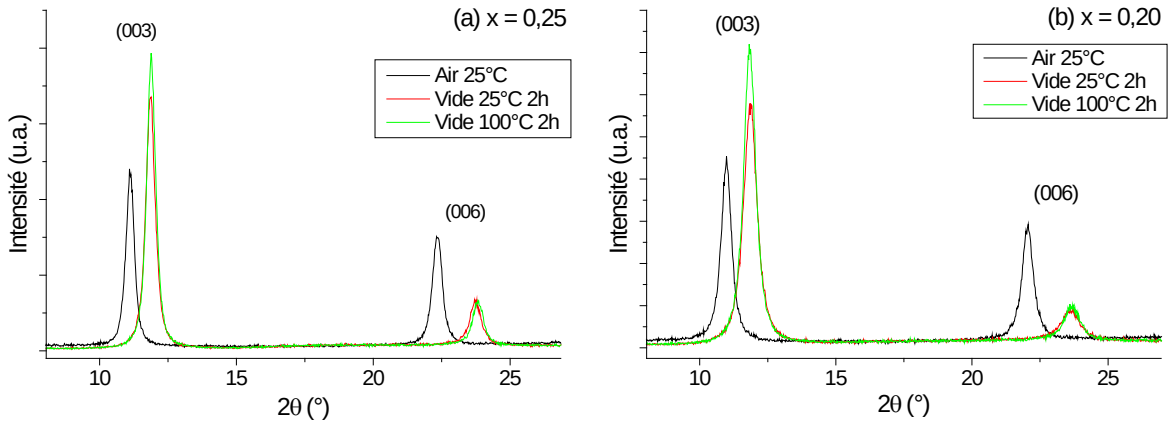


Figure III-11 : Suivi de la déshydratation des l'échantillon (a) ex-Cl@MgAl-0,25 et (b) ex-Cl@MgAl-0,20 par DRX (Cu Kα$_1$) (zoom dans la zone des bas angles).

Les paramètres de maille des matériaux déshydratés sont quant à eux présentés dans le **tableau III-5**. La distance interfoliaire ne varie que très peu entre les différentes densités de charge des feuillets, contrairement à ce que nous avions observé dans le cas des matériaux hydratés (**tableau III-1**). La distance interfoliaire demeure inférieure au diamètre d'un anion chlorure quelle que soit la densité de charge des feuillets : les chlorures pénètrent dans les feuillets cationiques après déshydratation dans tous les cas, avec une profondeur de pénétration très proche pour les trois matériaux, ce qui réduit notablement leur mobilité.

Tableau III-5 : Paramètres de maille des l'échantillon ex-Cl@MgAl-x déshydratés 1h sous vide à 25°C (HR0).

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-Cl@MgAl-0,33 HR0	3,05	7,39	2,98
ex-Cl@MgAl-0,25 HR0	3,07	7,47	3,06
ex-Cl@MgAl-0,20 HR0	3,08	7,49	3,08

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

III.3.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle

Les spectres lointain infrarouge (LIR) et Raman enregistrés dans la gamme spectrale 150-600 cm^{-1} pour l'échantillon ex-Cl@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté (HR0) sont présentés en **figure III-12**. Les modes de vibrations liés aux feuillets cationiques ne sont pas affectés par la déshydratation du composé. On constate néanmoins que les différentes bandes s'affinent après déshydratation grâce à la diminution des liaisons hydrogène impliquant des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. En particulier, les bandes situées entre 300 et 400 cm^{-1} dans les spectres Raman sont nettement mieux résolues. La zone située à plus bas nombre d'onde (< 200 cm^{-1}) correspond aux modes de translation des anions. Il est intéressant de noter qu'après déshydratation, la bande située à environ 200 cm^{-1}, attribuée aux mouvements de translation dans la direction (z), se déplace vers les hauts nombres d'onde du fait de l'augmentation des liaisons hydrogène avec les hydroxyles des feuillets entrainée par la pénétration des anions dans les feuillets. Notons enfin que la bande à environ 70 cm^{-1}, observée après déshydratation, est attribuée aux mouvements de translation des anions dans le plan (xy). Cette bande était probablement située à plus basse fréquence dans le cas d'un matériau hydraté, ce qui explique qu'elle ne soit pas observée sur nos spectres.

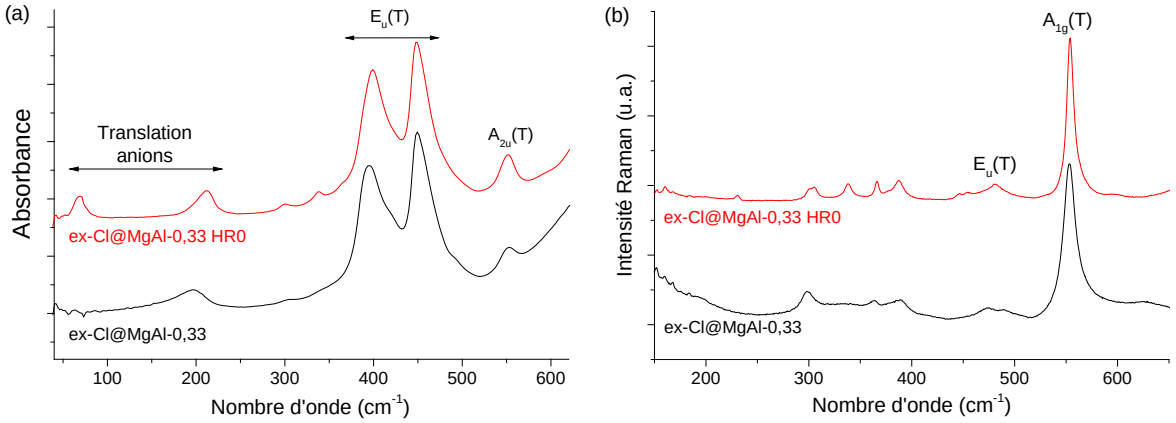


Figure III-12 : Spectres (a) LIR (en transmission) et (b) Raman dans la gamme 50-650 cm^{-1} pour ex-Cl@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté 1h sous vide à 25°C (HR0).

Dans un second temps, des spectres ont été enregistrés en moyen infrarouge (MIR) et en Raman dans la gamme spectrale 600-4000 cm^{-1} durant la déshydratation du composé ex-Cl@MgAl-0,33 (**figure III-13**). L'anion chlorure étant monoatomique, aucune vibration propre à cet anion n'est observable sur les différents spectres vibrationnels. Ainsi, seuls les mouvements de libration des groupements hydroxyles des feuillets et des molécules d'eau sont observables dans la région 600-1000 cm^{-1}, et laissent apparaître d'importantes modifications après déshydratation du composé. Le mode de déformation de l'eau (δH-O-H) disparait, attestant de la déshydratation totale du composé. Enfin, l'étude de la bande d'élongation O-H s'avère intéressante puisque seuls les modes liés aux groupements hydroxyles des feuillets (νMO-H) subsistent après déshydratation. Plusieurs composantes sont observées après déshydratation et correspondent à des hydroxyles non équivalents : des groupements -OH libres et des groupements -OH en interactions avec les anions.

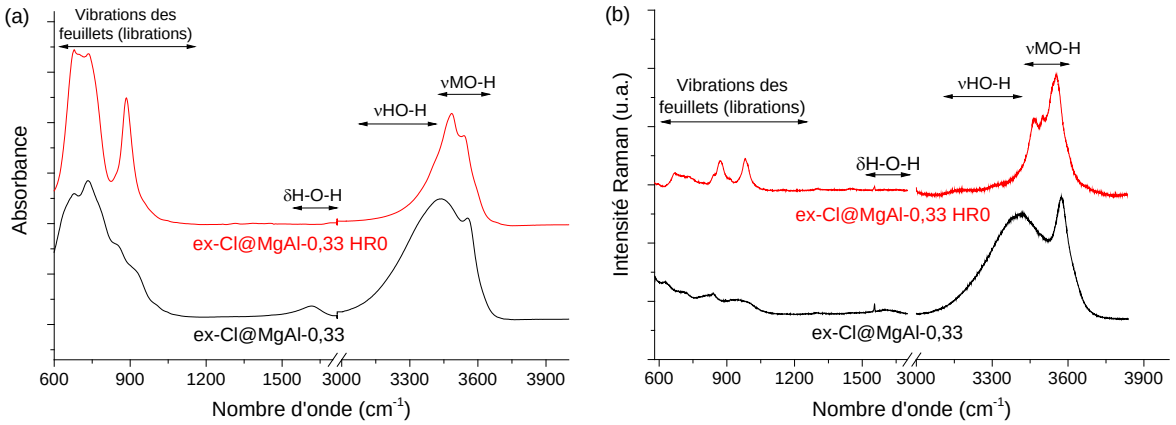


Figure III-13 : Spectres (a) MIR (en transmission, dépôt sur Si) et (b) Raman dans la gamme 600-4000 cm^{-1} pour ex-Cl@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté 1h sous vide à 25°C (HR0).

Enfin, la déshydratation des composés contenant des anions chlorure a également été suivie par spectroscopie vibrationnelle pour les autres valeurs de la densité de charge des feuillets. En particulier, la **figure III-14a** présente les spectres LIR pour les trois matériaux hydratés et déshydratés. De nouveau, le mode de translation des anions se retrouve décalé vers les hauts nombres d'onde en déshydratant le matériau, du fait d'interactions anions-feuillets plus fortes à l'état déshydraté. Le décalage est d'autant plus important que la densité de charge des feuillets est faible, traduisant une plus forte perturbation des anions après déshydratation en diminuant la densité de charge des feuillets. Ces modes sont nettement moins intenses en diminuant la densité de charge du fait de la quantité plus faible d'anions intercalés. La **figure III-14b** présente quant à elle les spectres Raman enregistrés dans la région des élongations O-H. De nouveau, on constate une importante modification du profil spectral dans cette région suite à l'évacuation des molécules d'eau, et les différentes composantes résiduelles correspondent à des groupements MOH non équivalents, avec plusieurs environnements anioniques (hydroxyles libres et en interactions avec les anions) et cationiques (ordre cationique local).

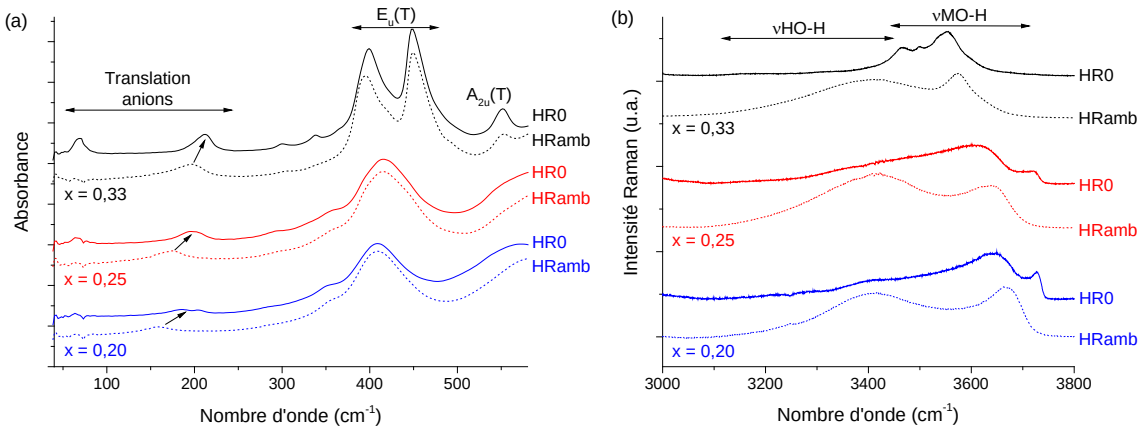


Figure III-14 : Spectres (a) LIR (en transmission) de 50 à 600 cm^{-1} et (b) Raman de 3000 à 4000 cm^{-1} pour les échantillons ex-Cl@MgAl-x hydratés (HRamb) et déshydratés (HR0) 1h sous vide à 25°C. Les spectres des matériaux hydratés sont en pointillés, ceux des matériaux déshydratés en traits pleins.

III.3.3. Bilan ex-Cl@MgAl-x

Dans cette partie, des matériaux chlorurés ont été préparés par échange CO_3^{2-} → Cl^-. L'ensemble des investigations effectuées indique l'obtention d'un échange total sans modification des feuillets cationiques (conservation de l'ordre cationique et du polytype). Contrairement au cas des anions carbonate, impliqués dans un fort réseau de liaisons

hydrogène avec les feuillets et l'eau, le réseau de liaisons hydrogène impliquant les anions chlorure est plus faible, permettant aux anions d'être nettement plus mobiles dans l'espace interfoliaire, comme constaté par RMN MAS ^{1}H et ^{27}Al. Lors de la déshydratation des composés, le départ des molécules d'eau entraine la pénétration partielle des anions chlorure dans les feuillets, renforçant ainsi les liaisons hydrogène avec les feuillets et diminuant leur mobilité comme constaté par Hou *et al.* [14]. Cette réduction de la mobilité des anions chlorure explique très probablement l'inversion observée au niveau de l'évolution de la largeur des satellites en RMN ^{27}Al suite à la déshydratation des composés.

III.3.4. Comparaison avec d'autres halogénures

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la nature de l'halogénure (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) sur quelques résultats mis en relief dans la partie précédente, en particulier sur la résolution des spectres RMN ^{1}H, ou encore sur la fréquence des modes de translation des anions en LIR. Les échantillons sont tous préparés par échange anionique afin de conserver la même matrice.

III.3.4.1. Influence de l'halogénure sur les données cristallographiques

Les diffractogrammes X, ainsi que les paramètres de mailles extraits sont présentés en **figure III-15** et **tableau III-6** respectivement. Les matériaux sont tous caractérisés par un polytype $3R_1$, avec une bonne cristallinité. Si la nature de l'halogénure n'a pas d'influence sur le paramètre de maille *a*, on remarque en revanche d'importantes variations du paramètre c_o et donc de la distance interfoliaire d_{int}, traduites par le décalage des réflexions (003) et (006) vers les bas angles. En effet, la taille de l'halogénure étant plus importante du fluorure vers l'iodure, un gonflement de l'espace interfoliaire est observé. Par ailleurs, le rapport d'intensité I(003)/I(006) diminue nettement en allant vers de gros halogénures comme le bromure ou l'iodure : cette tendance peut aisément s'expliquer par la plus forte densité électronique dans l'espace interfoliaire en passant du fluorure à l'iodure. Pour tous les halogénures, on observe une augmentation notable de la distance interfoliaire en diminuant la densité de charge des feuillets, provoquée par la diminution des interactions entre les feuillets et les anions.

Notons enfin que la distance interfoliaire dans le cas des anions fluorure est relativement proche de celle des matériaux carbonatés. En effet, les anions fluorure étant petits, la distance interfoliaire est en réalité déterminée par la dimension des molécules d'eau intercalées, ce qui explique que la distance soit plus importante que celle des anions seuls [32].

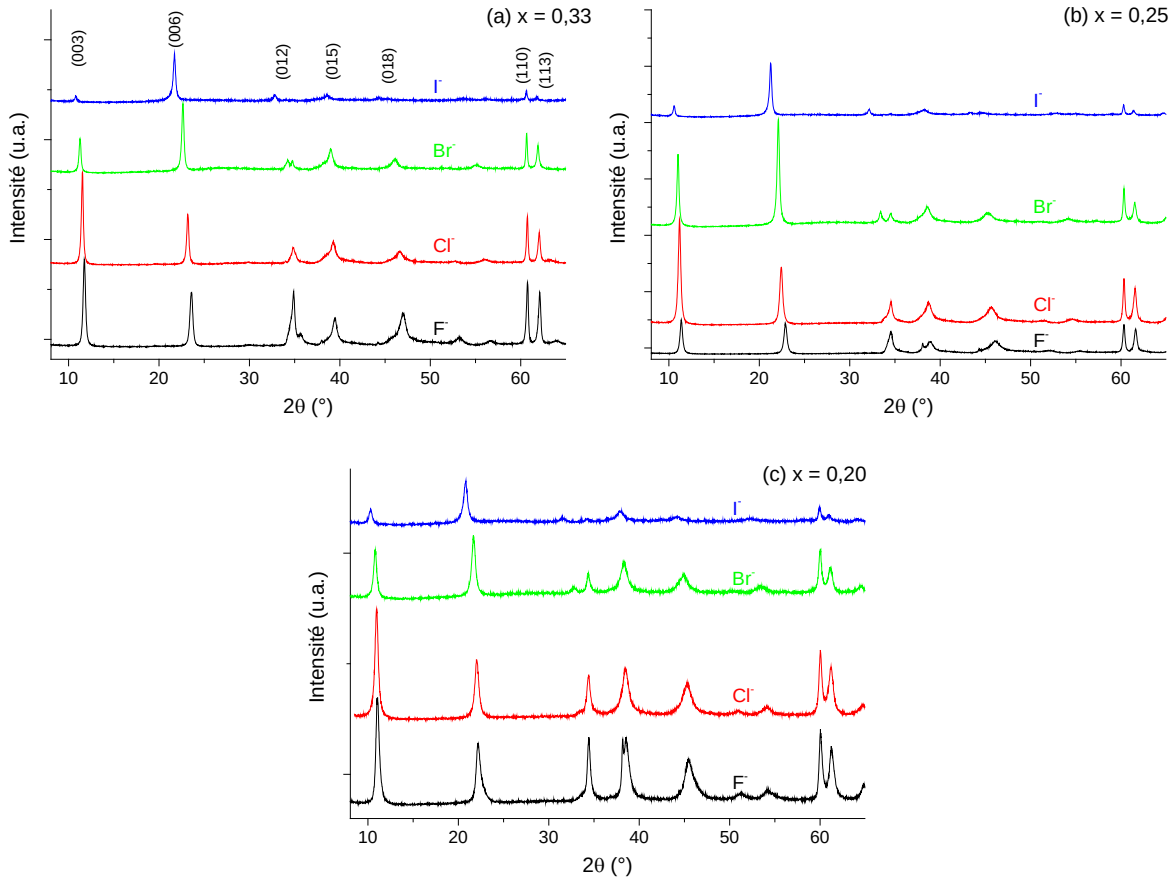


Figure III-15 : Influence de la nature de l'halogénure sur les diffractogrammes X (Cu Kα_1) des échantillons ex-A@MgAl-x pour (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) x = 0,20.

Tableau III-6 : Influence de la nature de l'halogénure sur les paramètres de maille des échantillons ex-A@MgAl-x.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-F@MgAl-0,33	3,05	7,53	3,12
ex-Cl@MgAl-0,33	3,05	7,69	3,28
ex-Br@MgAl-0,33	3,05	7,85	3,44
ex-I@MgAl-0,33	3,05	8,18	3,77
ex-F@MgAl-0,25	3,07	7,78	3,37
ex-Cl@MgAl-0,25	3,07	7,92	3,51
ex-Br@MgAl-0,25	3,07	8,03	3,62
ex-I@MgAl-0,25	3,07	8,36	3,95
ex-F@MgAl-0,20	3,08	8,01	3,60
ex-Cl@MgAl-0,20	3,08	8,07	3,66
ex-Br@MgAl-0,20	3,08	8,18	3,77
ex-I@MgAl-0,20	3,08	8,55	4,14

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

III.3.4.2. Influence de l'halogénure sur les spectres RMN

Nous avons précédemment vu que les spectres RMN ^{1}H sont bien mieux résolus après échange CO_3^{2-} → Cl^-, et que ces différences peuvent être liées à la distribution de déplacement chimique, ou encore à des couplages dipolaires homonucléaires (^{1}H-^{1}H) plus ou moins forts et difficiles à éliminer. Nous allons désormais étudier l'influence de la nature de l'halogénure sur la résolution des spectres RMN ^{1}H. Pour cela, l'étude comparative sera menée sur les matériaux avec une densité de charge des feuillets x = 0,20, puisqu'ils laissent transparaître trois environnements ^{1}H différents (en plus du signal à vide). Les spectres enregistrés pour le carbonate et les quatre halogénures sont présentés en **figure III-16**.

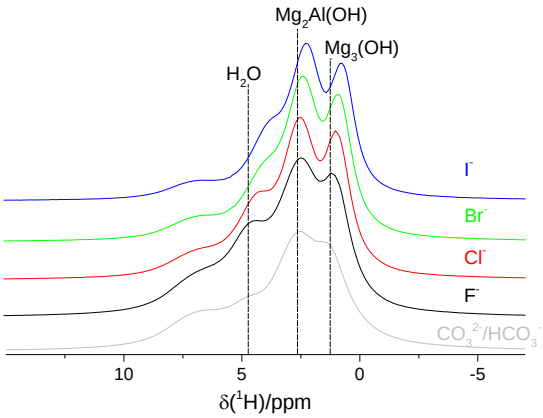


Figure III-16 : Influence de la nature des anions intercalés sur les spectres RMN MAS ^{1}H des matériaux à densité de charge x = 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Du carbonate vers l'iodure, on observe un décalage des différents environnements vers les faibles déplacements chimiques, causé par l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les anions, les hydroxyles des feuillets et l'eau. En parallèle, la résolution des spectres est fortement améliorée du carbonate au fluorure, mais également en passant du fluorure à l'iodure. Ce gain en résolution peut être expliqué par l'augmentation de la distance interfoliaire [26], mais également par l'affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène du fluorure à l'iodure, ce qui doit entrainer une augmentation de la mobilité des espèces intercalées. En revanche, l'importante amélioration entre le carbonate et le fluorure ne peut pas être complètement expliquée par ces hypothèses. Ainsi, on peut penser que des effets de distribution de déplacement chimique sont également à prendre en considération, au même titre que d'éventuels échanges de protons au sein des matériaux. En particulier, nous avons mis en évidence des échanges de protons entre les anions carbonate et hydrogénocarbonate dans le **chapitre II**, et ce transfert n'est probablement pas direct et doit impliquer des

molécules d'eau, voire les groupements hydroxyles des feuillets, ce qui pourrait expliquer la résolution nettement moins bonne dans le cas des matériaux carbonatés.

La dynamique des anions et de l'eau interfoliaire peut être sondée par RMN ^{27}Al grâce à l'étude de la largeur des satellites. Cette étude a notamment confirmé la mobilité accrue des anions chlorure par rapport aux anions carbonate. Nous allons désormais étudier l'influence de la nature de l'halogénure sur cette dynamique interfoliaire. Pour cela, les spectres RMN MAS ^{27}Al des échantillons ex-Cl@MgAl-0,33 et ex-I@MgAl-0,33 sont présentés en **figure III-17**. Les matériaux contenant des halogénures étant dans un régime « haute mobilité », nous avons vu précédemment que la largeur des satellites diminue lorsque la mobilité des espèces interfoliaires augmente. Les bandes de rotation des transitions satellites sont plus fines dans le cas des anions iodure : il semble ainsi que les anions et les molécules d'eau soient plus mobiles dans le cas des matériaux contenant des anions I^- que dans le cas des matériaux contenant Cl^-. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la distance interfoliaire, mais également par la diminution des liaisons hydrogène impliquant les anions, les molécules d'eau et les feuillets. L'existence d'un important désordre dynamique dans le cas des anions iodure a déjà été mise en évidence par DRX et EXAFS [33]. Ces résultats confirment ainsi les hypothèses émises concernant la résolution des spectres RMN ^{1}H.

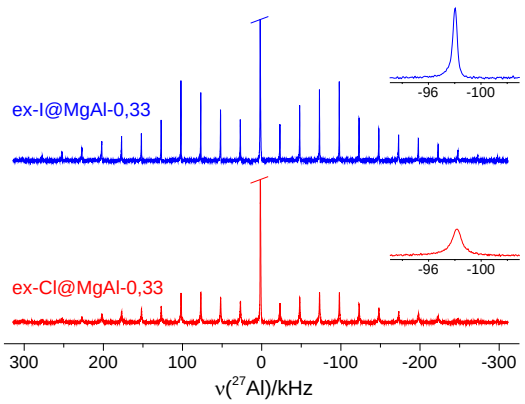


Figure III-17 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des matériaux ex-Cl@MgAl-0,33 et ex-I@MgAl-0,33 avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

III.3.4.3. Influence de l'halogénure sur les spectres LIR

Les halogénures, qui sont des espèces monoatomiques, ne possèdent pas de mode de vibration interne. Ainsi, les spectres vibrationnels ne seront pas étudiés sur une large gamme spectrale, mais les investigations seront concentrées sur la région 30-600 cm^{-1}, permettant notamment d'étudier les modes de translation des anions. Dans le cas du chlorure, le mode de translation

dans la direction (z) est observé quel que soit l'état d'hydratation du matériau, mais le mode de translation dans le plan (xy) n'est quant à lui observable qu'à l'état déshydraté. La **figure III-18** présente ainsi les spectres en infrarouge lointain (LIR) enregistrés pour les matériaux ex-A@MgAl-0,33 contenant des halogénures à l'état déshydraté (mise sous vide des échantillons pendant 1h à 25°C).

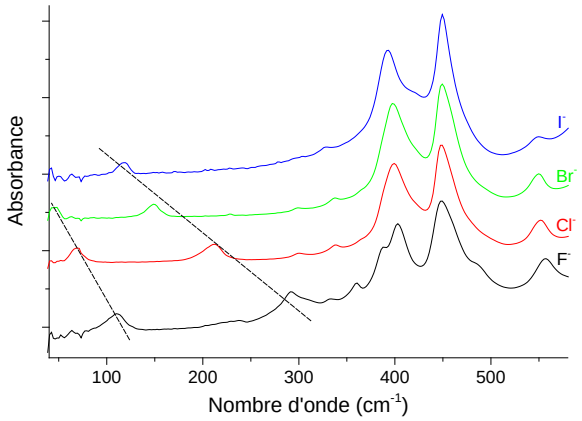


Figure III-18 : Influence de la nature de l'halogénure sur les spectres LIR (en transmission) des échantillons ex-A@MgAl-x déshydratés sous vide à 25°C pendant 1h (HR0).

La position des deux bandes associées aux mouvements de translation des anions dans le plan (xy) et dans la direction (z) dépend de la nature de l'halogénure. En effet, ces modes sont décalés vers les bas nombres d'onde du fluorure vers l'iodure, ce qui peut s'expliquer par les différences de masse entre ces anions et/ou par l'affaiblissement des liaisons hydrogène.

Ainsi, nous avons vu dans cette partie que la nature de l'halogénure influe sur les propriétés structurales et dynamiques des matériaux. Dans les parties suivantes, nous allons étudier de manière plus détaillée les phases HDL contenant des anions polyatomiques.

III.4. Cas des HDLs contenant des anions perchlorate (ClO_4^-)

III.4.1. Caractérisation des matériaux perchloratés

III.4.1.1. Analyse structurale et chimique

Les diffractogrammes X des échantillons obtenus après échange anionique CO_3^{2-} → ClO_4^- sont présentés en **figure III-19**, et les paramètres de maille extraits sont regroupés dans le **tableau III-7**. Les réflexions basales (003) et (006) sont décalées vers les bas angles, ce qui traduit l'intercalation des anions perchlorate occupant plus d'espace que les anions carbonate. Ces réflexions demeurent relativement fines après échange anionique, confirmant le maintien de la cristallinité du composé. Le polytype $3R_1$ du matériau est également conservé, comme

l'atteste la présence des réflexions (012), (015) et (018) dans la région 30-50°. Les anions perchlorate ont une symétrie T_d dans leur forme libre, et conduisent généralement à une symétrie octaédrique des sites interfoliaires lorsque ces anions sont directement intercalés durant la synthèse du matériau comme dans le cas des anions sulfate [34,35]. Le fait que le polytype $3R_1$ soit conservé après échange nous montre que les anions perchlorate ajustent leur géométrie à celle des sites interfoliaires. La distance moyenne entre deux cations (paramètre *a*) est inchangée par rapport aux matériaux carbonatés précurseurs, et augmente lorsque la densité de charge des feuillets diminue de par la taille inférieure des cations Al^{3+} par rapport à Mg^{2+}. L'évolution du paramètre c_o (et d_{int}) est intéressante puisque les variations observées en fonction de la densité de charge des feuillets sont deux à trois fois plus faibles que dans le cas des anions CO_3^{2-} et Cl^-. La distance interfoliaire est ainsi majoritairement dominée par des effets stériques et peu par les interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions, qui sont nettement plus faibles dans le cas des anions perchlorate.

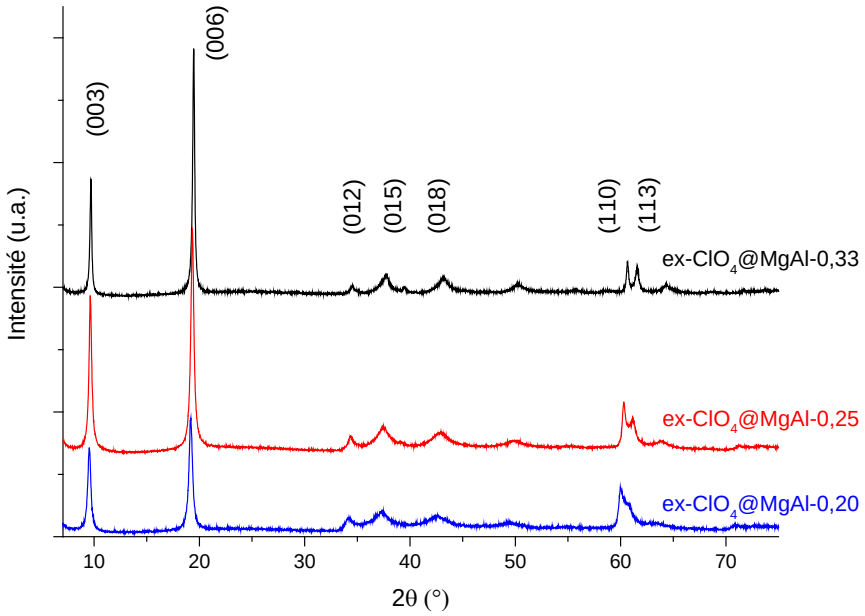


Figure III-19 : Effets de la densité de charge des feuillets sur les diffractogrammes X (Cu Kα_1) des matériaux ClO_4@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Tableau III-7 : Paramètres de maille des phases ClO_4@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Echantillon	*a* (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-ClO_4@MgAl-0,33	3,05	9,11	4,70
ex-ClO_4@MgAl-0,25	3,07	9,17	4,76
ex-ClO_4@MgAl-0,20	3,08	9,25	4,84

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

Les quantités d'éléments métalliques, déterminées par ICP-AES, sont reportées dans le **tableau III-8**. Le ratio R et la densité de charge des feuillets sont globalement conservés après échange, même si on note une faible variation (~ 5 %) dans le cas des échantillons ex-ClO_4@MgAl-0,25 et ex-ClO_4@MgAl-0,20. Dans la suite de cette partie, nous continuerons de désigner les échantillons par leurs formules théoriques.

Tableau III-8 : Contrôle du ratio R (= $[Mg^{II}]/[Al^{III}]$) et de la densité de charge des feuillets x (= $[Al^{III}]/([Al^{III}] + [Mg^{II}])$) après échange anionique CO_3^{2-} → ClO_4^-.

Echantillon	Formule théorique	$R_{théo}$	$x_{théo}$	R_{exp}	x_{exp}
ex-ClO_4@MgAl-0,33	$Mg_2Al(OH)_6ClO_4 \cdot zH_2O$	2	0,33	1,99	0,33
ex-ClO_4@MgAl-0,25	$Mg_3Al(OH)_8ClO_4 \cdot zH_2O$	3	0,25	2,87	0,26
ex-ClO_4@MgAl-0,20	$Mg_4Al(OH)_{10}ClO_4 \cdot zH_2O$	4	0,20	3,77	0,21

III.4.1.2. Etude par RMN

Les spectres RMN MAS ^1H des échantillons perchloratés sont présentés en **figure III-20**. Comme dans le cas des halogénures, la résolution est nettement améliorée après échange CO_3^{2-} → ClO_4^- grâce à une distance interfoliaire plus importante et à une mobilité accrue des espèces interfoliaires par affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène.

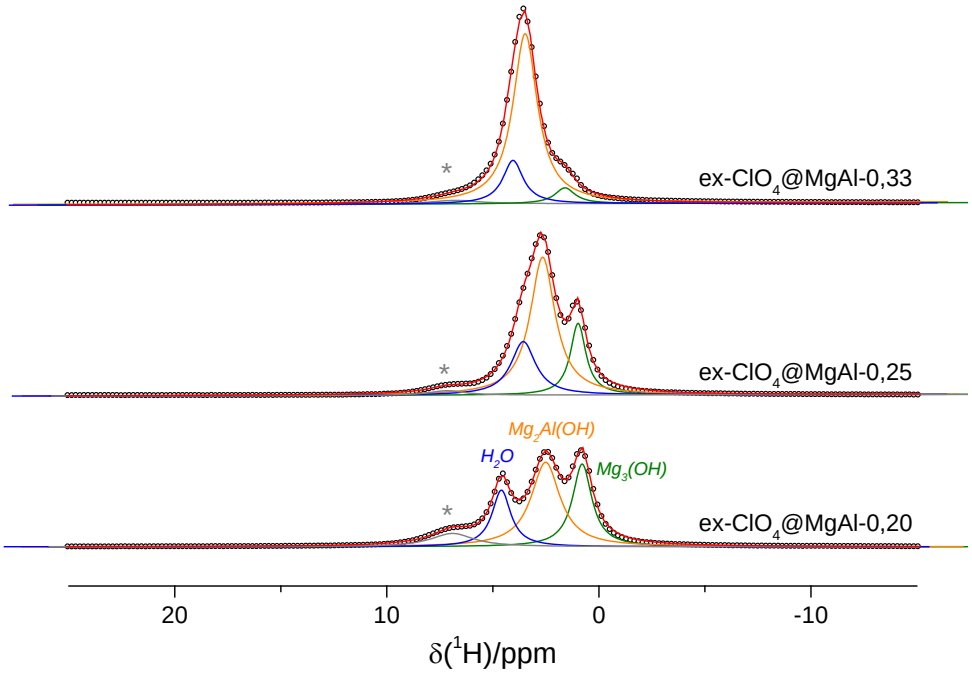


Figure III-20 : Décomposition des spectres RMN MAS ^1H des matériaux ex-ClO_4@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K). Le spectre expérimental est en ronds noirs, les composantes $Mg_3(OH)$ en vert, $Mg_2Al(OH)$ en orange, H_2O en bleu, le signal de la sonde en gris (*), l'ajustement global en rouge.

Les quantités relatives des différents environnements ^{1}H au sein des feuillets sont fournies dans le **tableau III-9**. On note de nouveau la présence d'un environnement $Mg_3(OH)$ dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, légèrement plus importante que dans le cas des précurseurs carbonatés, malgré la conservation du ratio R (**tableau III-8**). Dans le cas des densités de charge inférieures, les valeurs sont relativement proches de celles des matériaux carbonatés, ce qui confirme le maintien de la distribution de cations.

Tableau III-9 : Quantification des environnements $Mg_3(OH)$ et $Mg_2Al(OH)$ à partir des décompositions des spectres RMN MAS ^{1}H des matériaux ex-ClO_4@MgAl-x.

Echantillon	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$
ex-ClO_4@MgAl-0,33	93	7
ex-ClO_4@MgAl-0,25	76	24
ex-ClO_4@MgAl-0,20	62	38

Des spectres ^{27}Al ont été enregistrés pour ces trois échantillons et sont présentés en **figure III-21**. Les acquisitions à température variable montrent que les matériaux contenant des anions perchlorate sont dans le régime « haute mobilité » comme dans le cas des anions chlorure puisque la largeur à mi-hauteur des satellites augmente en refroidissant l'échantillon. Hou *et al.* ont déjà montré que les anions perchlorate peuvent subir des mouvements rapides de réorientation dans l'interfoliaire en présence de molécules d'eau [13]. L'existence de ces mouvements rapides dans le cas des anions perchlorate explique le fait que ces matériaux se trouvent dans le régime « haute mobilité » autour de la température ambiante, contrairement aux matériaux carbonatés qui sont dans le régime « basse mobilité ».

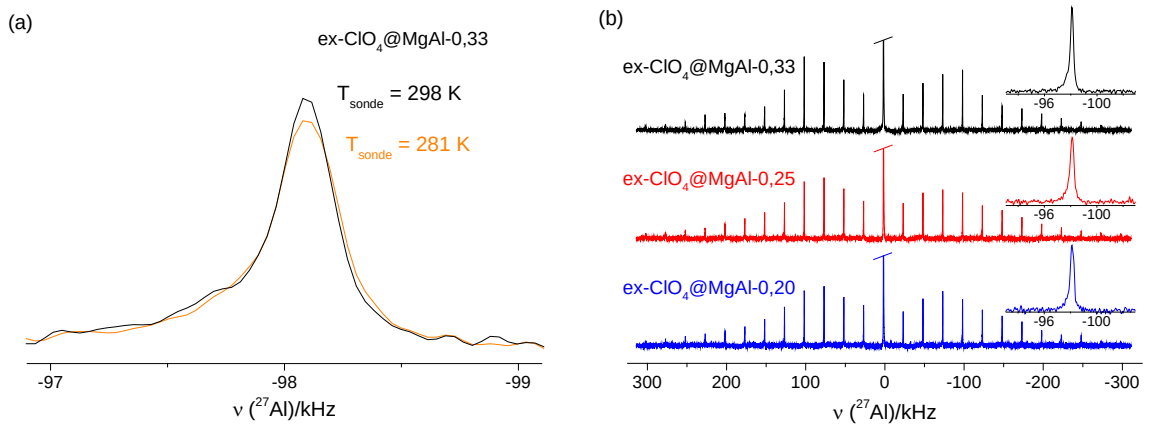


Figure III-21 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de ex-ClO_4@MgAl-x (a) influence de la température sur les satellites et (b) influence de la densité de charge des feuillets avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Enfin, l'influence de la densité de charge des feuillets est relativement faible sur la largeur des bandes de rotation des transitions satellites contrairement aux cas des anions CO_3^{2-} et Cl^-. Il semble ainsi que les interactions entre les anions, les feuillets et l'eau soient faibles et de même nature quelle que soit la densité de charge des feuillets, et que les propriétés dynamiques des espèces interfoliaires soient sensiblement identiques. Ce résultat va dans le même sens que les analyses effectuées par DRX puisqu'aucune influence de la densité de charge des feuillets sur la distance interfoliaire n'était observée.

III.4.1.3. Propriétés vibrationnelles

Les spectres Raman et infrarouge des matériaux contenant des anions perchlorate sont présentés en **figures III-22** et **III-23**. La disparition des modes de vibrations des anions carbonate et hydrogénocarbonate, et le maintien des modes $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$ confirme l'échange total vers les anions perchlorate sans modification majeure des feuillets. Dans sa forme libre, le perchlorate appartient au groupe de symétrie T_d et possède les modes de vibration suivants :

- l'élongation symétrique (ν_1), active en Raman vers 930 cm^{-1}.
- la déformation symétrique (ν_2), active en Raman vers 460 cm^{-1}.
- l'élongation antisymétrique (ν_3), active en IR et Raman vers 1080 cm^{-1}.
- la déformation antisymétrique (ν_4), active en IR et Raman vers 625 cm^{-1}.

Sur les spectres infrarouge, le mode d'élongation symétrique (ν_1) est activé, et on observe une levée totale de dégénérescence des trois modes d'élongation antisymétrique (ν_3), traduisant ainsi la baisse de symétrie des anions perchlorate de T_d vers C_{2v} (voire C_s ou C_1). Par ailleurs, on n'observe pas de variation notable des modes de vibrations des anions perchlorate en fonction de la densité de charge des feuillets, et le mode de translation des anions est très peu affecté également. Ce résultat indique une nouvelle fois que la nature des interactions semble être identique quelle que soit la densité de charge des feuillets, et que les propriétés structurales et dynamiques des espèces intercalées sont relativement proches pour les matériaux contenant des anions perchlorate. Comme observé dans le cas des anions chlorure, les modes d'élongation MO-H sont situés à plus hauts nombres d'onde que ceux des matériaux carbonatés à cause de l'affaiblissement des liaisons hydrogène. Par ailleurs, ces modes sont décalés vers les hauts nombres d'onde en diminuant la densité de charge des feuillets à cause de la baisse de la quantité d'anions dans l'espace interfoliaire.

Le mode de déformation de l'eau vers 1650 cm^{-1} apparait comme une bande relativement fine sur les spectres infrarouge, ce qui indique que l'eau est peu perturbée et n'interagit que très peu avec les anions perchlorate et les feuillets cationiques par liaisons hydrogène. En théorie, la déshydratation de ce type de matériau devrait ainsi être relativement simple.

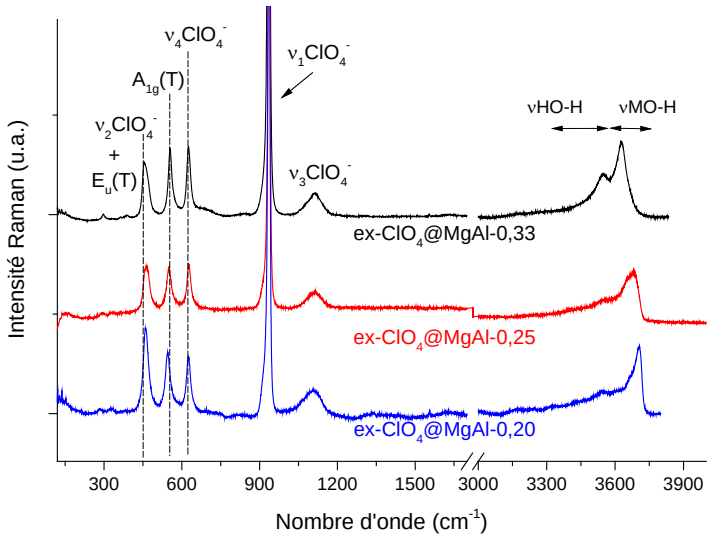


Figure III-22 : Spectres Raman dans la gamme 120-4000 cm^{-1} des matériaux ex-ClO_4@MgAl-x.

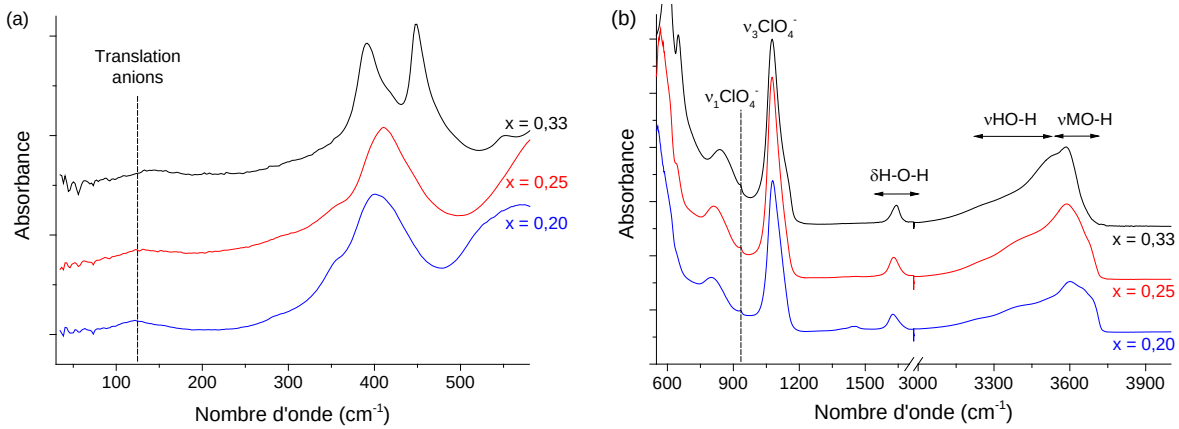


Figure III-23 : Spectres (a) LIR (en transmission) et (b) MIR (ATR) des échantillons ex-ClO_4@MgAl-x pour x = 0,33, x = 0,25 et x = 0,20.

III.4.2. Hydratation des matériaux perchloratés

Nous avons vu dans la partie précédente que les propriétés structurales et dynamiques des anions et des molécules d'eau pour un matériau stocké à humidité ambiante semblent être identiques quelle que soit la densité de charge des feuillets. Ainsi, l'influence de l'hydratation pour ce type de matériaux ne sera étudié que dans le cas d'une densité de charge x = 0,33.

III.4.2.1. Adsorption d'eau

L'allure de l'isotherme d'adsorption d'eau est nettement différente de celle rencontrée dans le cas des anions CO_3^{2-} et Cl^-. En effet, la première zone correspond toujours à une prise rapide en eau jusqu'à P/P_0 = 0,05, correspondant à une molécule d'eau par anion, et suivie d'une prise lente en eau jusqu'à P/P_0 = 0,6. C'est ici que l'isotherme diffère de celles reportées précédemment, puisqu'une nouvelle prise majeure en eau est observée : on passe d'une à trois molécules d'eau par anion très rapidement. Cette seconde prise en eau a déjà été étudiée par Iyi *et al*. qui ont notamment observé une expansion importante de la distance interfoliaire par DRX à une humidité relative d'environ 60 %, indiquant l'apparition d'une couche d'eau entre les feuillets et les anions [36]. Enfin, la dernière zone (P/P_0 > 0,85) est caractérisée par une prise importante en eau correspondant à la condensation intergranulaire ou capillaire (mésopores).

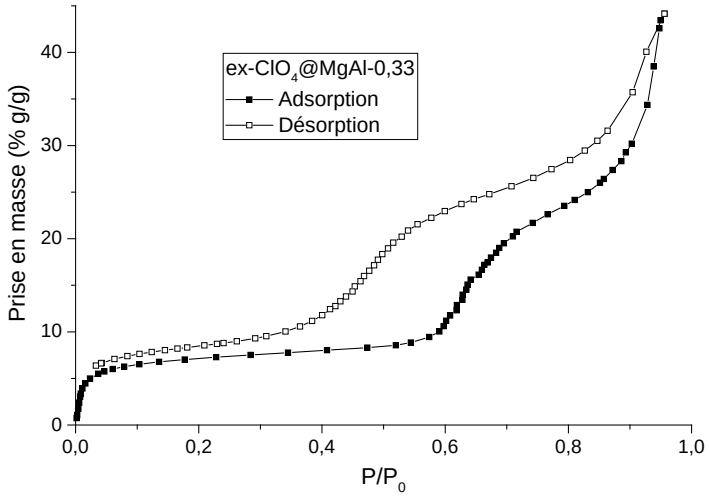


Figure III-24 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons ex-ClO_4@MgAl-0,33.

III.4.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX

Les molécules d'eau étant faiblement liées aux feuillets et aux anions, la déshydratation complète du matériau est atteinte très rapidement sous vide à 25°C (aucun changement n'est observé au-delà). Les diffractogrammes X des échantillons contenant des anions ClO_4^- sont présentés en **figure III-25**, et les paramètres de maille extraits sont fournis dans le **tableau III-10**. On observe un décalage des réflexions basales en déshydratant l'échantillon, traduisant la diminution de la distance interfoliaire d_{int} de 4,70 à 4,38 Å entrainée par le départ des molécules d'eau. Les atomes d'oxygène des anions perchlorate se rapprochent ainsi des feuillets, ce qui pourrait entrainer un renforcement des liaisons hydrogène. L'augmentation du

rapport I(003)/I(006) en déshydratant le matériau est liée à une diminution de la densité électronique dans les plans (006), causée par le départ des molécules d'eau. Une réflexion vers 19,5° est visible après déshydratation de l'échantillon et illustre de nouveau l'existence d'un probable ordre cationique et/ou anionique dans l'espace interfoliaire. Notons néanmoins que les réflexions dans la zone 30-50° sont nettement élargies après déshydratation, traduisant l'augmentation importante des défauts turbostratiques ou l'existence de plusieurs polytypes.

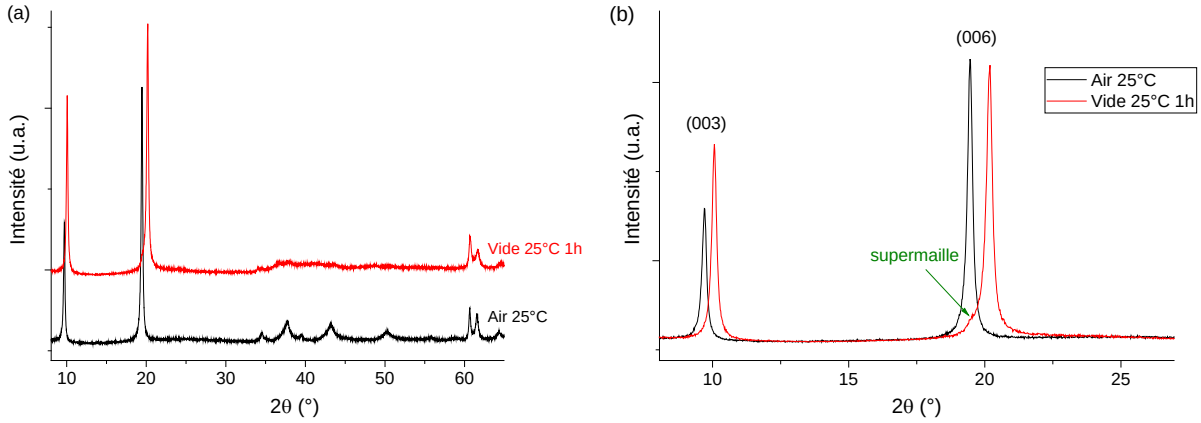


Figure III-25 : Suivi de la déshydratation de l'échantillon ex-ClO_4@MgAl-0,33 par DRX (Cu Kα_1) : (a) diffractogrammes complets et (b) zoom dans la zone des bas angles.

Tableau III-10 : Paramètres de maille de l'échantillon ex-ClO_4@MgAl-0,33 en fonction de son état d'hydratation (HRamb et HR0).

Conditions	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Air 25°C (HRamb)	3,05	9,11	4,70
Vide 25°C 1h (HR0)	3,05	8,79	4,38

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

III.4.2.3. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle

Les spectres lointain infrarouge (LIR) et Raman enregistrés dans la gamme spectrale 100-600 cm^{-1} pour l'échantillon ex-ClO_4@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté (HR0) sont présentés en **figure III-26**. Les modes de vibrations liés aux feuillets cationiques ne sont absolument pas affectés par la déshydratation du composé. Le mode de translation des anions se retrouve décalé d'environ 15 cm^{-1}, ce qui illustre une augmentation de la force des liaisons hydrogène entre les anions et les hydroxyles des feuillets suite à la contraction de l'espace interfoliaire. Peu de modifications sont observées au niveau des modes ν_2 et ν_4 des anions ClO_4^- : en effet, la levée de dégénérescence de ces modes de vibrations est encore observée après déshydratation, ce qui indique que la symétrie des anions ClO_4^- demeure non tétraédrique.

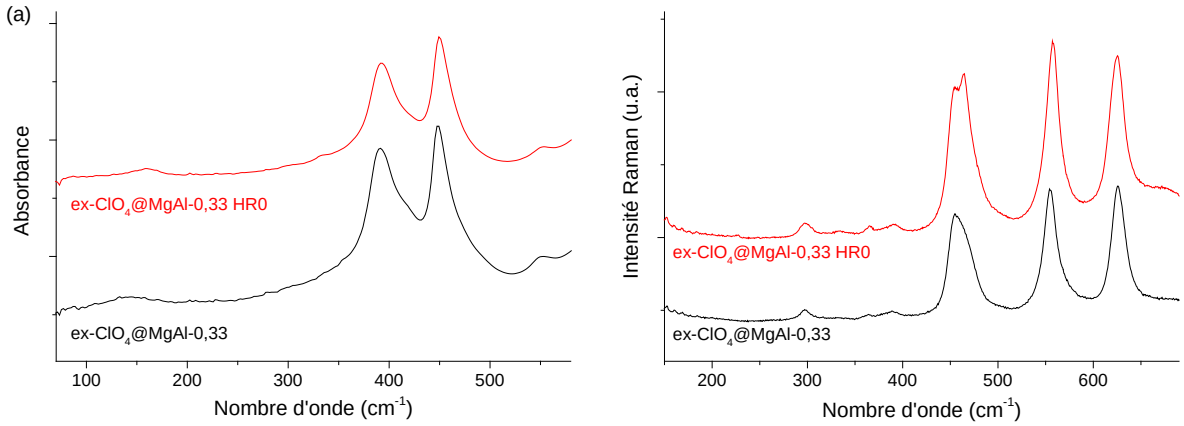


Figure III-26 : Spectres (a) LIR (en transmission) et (b) Raman dans la gamme 100-650 cm^{-1} pour l'échantillon ex-ClO_4@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté 1h sous vide à 25°C (HR0).

Les spectres en moyen infrarouge (MIR) et Raman dans la gamme spectrale 600-4000 cm^{-1} (**figure III-27**) permettent de vérifier la déshydratation des échantillons avec disparition totale du mode de déformation δH-O-H de l'eau. Les modes ν_1 et ν_3 des anions perchlorate sont inchangés après déshydratation, ce qui confirme l'absence de modification de la symétrie des anions carbonate après déshydratation. Enfin, les modes d'élongation νHO-H des molécules d'eau disparaissent après déshydratation, et les modes d'élongation νMO-H semblent s'élargir, traduisant une perturbation plus importante des hydroxyles suite à la contraction de l'espace interfoliaire, voire l'existence de plusieurs environnements différents.

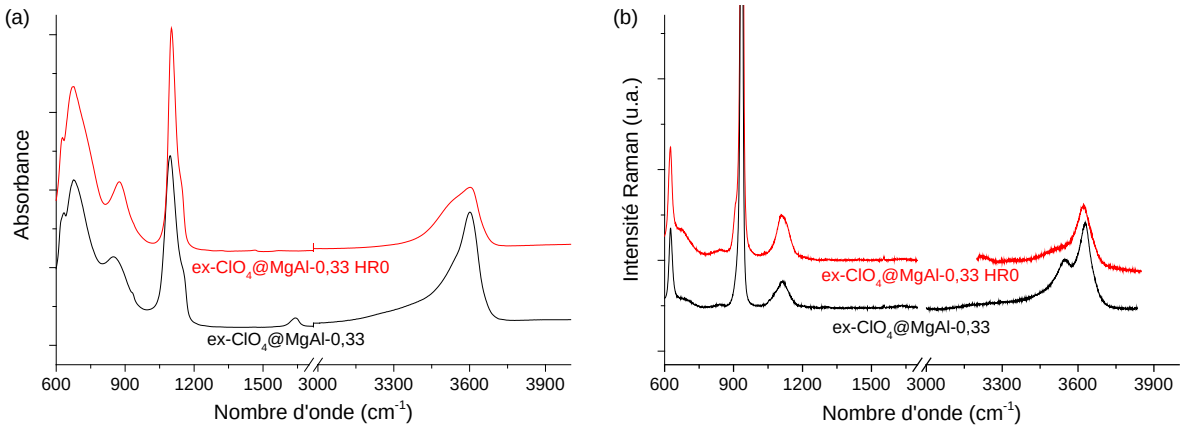


Figure III-27 : Spectres (a) MIR (en transmission, dépôt sur Si) et (b) Raman dans la gamme 600-4000 cm^{-1} pour ex-ClO_4@MgAl-0,33 hydraté et déshydraté 1h sous vide à 25°C (HR0).

III.4.3. Bilan ex-ClO_4@MgAl-x

L'étude des matériaux contenant des anions ClO_4^- s'avère très intéressante, puisque les interactions mises en jeu entre les espèces interfoliaires et les feuillets cationiques sont

relativement faibles, et très proches quelle que soit la densité de charge des feuillets. Ainsi, la distance interfoliaire ne varie que très peu d'un échantillon à l'autre, et est globalement déterminée par des effets stériques. Les propriétés structurales et dynamiques des anions intercalés sont sensiblement identiques quelle que soit la densité de charge des feuillets. Par ailleurs, les phénomènes dynamiques observés dans le cas des anions perchlorate sont nettement plus importants que dans le cas des matériaux carbonatés puisque les interactions mises en jeu sont faibles et permettent aux anions ClO_4^- de se réorienter très rapidement en présence d'eau. Ces molécules d'eau sont quant à elles très peu perturbées, et n'interagissent que très peu avec les anions et les feuillets. Ainsi, la déshydratation du matériau est facilement atteinte, et semble entraîner un rapprochement des atomes d'oxygènes du perchlorate vers les feuillets cationiques. La mobilité des anions doit ainsi être amoindrie en l'absence d'eau.

La dernière partie de ce chapitre va maintenant être consacrée à l'étude des matériaux contenant des anions nitrate.

III.5. Cas particulier des HDLs contenant des anions nitrate (NO_3^-)

L'étude des matériaux contenant des anions nitrate s'avère très intéressante de par l'analogie des anions NO_3^- et CO_3^{2-}. En effet, ces deux anions ont une géométrie plane, et sont ainsi caractérisés par une symétrie D_{3h} lorsqu'ils ne sont pas perturbés. La différence majeure réside évidemment dans la charge de ces deux espèces anioniques. Les matériaux contenant des anions nitrate vont ainsi être étudiés par DRX, RMN et spectroscopie vibrationnelle, dans le but de sonder la structuration et la dynamique des espèces intercalées.

III.5.1. Caractérisation des matériaux nitratés

III.5.1.1. Analyse structurale et chimique

Les diffractogrammes X des matériaux nitratés sont présentés en **figure III-28**, et les paramètres de mailles extraits dans le **tableau III-11**. La distance moyenne entre deux cations (paramètre *a*) et le polytype sont maintenus après échange anionique. La densité de charge des feuillets génère des modifications importantes et surprenantes au niveau de la distance interfoliaire, alors que les anions carbonate et nitrate sont de dimension relativement proche [21]. En théorie, la diminution de la densité de charge des feuillets entraine un affaiblissement des interactions coulombiennes, et une hausse de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire : on s'attend ainsi à une augmentation de la distance interfoliaire en passant d'une densité de charge x = 0,33 à x = 0,20 comme dans le cas des anions CO_3^{2-}. En revanche, la tendance est

opposée dans le cas des anions NO_3^- : il est ainsi évident qu'une réorganisation importante de l'espace interfoliaire intervient en modifiant la densité de charge des feuillets.

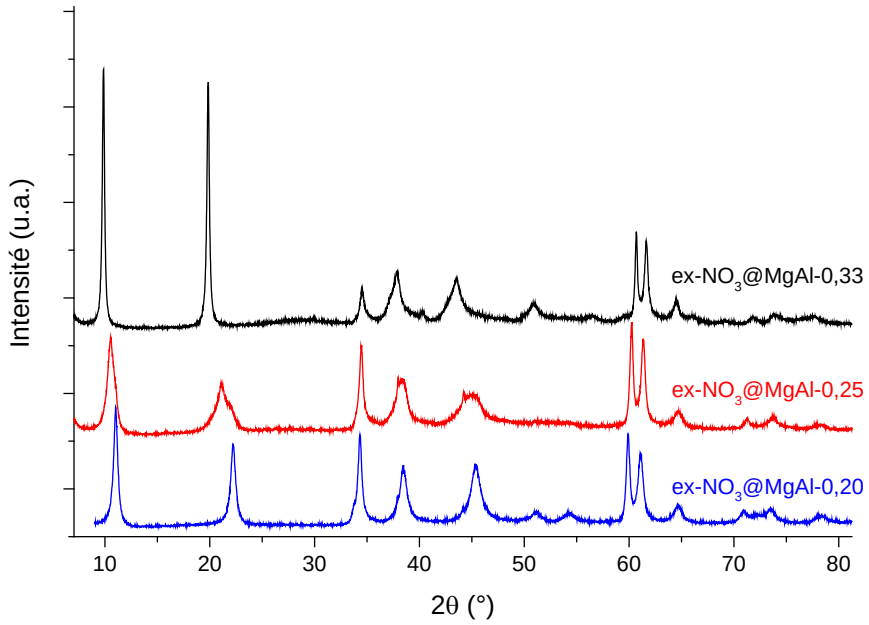


Figure III-28 : Effets de la charge des feuillets sur les diffractogrammes X (Cu Kα_1) des matériaux ex-NO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Tableau III-11 : Paramètres de maille des phases ex-NO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-NO_3@MgAl-0,33	3,05	8,95	4,54
ex-NO_3@MgAl-0,25	3,07	8,40 ; 8,00	3,99 ; 3,59
ex-NO_3@MgAl-0,20	3,08	8,00	3,59

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

Plusieurs modèles d'organisation des anions nitrate intercalés ont d'ores et déjà été proposés [9], et sont présentés dans la **figure III-29**. En particulier, une orientation couchée (modèle « flat-lying ») des anions NO_3^- comme dans le cas des anions CO_3^{2-} est probable lorsqu'il y a peu d'anions dans l'espace interfoliaire. En revanche, la quantité d'anions étant plus importante dans le cas des densités de charge plus élevées, le modèle précédent peut devenir défavorable de par la trop grande proximité des anions. Ainsi, il est possible d'envisager la formation d'une bicouche avec une orientation couchée (modèle « stick-lying »), ou une monocouche avec une orientation inclinée (modèle « tilt-lying ») permettant de rapprocher les anions NO_3^-. Wang *et al.* ont notamment montré par DRX et infrarouge (ATR) que l'organisation la plus probable à l'état hydraté s'avère être le modèle « tilt-lying » avec un angle d'inclinaison α des anions nitrate dépendant de la densité de charge des feuillets [37].

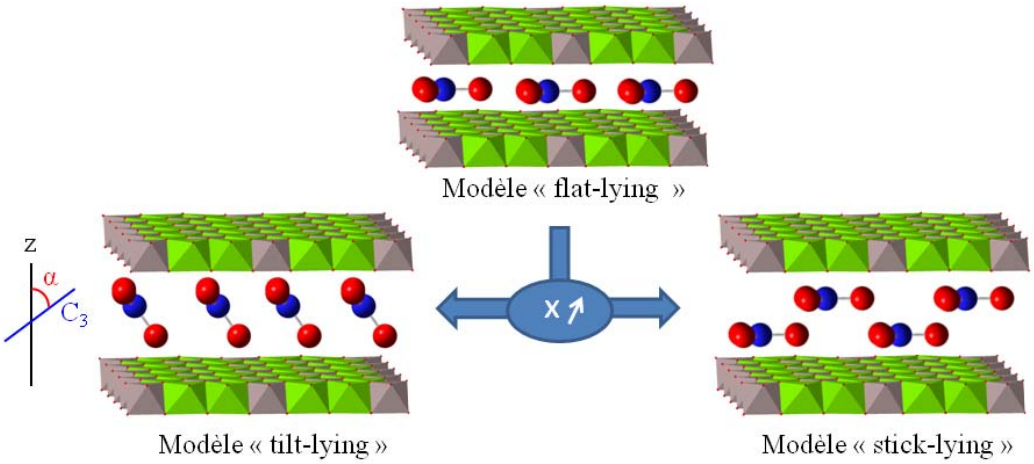


Figure III-29 : Modèles d'organisation des anions NO_3^- d'après [9,37].

Ainsi, dans le cas d'une densité de charge x = 0,20, la distance interfoliaire (3,59 Å) proche de celle du matériau carbonaté traduit une orientation quasiment couchée des anions nitrate ($\alpha \approx 0°$). En augmentant la densité de charge à x = 0,33, l'expansion importante de l'espace interfoliaire (d_{int} = 4,54 Å) pourrait illustrer l'inclinaison du plan des anions NO_3^- avec un angle α proche de 90° (orientation quasiment verticale). Dans le cas intermédiaire à x = 0,25, le diffractogramme X laisse apparaitre une première distance interfoliaire majoritaire à 3,99 Å, pouvant correspondre à une orientation inclinée des nitrates avec un angle α proche de 45°. Mais les réflexions basales sont dédoublées, avec présence d'une seconde distance interfoliaire minoritaire à 3,59 Å, correspondant à l'orientation couchée rencontrée dans le cas de x = 0,20. Deux hypothèses peuvent être émises, puisqu'on peut envisager deux phases distinctes, ou une phase unique avec interstratification aléatoire [37]. Les modèles proposés en fonction de la densité de charge des feuillets sont présentés en **figure III-30**.

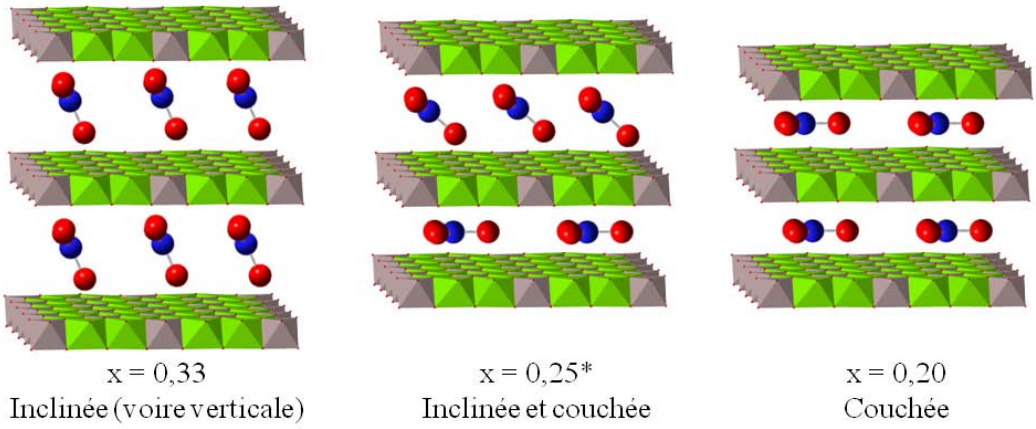


Figure III-30 : Orientation dans anions NO_3^- dans l'espace interfoliaire en fonction de la densité de charge des feuillets (molécules d'eau non représentées). *Pour x = 0,25, deux modèles sont envisageables avec deux phases distinctes ou une phase unique avec interstratification aléatoire.

Par ailleurs, la composition des feuillets est déterminée par ICP-AES (**tableau III-12**). On constate une légère diminution des ratios métalliques, pouvant traduire une altération des feuillets un peu plus importante que dans le cas des autres échanges. Cependant, les ratios restent cohérents et nous continuerons de désigner les échantillons par leur formule théorique.

Tableau III-12 : Contrôle du ratio R (= $[Mg^{II}]/[Al^{III}]$) et de la densité de charge des feuillets x (= $[Al^{III}]/([Al^{III}] + [Mg^{II}])$) après échange anionique $CO_3^{2-} \rightarrow NO_3^-$.

Echantillon	Formule théorique	$R_{théo}$	$x_{théo}$	R_{exp}	x_{exp}
ex-NO_3@MgAl-0,33	$Mg_2Al(OH)_6NO_3 \cdot zH_2O$	2	0,33	1,83	0,35
ex-NO_3@MgAl-0,25	$Mg_3Al(OH)_8NO_3 \cdot zH_2O$	3	0,25	2,80	0,26
ex-NO_3@MgAl-0,20	$Mg_4Al(OH)_{10}NO_3 \cdot zH_2O$	4	0,20	3,75	0,21

III.5.1.2. Etude par RMN

Les spectres RMN MAS ^1H des matériaux nitratés sont présentés en **figure III-31**. La résolution est de nouveau meilleure que celle des analogues carbonatés grâce à une distance interfoliaire supérieure et à des interactions plus faible entre les anions, l'eau et les hydroxyles des feuillets, augmentant la mobilité des espèces intercalées.

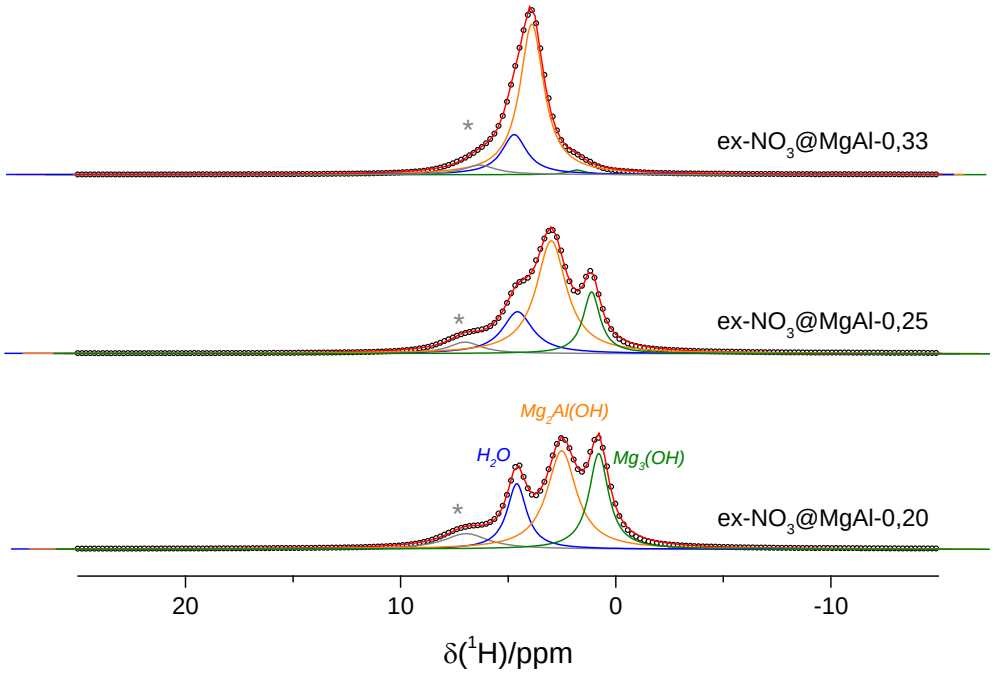


Figure III-31 : Décomposition des spectres RMN MAS ^1H des matériaux ex-NO_3@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25, 0,20 (ν_{MAS} = 31,25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K). Le spectre expérimental est en ronds noirs, les composantes $Mg_3(OH)$ en vert, $Mg_2Al(OH)$ en orange, H_2O en bleu, le signal de la sonde en gris (*), l'ajustement global en rouge.

Les quantités d'environnements $Mg_2Al(OH)$ et $Mg_3(OH)$ sont de nouveau cohérentes et proches des valeurs des précurseurs carbonatés. Dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, nous avons vu que le ratio R est légèrement abaissé, et pourrait ainsi être accompagné par l'apparition d'environnements avec contact entre les cations Al^{3+}. La faible résolution des spectres enregistrés dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, et la présence de l'environnement lié à la sonde et au rotor, ne permettent pas d'identifier un tel environnement.

Tableau III-13 : Quantification des environnements $Mg_3(OH)$ et $Mg_2Al(OH)$ à partir des décompositions des spectres RMN MAS ^1H des matériaux ex-NO_3@MgAl-x.

Echantillon	% $Mg_2Al(OH)$	% $Mg_3(OH)$
ex-NO_3@MgAl-0,33	98	2
ex-NO_3@MgAl-0,25	77	23
ex-NO_3@MgAl-0,20	61	39

Les spectres RMN MAS ^{27}Al enregistrés pour ces matériaux nitratés sont présentés en **figure III-32**. Comme dans le cas des anions Cl^- ou ClO_4^-, ces matériaux nitratés sont dans un régime « haute mobilité » autour de la température ambiante comme l'atteste la diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes de rotation des transitions satellites en chauffant l'échantillon ex-NO_3@MgAl-0,20. Cette observation indique que les anions nitrate ne sont pas figés dans l'espace interfoliaire : en effet, on définit une orientation moyenne, mais il apparait clairement qu'ils peuvent subir des mouvements de réorientation rapide comme dans le cas des anions ClO_4^-. L'évolution des satellites en fonction de la densité de charge des feuillets est identique à celle des matériaux carbonatés puisqu'ils s'élargissent en passant d'une densité de charge x = 0,33 à x = 0,20. En revanche, ces matériaux étant dans des régimes différents, les interprétations sont opposées : en effet, les mouvements moléculaires dans l'espace interfoliaire semblent être réduits en diminuant la densité de charge des feuillets pour les anions NO_3^-. Ce résultat peut s'avérer surprenant mais est en réalité expliqué à l'aide des distances interfoliaires mesurées par DRX. En effet, dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, la distance interfoliaire est assez importante, et les anions nitrate semblent avoir une orientation inclinée voire verticale : il est ainsi possible d'envisager des mouvements aisés de réorientation des anions nitrate dans l'espace interfoliaire. En revanche en diminuant la densité de charge des feuillets, la distance interfoliaire diminue nettement et les nitrates tendent vers une orientation couchée, avec des mouvements bien plus restreints.

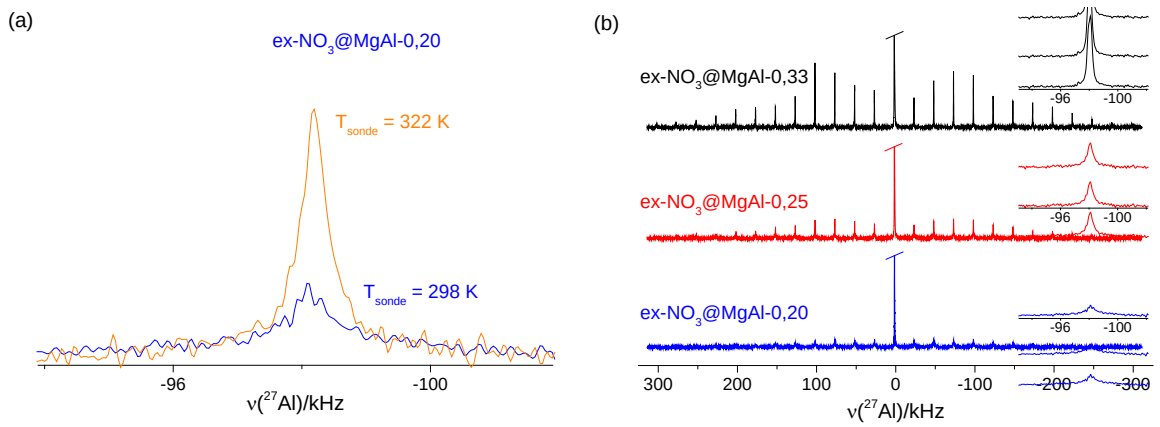


Figure III-32 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de ex-NO_3@MgAl-x (a) influence de la température sur les satellites et (b) influence de la densité de charge des feuillets avec zoom sur une bande de rotation (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Afin de vérifier cette tendance et d'étudier plus précisément ces mouvements, des matériaux ont été enrichis en ^{15}N pour sonder directement les anions intercalés par RMN ^{15}N. Le protocole d'échange est identique, à la seule différence que de l'acide nitrique marqué ^{15}N est utilisé (protocole en **annexe C** et spectres IR en **annexe D**). Les spectres RMN MAS ^{15}N enregistrés à haute et basse fréquence de rotation pour les échantillons ex-$^{15}NO_3$@MgAl-x sont présentés en **figure III-33**. Dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, un unique environnement ^{15}N est identifié à 335 ppm avec une faible anisotropie de déplacement chimique. Une mesure précise de cet anisotropie nécessiterait de travailler à une fréquence de rotation bien plus faible (ν_{MAS} < 1 kHz). Ce pic pourrait correspondre à des anions NO_3^- avec une orientation verticale (ou légèrement inclinée), et qui peuvent subir des mouvements rapides de réorientation dans toutes les directions (translation et rotation). Pour une densité de charge x = 0,20, l'environnement ^{15}N identifié à 339 ppm présente une anisotropie de déplacement chimique bien plus importante, avec un paramètre d'asymétrie quasiment nul ($\eta \approx 0,1$) : cet environnement correspond ainsi aux anions NO_3^- avec une orientation couchée, et pour lesquels les mouvements sont limités (translation ou rotation autour du C_3). Enfin, deux environnements sont identifiés pour x = 0,25 : un premier vers 337 ppm, majoritaire, avec une faible anisotropie de déplacement chimique, correspondant aux anions NO_3^- inclinés et pouvant également se mouvoir assez librement ; et un second vers 339 ppm, minoritaire, avec une anisotropie de déplacement chimique bien plus importante, correspondant aux anions NO_3^- en position couchée et avec des mouvements restreints comme dans le cas d'une densité de charge x = 0,20.

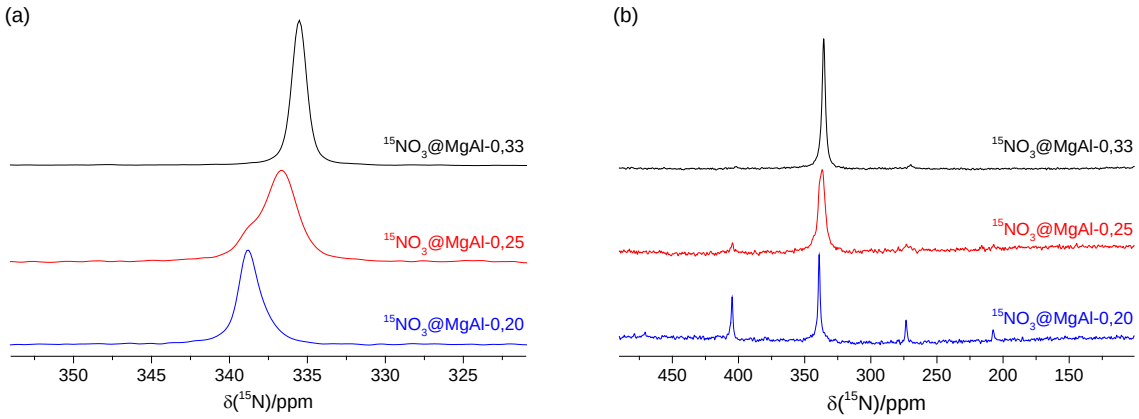


Figure III-33 : Spectres RMN MAS ^{15}N des échantillons ex-$^{15}NO_3$@MgAl-x (a) ν_{MAS} = 10 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 7 T, T_{sonde} = 298 K).

III.5.1.3. Propriétés vibrationnelles

Les spectres Raman et moyen infrarouge (MIR) pour ces différents matériaux sont présentés en **figures III-34 et III-35** respectivement. La disparition des modes de vibration des anions CO_3^{2-} et HCO_3^-, et le maintien des modes E_u(T) et A_{1g}(T) confirme l'obtention d'un produit totalement échangé avec peu de modifications des feuillets cationiques. Le nitrate ayant une symétrie D_{3h} dans sa forme libre, il possède les modes de vibrations suivants :

- l'élongation symétrique (ν_1), active en Raman vers 1045 cm^{-1}.
- la déformation symétrique (ν_2), active en IR vers 820 cm^{-1}.
- l'élongation antisymétrique (ν_3), active en IR et Raman vers 1350 cm^{-1}.
- la déformation antisymétrique (ν_4), active en IR et Raman vers 720 cm^{-1}.

Un éclatement du mode d'élongation antisymétrique (ν_3) est observé sur les spectres Raman et IR, et le mode d'élongation symétrique (ν_1) est détecté en IR pour les différents échantillons. La symétrie des anions NO_3^- semble ainsi être abaissée de D_{3h} à C_{2v} ou C_s. L'étude en spectroscopie Raman du mode d'élongation symétrique (ν_1) des anions nitrate s'avère intéressante puisqu'un unique environnement est observé à 1056 cm^{-1} dans le cas d'une densité de charge $x = 0,33$ et 1042 cm^{-1} pour $x = 0,20$, alors que deux bandes sont observées à 1054 et 1042 cm^{-1} pour $x = 0,25$. Ce résultat peut être corrélé à ceux précédemment obtenus par DRX et RMN puisque l'environnement vers 1056 cm^{-1} pourrait correspondre aux anions nitrate ayant une orientation inclinée (voire verticale), alors que la bande à 1042 cm^{-1} pourrait correspondre aux anions NO_3^- couchés. L'écart entre ces bandes pourrait ainsi être expliqué par la différence d'intensité des interactions anions-feuillets.

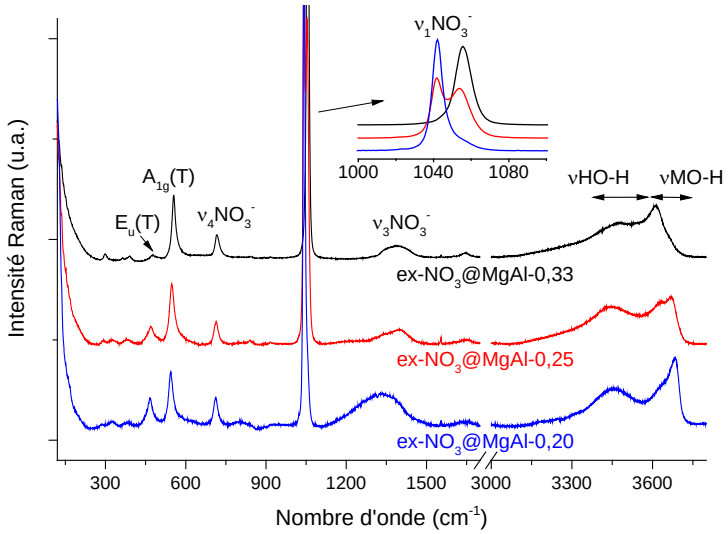


Figure III-34 : Spectres Raman dans la gamme 120-4000 cm^{-1} des matériaux ex-NO$_3$@MgAl-x avec un zoom sur le mode d'élongation symétrique (ν_1) du nitrate pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

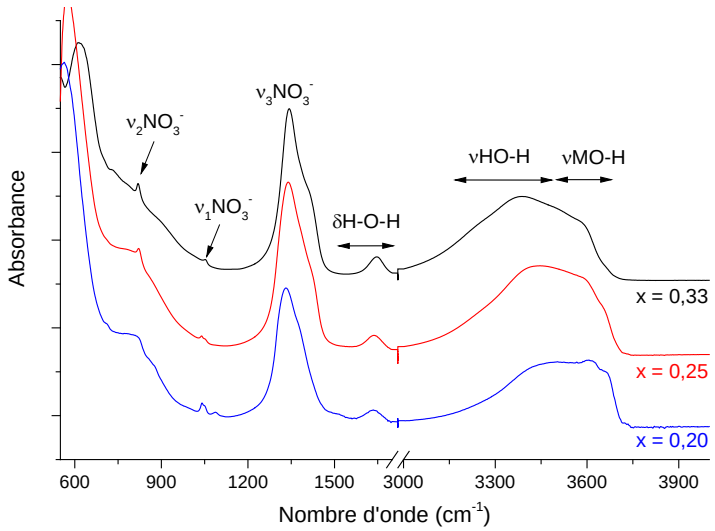


Figure III-35 : Spectres MIR (ATR) des matériaux ex-NO$_3$@MgAl-x pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

Les modes d'élongation MO-H sont plutôt bien résolus sur les spectres Raman et laissent apparaitre de nouveau plusieurs composantes pour x < 0,33, probablement liées à l'existence de différents environnements autour des groupements hydroxyles. Ces modes d'élongation MO-H sont décalés vers les hauts nombres d'onde en diminuant la densité de charge des feuillets, traduisant un affaiblissement des liaisons hydrogène causé par la baisse de la quantité d'anions et par leur changement d'orientation. Les molécules d'eau interagissent très peu avec les feuillets et les anions par liaison hydrogène, comme l'atteste la bande relativement fine associée au mode de déformation de l'eau δH-O-H. Notons tout de même que ce mode s'élargit légèrement aux faibles densités de charge, indiquant une perturbation plus importante de l'eau, toutefois moindre par rapport aux matériaux carbonatés.

III.5.2. Hydratation des matériaux nitratés

Nous avons vu dans la partie précédente que l'organisation des anions NO_3^- et leur mobilité dans l'espace interfoliaire à humidité ambiante dépendent de la densité de charge des feuillets. Nous allons maintenant étudier l'influence de l'hydratation de ces composés, et plus particulièrement les conséquences du départ des molécules d'eau sur les anions intercalés.

III.5.2.1. Adsorption d'eau

Les isothermes d'adsorption d'eau sont présentés en **figure III-36** pour les différentes valeurs de la densité de charge des feuillets. L'allure est identique à celle des anions Cl^-, avec une première prise rapide en eau à $P/P_0 < 0,05$ pour remplir les sites les plus énergétiques, suivie d'une prise constante en eau jusqu'à la condensation intergranulaire ou capillaire à $P/P_0 > 0,85$. La prise en masse à humidité ambiante ($P/P_0 \approx 0,3$) n'augmente que très légèrement en diminuant la densité de charge des feuillets (11 % pour x = 0,33, 11,5 % pour x = 0,25 et 12 % pour x = 0,20). Les quantités d'eau sont ainsi similaires pour ces trois valeurs de la densité de charge des feuillets.

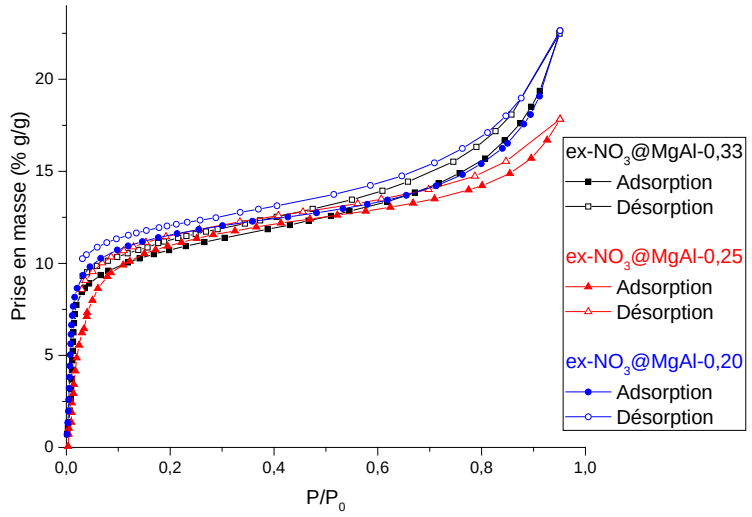


Figure III-36 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons ex-NO_3@MgAl-x.

III.5.2.2. Suivi de la déshydratation par DRX

Les molécules d'eau étant faiblement liées aux anions et aux feuillets comme dans le cas des anions ClO_4^-, la déshydratation des échantillons est rapidement atteinte par une simple mise sous vide pendant quelques minutes (aucun changement n'est observé en chauffant les échantillons au-delà de 25°C). La **figure III-37** regroupe les diffractogrammes X des matériaux à humidité ambiante (HRamb) et après mise sous vide à 25°C (HR0) pour les

échantillons ex-NO_3@MgAl-x, et les paramètres de maille extraits sont présentés dans le **tableau III-14**. On observe un décalage des réflexions basales vers les hauts angles, traduisant une contraction de l'espace interfoliaire en chassant les molécules d'eau intercalées. L'importante contraction ($\Delta c_o \approx 1,6$ Å) observée pour x = 0,33 laisse apparaitre une nette réorganisation de l'espace interfoliaire. Les modifications sont en revanche plus faibles dans le cas d'une densité de charge x = 0,20, et les valeurs de la distance interfoliaire atteintes à l'état déshydraté sont similaires pour les trois matériaux et sont bien supérieures à celles rencontrées dans le cas des matériaux carbonatés. Ainsi, un greffage des anions aux feuillets semble pouvoir être exclu : les nitrates prennent une orientation couchée après déshydratation des matériaux quelle que soit la densité de charge des feuillets.

Peu de modifications sont observées dans la région du polytype entre 30 et 50° pour x = 0,20 : la séquence d'empilement des feuillets n'est pas altérée par le départ des molécules d'eau. En revanche, des modifications plus importantes sont observées dans le cas des densités de charge x = 0,25 et surtout x = 0,33, traduisant une perturbation de la séquence d'empilement des feuillets avec présence de deux polytypes ($3R_1$ et $3R_2$). Ces modifications sont liées au changement d'orientation des anions NO_3^- qui adoptent une orientation couchée. Les anions étant plus nombreux et donc plus proches pour les fortes densités de charge, des modifications importantes de l'empilement des feuillets pouvaient être attendues.

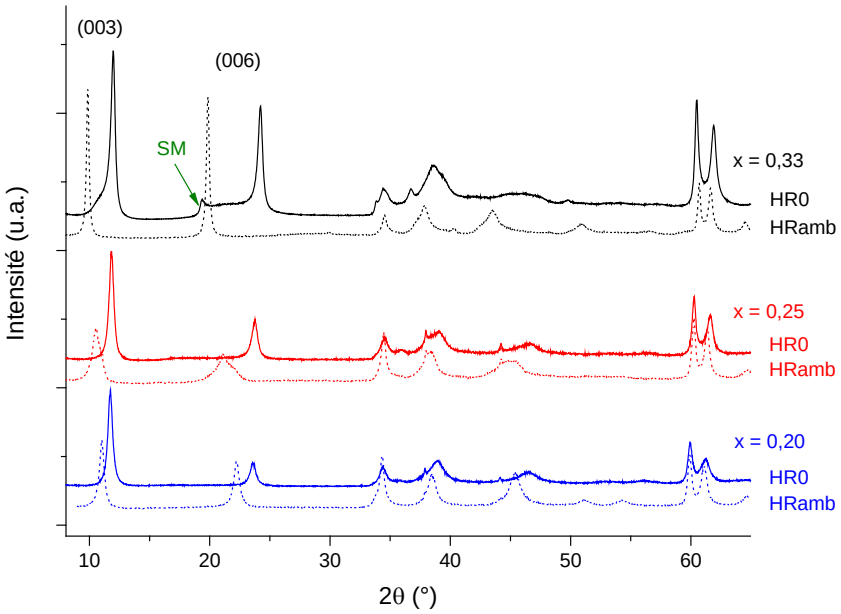


Figure III-37 : Diffractogrammes X (Cu $K\alpha_1$) des matériaux ex-NO_3@MgAl-x hydratés (HRamb) et déshydratés 1h sous vide à 25°C (HR0). Les diffractogrammes des matériaux hydratés sont en pointillés, ceux des matériaux déshydratés en traits pleins (SM = supermaille).

Tableau III-14 : Paramètres de maille des matériaux ex-NO_3@MgAl-x hydratés et déshydratés.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-NO_3@MgAl-0,33 HRamb	3,05	8,95	4,54
ex-NO_3@MgAl-0,33 HR0	3,06	7,37	2,96
ex-NO_3@MgAl-0,25 HRamb	3,07	8,40 ; 8,00	3,99 ; 3,59
ex-NO_3@MgAl-0,25 HR0	3,07	7,48	3,07
ex-NO_3@MgAl-0,20 HRamb	3,08	8,00	3,59
ex-NO_3@MgAl-0,20 HR0	3,08	7,53	3,12

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (estimation de l'épaisseur d'un feuillet [24]).

Les anions NO_3^- ayant une orientation couchée à l'état déshydraté pour l'ensemble des matériaux, on s'attend à une restriction importante de leurs mouvements.

III.5.2.3. Suivi de la déshydratation par RMN

Les spectres RMN ^{15}N ont été enregistrés à haute et basse fréquence de rotation pour les échantillons ex-$^{15}NO3$@MgAl-x déshydraté et sont reportés dans la **figure III-38**. Pour cela, les rotors sont préalablement mis sous vide à 100°C pendant quelques heures pour évacuer la totalité des molécules d'eau. On constate la présence d'un unique environnement ^{15}N quelle que soit la densité de charge des feuillets, correspondant aux anions NO_3^- avec une orientation couchée. Comme on pouvait s'y attendre, cette réorganisation de l'espace interfoliaire suite à la déshydratation des échantillons entraine une forte restriction des mouvements moléculaires, comme l'atteste l'anisotropie de déplacement chimique observée pour les trois matériaux. En effet, la faible valeur de la distance interfoliaire ne permet plus aux anions NO_3^- de se réorienter librement (seuls des mouvements de translation et de rotation autour de l'axe C_3 sont autorisés). Notons cependant qu'une très faible composante vers 334 ppm persiste pour x =0,33, et pourrait correspondre à quelques rares anions nitrate restant en position inclinée.

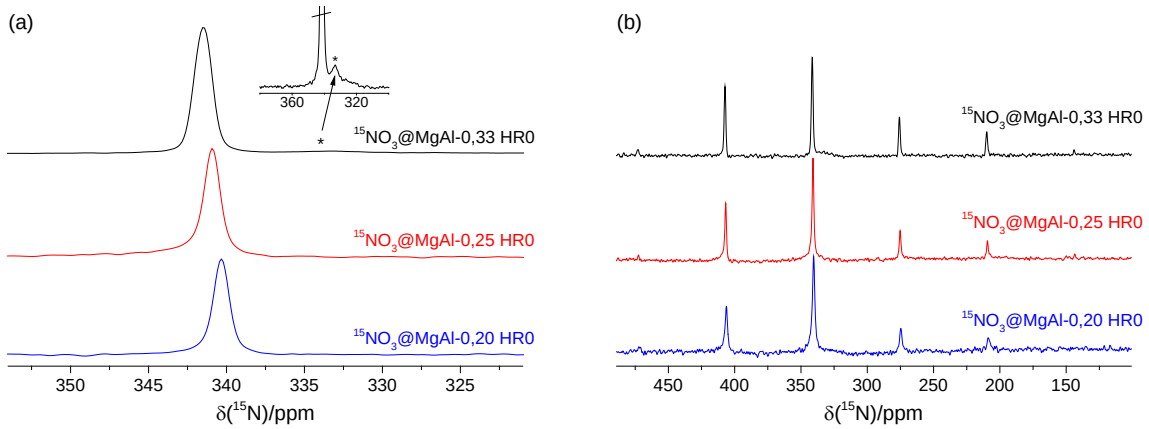


Figure III-38 : Spectres RMN MAS ^{15}N des échantillons ex-$^{15}NO_3$@MgAl-x déshydratés (HR0) (a) ν_{MAS} = 10 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 7 T, T_{sonde} = 298 K).

III.5.2.4. Suivi de la déshydratation par spectroscopie vibrationnelle

L'étude vibrationnelle menée sur les matériaux hydratés a révélé la dépendance du mode d'élongation symétrique des nitrates$\nu(\ _1NO_3^-)$ à leur orientation dans l'espace interfoliaire. Les spectres Raman enregistrés pour les échantillons déshydratés (vide 1h à 25°C) sont présentés en **figure III-39**. La composante vers 1055 cm^{-1} disparait totalement pour x = 0,25, et seule une contribution extrêmement faible est encore présente pour x = 0,33. Ces résultats semblent ainsi en accord avec nos interprétations précédentes, puisque seul le mode d'élongation symétrique potentiellement attribué aux anions nitrate en position couchée est présent après déshydratation des composés. Ce mode est légèrement décalé vers les bas nombre d'onde ($\Delta\sigma$ < 5 cm^{-1}) suite au départ des molécules d'eau. Notons tout de même qu'une faible quantité d'anions nitrate inclinés (bande à 1056 cm^{-1}) semblent persister après déshydratation dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, comme constaté précédemment par RMN. Leur présence pourrait être expliquée par une déshydratation incomplète de l'échantillon, mais un chauffage à 100°C ne permet pas de faire totalement disparaitre cette composante, ce qui indique qu'elle est probablement causée par un encombrement trop important dans l'espace interfoliaire, ne permettant pas à certains anions d'adopter une orientation couchée. Les modes $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$, liés aux feuillets, ne sont pas affectés par la mise sous vide, et les différences observées dans la région des élongations O-H peuvent être expliquées par le départ des molécules d'eau et par des groupements MOH non équivalents (différents environnements cationiques et/ou anioniques).

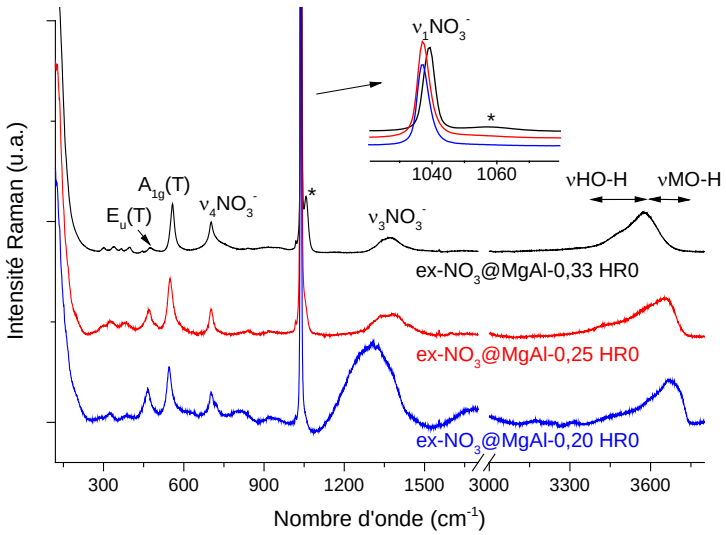


Figure III-39 : Spectres Raman dans la gamme 120-4000 cm^{-1} des matériaux ex-NO_3@MgAl-x déshydratés (HR0) après 1h sous vide à 25°C, avec un zoom sur le mode d'élongation symétrique (ν_1) des anions nitrate pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

L'absence de motif entre 1500 et 1600 cm^{-1} sur les spectres infrarouge (**annexe D**) confirme l'absence de greffage des nitrates aux feuillets, probablement à cause de leur faible charge vis-à-vis des carbonates.

III.5.3. Bilan ex-NO_3@MgAl-x

L'échange CO_3^{2-} → NO_3^- permet d'obtenir des matériaux totalement échangés, avec maintien de la structure lamellaire sans modification majeure de la distribution cationique au sein des feuillets. Une expansion importante de la distance interfoliaire est observée en augmentant la densité de charge des feuillets. Elle est induite par des orientations différentes des anions NO_3^- dans l'espace interfoliaire : pour x = 0,33, les anions sont quasiment en position verticale ($\alpha \sim 90°$) ; pour x = 0,25, les anions sont majoritairement en position inclinée ($\alpha \sim 45°$) et une faible proportion semble être en position couchée ($\alpha \sim 0°$) dans un second espace interfoliaire (deux phases distinctes ou une phase unique avec interstratification aléatoire) ; pour x = 0,20, les anions sont en position couchée ($\alpha \sim 0°$). Par ailleurs, les anions en position inclinée (ou verticale) subissent des mouvements rapides de réorientation dans toutes les directions (rotation et translation), alors que la très faible valeur de la distance interfoliaire dans le cas des anions en position couchée restreint fortement leurs mouvements, ce qui est traduit par une anisotropie de déplacement chimique ^{15}N bien plus importante pour x = 0,20. Ainsi, la dynamique interfoliaire est d'autant plus importante que la densité de charge des feuillets est forte, contrairement aux cas des anions CO_3^{2-} et Cl^-. Les molécules d'eau étant relativement peu liées aux anions et aux feuillets, une déshydratation rapide est obtenue après mise sous vide des échantillons. Dans l'état final, aucun greffage des anions n'est observé : les nitrates sont en position couchée, ce qui limite leurs mouvements quelle que soit la densité de charge des feuillets (anisotropie de déplacement chimique importante).

III.6. Conclusions

Dans ce chapitre, des phases HDL contenant des anions inorganiques (halogénures, perchlorates et nitrates) ont été préparées par échange CO_3^{2-} → A^- dans un milieu acide/alcool. Dans tous les cas, un échange total est obtenu, sans modification majeure de la distribution cationique et avec conservation de la cristallinité des matériaux. Une comparaison des données acquises par RMN MAS ^{27}Al dans le cas des anions CO_3^{2-} et Cl^- a révélé l'influence de la dynamique interfoliaire sur la largeur des bandes de rotation des transitions satellites. En particulier, il est possible de sonder la dynamique interfoliaire à travers le comportement des transitions satellites à condition que la transition centrale ne soit pas (ou

très peu) affectée. L'étude structurale et dynamique dans l'espace interfoliaire a ainsi été menée en détail pour chaque anion, et a permis de mettre en évidence des propriétés propres à chaque anion :

- Les anions Cl^- sont situés au cœur de l'espace interfoliaire, et leur mobilité, nettement plus importante que celle des carbonates, augmente lorsque la densité de charge des feuillets est abaissée. Le départ des molécules d'eau conduit à une pénétration partielle des anions dans les feuillets, et à une mobilité restreinte. Les résultats ont été comparés dans le cas des autres halogénures, et mettent en relief des comportements proches, même si les gros anions comme I^- semblent encore plus mobiles.
- Le comportement des anions ClO_4^- s'avère très intéressant, puisque peu de modifications sont observées au niveau de la distance interfoliaire (majoritairement déterminée par des effets stériques), de l'organisation et de la mobilité des anions en fonction de la densité de charge des feuillets. Le départ des molécules d'eau peu liées induit un léger rapprochement des anions vers les feuillets, et une mobilité réduite.
- Enfin, l'orientation des anions NO_3^- et leur mobilité dans l'espace interfoliaire dépend de la densité de charge des feuillets : en diminuant la densité de charge, les nitrates passent d'une orientation inclinée à couchée, avec des mouvements nettement plus restreints. La déshydratation de ces composés conduit à une orientation couchée des anions quelle que soit la densité de charge des feuillets, et à des mouvements limités.

III.7. Références

[1] Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305-311.

[2] Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191-3198.

[3] Costantino, U.; Vivani, R.; Bastianini, M.; Costantino, F.; Nocchetti, M. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11587-11596.

[4] Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173-301.

[5] Kloprogge, J. T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R. L. Infrared and Raman Study of Interlayer Anions CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al Hydrotalcite. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 623-629.

[6] van der Pol, A.; Mojet, B. L.; van de Ven, E.; de Boer, E. Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NMR study. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4050-4054.

[7] Marappa, S.; Radha, S.; Kamath, P. V. Nitrate-intercalated layered double hydroxides-structure model, order, and disorder. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2122-2128.

[8] Nagendran, S.; Periyasamy, G.; Kamath, P. V. Structure models for the hydrated and dehydrated nitrate-intercalated layered double hydroxide of Li and Al. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18324-18332.

[9] Xu, Z. P.; Zeng, H. C. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1743-1749.

[10] Pisson, J.; Morel-Desrosiers, N.; Morel, J. P.; de Roy, A.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C.; Malfreyt, P. Tracking the structural dynamics of hybrid layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1482-1490.

[11] Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Hou, X.; Kim, Y. Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: variable temperature ^{35}Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite). *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 1186-1190.

[12] Hou, X.; Bish, D. L.; Wang, S.-L.; Johnston, C. T.; Kirkpatrick, R. J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 167-179.

[13] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of ClO_4^- layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1195-1200.

[14] Hou, X.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Interlayer structure and dynamics of Cl^--$LiAl_2$-layered double hydroxides: ^{35}Cl NMR observations and molecular dynamics modelling. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2078-2085.

[15] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J.; Yu, P.; Moore, D.; Kim, Y. ^{15}N NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcite-like compounds. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 173-180.

[16] Reinholdt, M. X.; Babu, P. K.; Kirkpatrick, R. J. Proton dynamics in layered double hydroxides: a ^1H T_1 relaxation and line width investigation. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10623-10631.

[17] Ishihara, S.; Sahoo, P.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Labuta, J.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Watanabe, K.; et al. Dynamic breathing of CO_2 by hydrotalcite. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18040-18043.

[18] De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides**.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *311*, 173-193.

[19] Iyi, N.; Yamada, H.; Sasaki, T. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *54*, 132-137.

[20] Bontchev, R. P.; Liu, S.; Krumhansl, J. L.; Voigt, J.; Nenoff, T. M. Synthesis, characterization, and ion exchange properties of hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-x}\cdot 4H_2O$ (A, A' = Cl^-, Br^-, I^-, and NO_3^-, $2 \geq x \geq 0$) derivatives. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3669-3675.

[21] Roobottom, H. K.; Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; Glasser, L. Thermochemical radii of complex ions. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1570-1573.

[22] Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527-8534.

[23] Hines, D.R.; Solin, S. A. Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11348-11358.

[24] Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitâo, A. A. Ab initio study of reaction pathways related to initial steps of thermal decomposition of the layered double hydroxide compounds. *J. Phys. Chem C* **2012**, *116*, 13679-13687.

[25] Zhao, L.; Qi, Z.; Blanc, F.; Yu, G.; Wang, M.; Xue, N.; Ke, X.; Guo, X.; Ding, W.; Grey, C. P.; Peng, L. Investigating local structure in layered double hydroxides with ^{17}O NMR spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1696-1702.

[26] Sideris, P. J.; Blanc, F.; Gan, Z.; Grey, C. P. Identification of cation clustering in Mg-Al layered double hydroxides using multinuclear solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2449-2461.

[27] Thurber, K. R.; Tycko, R. Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of ^{79}Br in KBr powder. *J. Magn. Reson.* **2009**, *196*, 84-87.

[28] Ashbrook, S. E.; Whittle, K. R.; Le Pollès, L.; Farnan, I. Disorder and dynamics in pollucite from ^{133}Cs and ^{27}Al NMR. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 1575-1583.

[29] Thrippleton, M. J.; Cutajar, M.; Wimperis, S. Magic angle spinning (MAS) NMR linewidths in the presence of solid-state dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *452*, 233-238.

[30] Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C. J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Miner.*, **1985**, *12*, 34-38.

[31] Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) based slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6905-6913.

[32] Oestreicher, V.; Jobbagy, M.; Regazzoni, A. E. Halide exchange on Mg(II)-AI(III) layered double hydroxides: exploring affinities and electrostatic predictive models. *Langmuir* **2014**, *30*, 8408-8015.

[33] Aimoz, L.; Taviot-Guého, C.; Churakov, S. V.; Chukalina, M.; Dähn, R.; Curti, E.; Bordet, P.; Vespa, M. Anion and cation order in iodide-bearing Mg/Zn-Al layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5460-5475.

[34] Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. Conservation of order, disorder, and "crystallinity" during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3411-3418.

[35] Radha, S.; Kamath, P. V. Polytype selection and structural disorder mediated by intercalated sulfate ions among the layered double hydroxides of Zn with Al and Cr. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3197-3203.

[36] Iyi, N.; Fujii, K.; Okamoto, K.; Sasaki, T. Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35*, 218-227.

[37] Wang, S.-L.; Wa ng, P.-C. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, *292*, 131-138.

Chapitre IV : Hybrides organo-minéraux lamellaires

Sommaire

IV.1. Introduction 167
IV.2. Préparation des échantillons 168
IV.3. Transition vers les matériaux hybrides : cas de l'oxalate 169
IV.3.1. Caractérisation des hybrides ex-Oxa@MgAl-x 169
IV.3.1.1. Etude cristallographique 169
IV.3.1.2. Propriétés vibrationnelles 171
IV.3.1.3. Etude par RMN 174
IV.3.2. Influence de l'hydratation (HR variable) 174
IV.3.2.1. Adsorption d'eau 175
IV.3.2.2. Cas d'une densité de charge x = 0,33 175
IV.3.2.3. Cas d'une densité de charge x = 0,25 178
IV.3.3. Bilan ex-Oxa@MgAl-x 179
IV.4. Intercalation d'acides aminés 180
IV.4.1. Généralités sur les acides aminés 180
IV.4.2. Caractérisation des hybrides ex-AA@MgAl-x 182
IV.4.2.1. Etude cristallographique 182
IV.4.2.2. Propriétés vibrationnelles 183
IV.4.2.3. Détermination de la charge des acides aminés par RMN 186
IV.4.3. Influence de l'hydratation (HR variable) 188
IV.4.3.1. Cas d'une densité de charge x = 0,33 188
IV.4.3.2. Comparaison avec une densité de charge x = 0,25 192
IV.4.4. Bilan ex-AA@MgAl-x 195
IV.5. Intercalation de cyclodextrines 195
IV.5.1. Généralités sur les cyclodextrines 195
IV.5.2. Caractérisation des hybrides ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33 197
IV.5.2.1. Echange et orientation des cyclodextrines 197
IV.5.2.2. Coexistence cyclodextrines-anions inorganiques (ClO_4^- ou NO_3^-) 200

IV.5.3. Application au piégeage de polluants organiques 203
IV.5.4. Bilan ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33 207
IV.6. Conclusions 207
IV.7. Références 208

IV.1. Introduction

De nombreux principes actifs utilisés à des fins pharmaceutiques sont peu solubles dans l'eau, et généralement instables sous l'effet de la chaleur et de la lumière, ce qui limite leur efficacité. Une voie de choix pour surmonter ces problèmes consiste à les intercaler dans des HDLs, pour ainsi former des matériaux hybrides organo-minéraux lamellaires [1-3]. Mais la possibilité d'utiliser ces matériaux hybrides dans des applications médicales n'est pas l'unique raison de leur intérêt grandissant, puisque les interactions organo-minérales pourraient avoir conduit à l'apparition de la vie sur Terre [4-6]. La biogénèse a été étudiée en détail durant le siècle passé, et de nombreux scénarios donnent un rôle majeur à la famille des minéraux [7,8]. La capacité des argiles à concentrer des molécules organiques comme des acides aminés fait de ce type de composés un des plus cités parmi les minéraux, puisqu'une certaine proximité entre ces espèces organiques est favorisée, pouvant conduire à leur polymérisation [4,5,9-11]. Les matériaux HDL s'avèrent ainsi être d'excellents candidats grâce à leur capacité d'échange anionique qui leur permet de concentrer et de confiner des anions par rapport aux argiles classiques. Par ailleurs, l'effet catalytique des feuillets cationiques pourrait permettre de réduire l'énergie d'activation de ces réactions.

De nombreuses études se sont ainsi focalisées sur la synthèse, la caractérisation et la réactivité de ces matériaux hybrides, tout en continuant à développer de nouvelles applications médicales et de dépollution. En particulier, de petites molécules organiques comme des carboxylates ou des acides aminés ont été intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires par différentes voies, parmi lesquelles la synthèse directe par coprécipitation [12], l'échange anionique [13] ou encore la reconstruction [14]. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques, ayant permis la détermination de la charge des acides aminés intercalés [15,16] ou encore leur orientation dans l'espace interfoliaire [17]. Par ailleurs, de plus grosses molécules comme des cyclodextrines ont été intercalées dans des phases HDL afin de favoriser le piégeage de polluants organiques [18]. Pour cela, une partie des groupements -OH portés par les cyclodextrines est substituée par des groupements anioniques comme $-OCH_2CO_2^-$ ou encore $-OSO_3^-$, de manière à pouvoir intercaler aisément ces macromolécules dans les HDLs. Des investigations ont ainsi été menées sur des phases de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}, et ont mis en évidence une capacité de piégeage plus qu'intéressante dans le cas de molécules organiques comme des dérivés phénoliques [18] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [19,20]. La structuration de l'espace interfoliaire a été

étudiée dans de nombreux cas, mais ces différents travaux divergent souvent quant à l'orientation adoptée par les cyclodextrines dans l'espace interfoliaire [20,21].

Ainsi la caractérisation de ces matériaux hybrides et une description détaillée de la structuration et des phénomènes dynamiques dans l'espace interfoliaire s'avèrent particulièrement pertinentes dans l'objectif de développer ces applications. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'intercalation d'anions oxalate ($C_2O_4^{2-}$) qui vont constituer une transition des anions inorganiques comme CO_3^{2-} vers de plus grosses molécules organiques. Dans un second temps, nous intercalerons des acides aminés comme l'acide aspartique ou encore l'acide glutamique dans des matériaux de type Mg^{II}/Al^{III} à x = 0,33 et x = 0,25, et une caractérisation par DRX, spectroscopie vibrationnelle et RMN permettra de proposer un modèle d'organisation des anions dans l'espace interfoliaire et d'étudier leur mobilité. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera quant à elle réservée à l'intercalation de cyclodextrines anioniques de natures diverses, dans le but de déterminer leur orientation dans l'espace interfoliaire, et de constituer de nouveaux matériaux dépolluants.

IV.2. Préparation des échantillons

Afin d'éviter toute pollution due à la présence du CO_2 atmosphérique [22], et afin d'obtenir des matériaux relativement bien cristallisés, l'intercalation des molécules d'intérêt (oxalate, glutamate, aspartate et cyclodextrine anionique) est réalisée par échange anionique. Dans un premier temps, des matériaux carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III} sont synthétisés afin d'obtenir des matériaux avec une bonne cristallinité. L'échange en milieu acide/alcool n'étant pas applicable dans le cas de ces espèces anioniques puisqu'on ne dispose pas d'acide fort correspondant, la préparation des échantillons est réalisée par double échange anionique : un premier échange est réalisé en milieu $HClO_4$/EtOH pour décarbonater les matériaux, et y intercaler des anions ClO_4^-. De par la géométrie tétraédrique et la faible charge des anions perchlorate, les matériaux possèdent une affinité relativement faible pour ces anions, ce qui va permettre de les échanger aisément en solution aqueuse par les molécules organiques d'intérêt. Le détail du protocole est présenté en **annexe C**. Les échantillons ainsi obtenus seront décrit de la manière suivante : ex-Y@MgAl-x et ex-Y@ZnAl-x avec Y = Oxa (Oxalates), Glu (Glutamate), Asp (Aspartate) et CD (Cyclodextrines), et le préfixe « ex- » signifie « échange ».

IV.3. Transition vers les matériaux hybrides : cas de l'oxalate

Avant d'étudier en détail des matériaux hybrides contenant des molécules d'intérêt biologique et environnemental comme les acides aminés ou les cyclodextrines, nous allons tout d'abord nous intéresser à l'anion oxalate ($C_2O_4^{2-}$, **figure IV-1**) intercalé dans des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} pour des densités de charge x = 0,33 et 0,25. L'étude de cet anion s'avère judicieuse puisqu'elle permet d'établir une transition entre les anions inorganiques comme le carbonate (CO_3^{2-}) et les espèces organiques. L'efficacité de l'échange sera vérifiée, puis l'organisation des espèces intercalées et leur mobilité dans l'espace interfoliaire seront déterminées.

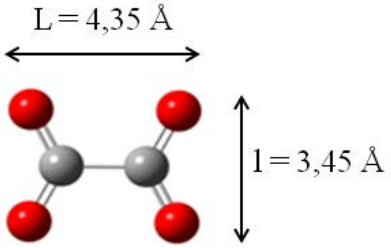


Figure IV-1 : Structure et dimensions d'un anion oxalate (oxygènes en rouge, carbones en gris).

IV.3.1. Caractérisation des hybrides ex-Oxa@MgAl-x

IV.3.1.1. Etude cristallographique

Les diffractogrammes X des échantillons ex-Oxa@MgAl-x sont présentés en **figure IV-2**, et les paramètres de mailles extraits sont regroupés dans le **tableau IV-1**.

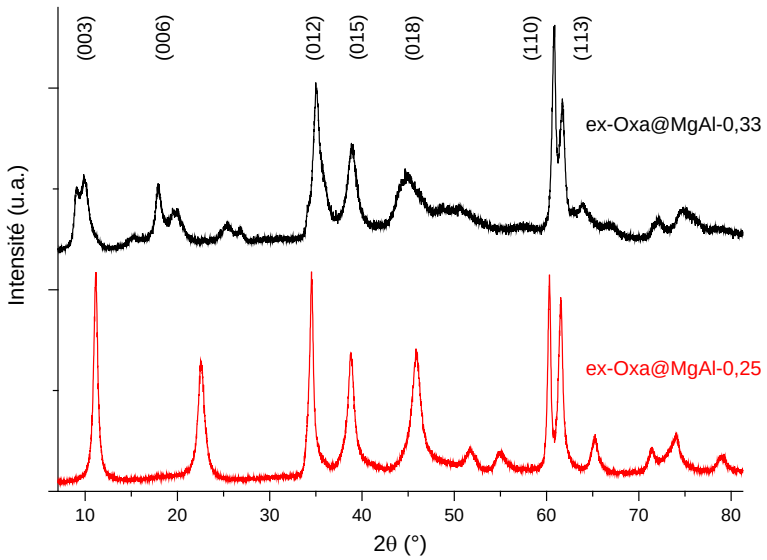


Figure IV-2 : Diffractogrammes X (Cu $K\alpha_1$) des matériaux ex-Oxa@MgAl-x pour x = 0,33 et 0,25.

Tableau IV-1 : Paramètres de maille des échantillons ex-Oxa@MgAl-x obtenus après échange anionique pour x = 0,33 et 0,25.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-Oxa@MgAl-0,33	3,04	9,81 ; 8,90	5,40 ; 4,49
ex-Oxa@MgAl-0,25	3,07	7,91	3,50

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Les réflexions (110) demeurent relativement bien définies après échange anionique sans décalage majeur, d'où une conservation de la distribution de cations et de la densité de charge des feuillets durant l'échange. Les réflexions basales (00*l*) sont quant à elles décalées par rapport aux matériaux perchloratés intermédiaires d'où une variation du paramètre de maille c_o et de la distance interfoliaire d_{int}, ce qui illustre la substitution des perchlorates par des oxalates. L'absence de réflexion correspondant aux matériaux perchloratés intermédiaires semble indiquer l'obtention d'un échange total.

La présence de deux familles de réflexions basales (00*l*) dans le cas d'une densité de charge x = 0,33 traduit l'existence de deux distances interfoliaires distinctes (d_{int}^{+} = 5,40 Å et d_{int}^{-} = 4,49 Å) comme précédemment observé dans le cas d'HDLs de type Zn^{II}/Al^{III} [24]. L'écart entre ces deux distances (0,91 Å) indique l'existence de plusieurs orientations des oxalates dans deux espaces interfoliaires distincts. Il est alors possible d'envisager une unique phase avec interstratification aléatoire ou deux phases distinctes. Dans le cas d'une densité de charge x = 0,25, une unique distance interfoliaire est cette fois-ci observée, avec des réflexions relativement fines (**tableau IV-1**). La distance interfoliaire étant bien plus faible par rapport à celles reportées pour x = 0,33, une réorganisation de l'espace interfoliaire est attendue, avec changement d'orientation des oxalates causé par des interactions différentes entre les anions et les feuillets. Il semble ainsi que les oxalates aient une unique orientation pour x = 0,25, même si la présence d'anions ayant une orientation légèrement différente dans le même espace interfoliaire ne peut pas être totalement exclue.

Enfin, la région du polytype entre 30 et 50° laisse apparaitre des réflexions plutôt bien définies pour les deux valeurs de la densité de charge des feuillets. Notons cependant que ces réflexions sont un peu plus larges dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, ce qui traduit une quantité plus importante de défauts d'empilement causés par l'importante distance interfoliaire et par les orientations différentes des oxalates. Plusieurs modèles d'organisation des oxalates pourraient être suggérés grâce à la DRX, mais d'autres investigations sont indispensables pour proposer une description précise.

IV.3.1.2. Propriétés vibrationnelles

Les spectres enregistrés en moyen infrarouge (MIR) et en Raman dans la gamme spectrale 150-4000 cm^{-1} pour les échantillons obtenus après échange sont présentés en **figure IV-3**. Le maintien des modes de vibrations des feuillets, en particulier des modes $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$ en spectroscopie Raman, atteste de la conservation de la structure lamellaire, sans modification notable des feuillets cationiques après échange, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX. La disparition des bandes caractéristiques des anions ClO_4^-, en particulier vers 1070 cm^{-1} (ν_3) en infrarouge et 935 cm^{-1} (ν_1) en Raman, couplée à l'apparition des modes de vibration des oxalates entre 800 et 1800 cm^{-1}, confirme la substitution de l'ensemble des perchlorates initialement intercalés. Notons tout de même que les deux bandes vers 1360 cm^{-1} en MIR et 1060 cm^{-1} en Raman (notées par une étoile *) peuvent être attribuées à une faible présence d'anions carbonate, qui seraient plutôt adsorbés ici puisqu'on n'observe pas de réflexion correspondant à une phase carbonaté sur les diffractogrammes X.

Nous allons désormais nous intéresser plus en détail aux anions oxalate : dans leur forme plane, ces anions sont caractérisés par une symétrie D_{2h} [24]. Cependant, une rotation autour de la liaison C-C est envisageable, avec changement de symétrie de D_{2h} à D_2 ou D_{2d} dans le cas d'une conformation perpendiculaire des deux oxalates. Les spectres IR et Raman de l'oxalate en solution sont présentés sur la **figure IV-3**. Les principaux modes de vibrations des anions sont les suivants :

- les élongations symétriques des carboxylates ($\nu_s COO^-$) en phase et en antiphase.
- les élongations antisymétriques des carboxylates ($\nu_a COO^-$).
- l'élongation C-C (νC-C).

Lorsque les oxalates sont intercalés dans un matériau à densité de charge x = 0,33, on observe un dédoublement des modes d'élongation symétrique en antiphase des carboxylates en IR, (composantes à 1300 et 1315 cm^{-1}), ainsi que du mode d'élongation C-C en Raman (à 880 et 895 cm^{-1}). L'existence de ces dédoublements provient très probablement d'orientations différentes adoptées par les anions oxalate dans des espaces interfoliaires distincts. Par ailleurs, le mode d'élongation antisymétrique actif en IR apparait également dédoublé, et des simulations DFT ont révélé la dépendance de cette bande à la conformation des anions. Il semble ainsi que les oxalates ne sont pas tous plans (D_{2h}), mais qu'une rotation autour de la liaison C-C a pu conduire à l'intercalation d'espèces non planes (D_2 ou D_{2d}). Enfin, le fait que le mode d'élongation symétrique en phase, actif en Raman vers 1450 cm^{-1}, soit activé en IR

atteste d'une rupture de la symétrie des anions oxalate intercalés, qui pourrait être causée par la présence d'espèces non planes, par une position des anions pas tout à fait au centre de l'espace interfoliaire, ou encore par une légère inclinaison des anions [24].

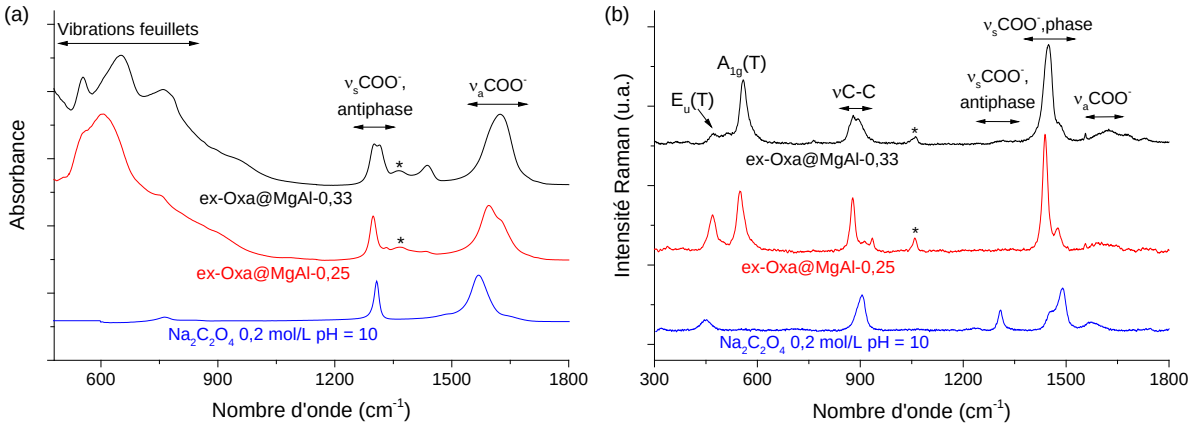


Figure IV-3 : Spectres (a) MIR (ATR) et (b) Raman des échantillons ex-Oxa@MgAl-x et d'une solution d'oxalate de sodium (0,2 mol/L, pH = 10).

Pour x = 0,25, on n'observe plus qu'un très faible dédoublement des modes d'élongation symétrique en antiphase des carboxylates en IR et du mode d'élongation C-C en Raman, ce qui indique que les oxalates intercalés ont clairement une orientation préférentielle. La distance interfoliaire étant proche de celle des matériaux carbonatés, on peut penser que les anions ont une orientation couchée également. Par ailleurs, malgré l'existence d'une unique orientation des oxalates dans l'espace interfoliaire, le mode d'élongation antisymétrique en IR demeure dédoublé : une partie des anions oxalate intercalés est parfaitement plane et couchée, mais les deux groupements carboxylates peuvent être légèrement décalés l'un par rapport à l'autre pour d'autres espèces (conformation non plane). Enfin, le mode d'élongation symétrique en phase, actif en Raman vers 1450 cm^{-1}, est cette fois-ci nettement moins intense en IR, ce qui indique une perturbation plus faible des oxalates par rapport à x = 0,33.

En résumé, il semble ainsi que les oxalates présentent au moins deux orientations différentes dans des espaces interfoliaires distincts pour une densité de charge x = 0,33, alors qu'une unique orientation semble être privilégiée pour x = 0,25. Un modèle est proposé en **figure IV-4**, avec une orientation couchée (notée C) pour x = 0,25, et deux orientations différentes pour x = 0,33 où les oxalates se redressent en positions latérale (L) et verticale (V) (phase unique avec interstratification aléatoire ou deux phases distinctes). Ce modèle est présenté à titre indicatif pour illustrer les différentes orientations des anions, mais il ne prend pas en compte la position exacte et l'inclinaison des anions (perturbant leur symétrie), ni une rotation

autour de la liaison C-C (conformation non plane). L'intervention de simulations DFT est indispensable pour vérifier la cohérence des modèles proposés : des travaux ont été menés et corroborent avec l'existence de deux orientations pour x = 0,33 [25].

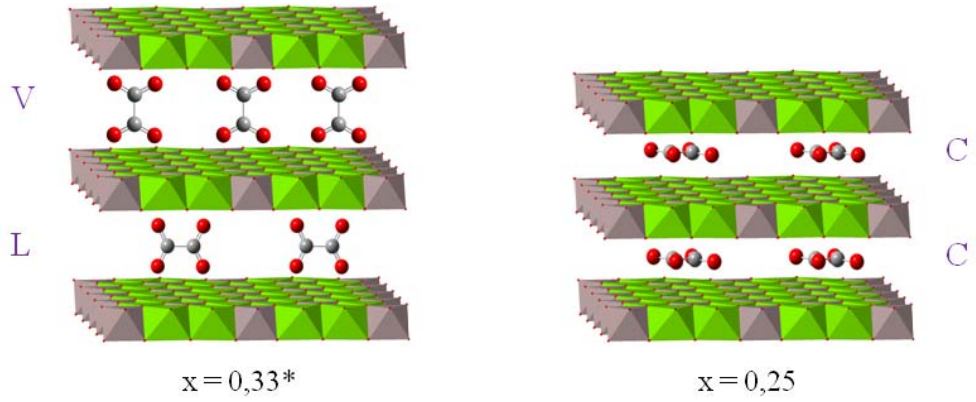


Figure IV-4 : Orientation des anions oxalate pour x = 0,33 et x = 0,25 (V = verticale, L = latérale, C = couchée, molécules d'eau non représentées). *Pour x = 0,33, deux modèles sont envisageables avec deux phases distinctes ou une phase unique avec interstratification aléatoire.

Enfin, la zone située entre 3000 et 3800 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation O-H de l'eau et des feuillets (**figure IV-5**). Comme dans le cas des matériaux carbonatés, ces modes d'élongation sont situés à plus basse fréquence que les hydroxyles libres (~ 3600 cm^{-1}) à cause de l'existence d'un fort réseau de liaisons hydrogène entre les feuillets, les anions et l'eau. En diminuant la densité de charge des feuillets, ces modes d'élongation O-H sont décalés vers les hautes fréquences, ce qui peut être expliqué par l'affaiblissement des interactions anions-feuillets. A noter que l'élargissement de la bande d'élongation O-H constaté en passant d'une densité de charge de 0,33 à 0,25 provient de l'existence de différents environnements autour d'un groupement O-H (ordre cationique local, **chapitre I**).

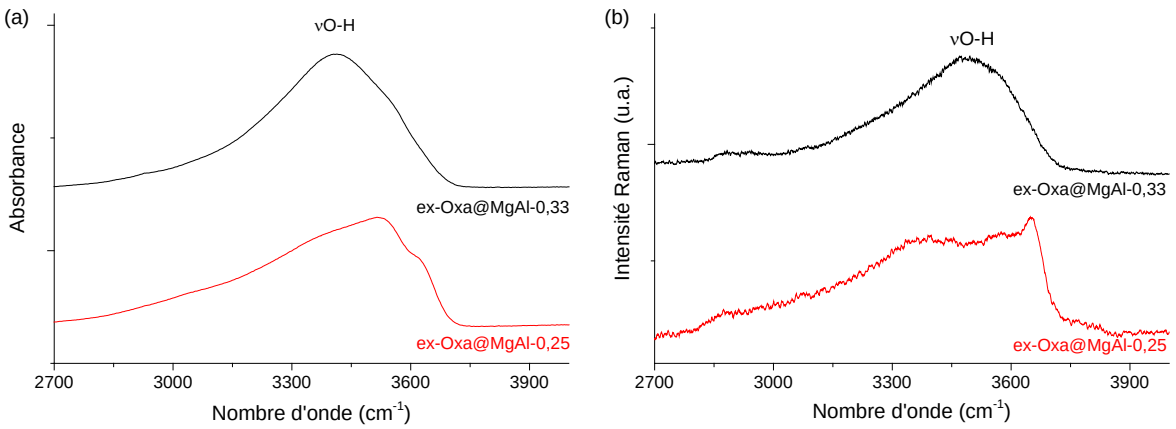


Figure IV-5 : Spectres (a) MIR (ATR) et (b) Raman dans la région 2700-4000 cm^{-1} des échantillons ex-Oxa@MgAl-x.

IV.3.1.3. Etude par RMN

Afin d'étudier les matériaux par RMN, des échanges identiques sont réalisés en utilisant de l'oxalate de sodium marqué ^{13}C. Les échantillons ainsi obtenus sont appelés ex-^{13}C-Oxa@MgAl-x, et leurs spectres RMN CP-MAS ^{13}C enregistrés à haute et à basse fréquence de rotation sont présentés en **figure IV-6**. Deux composantes sont clairement identifiées pour les deux valeurs de la densité de charge des feuillets, avec des anisotropies de déplacement chimique différentes. L'existence de ces deux composantes n'est pour l'instant pas élucidée, et seules des hypothèses peuvent être émises : elles pourraient correspondre à des orientations différentes des oxalates, à une non-équivalence des deux groupements carboxylates (conformation non plane, interactions différentes avec les feuillets), ou encore à des états de protonation différents comme dans le cas des carbonates. La dernière hypothèse peut néanmoins être exclue puisque les pKa de l'acide oxalique valent 1,2 et 4,3, ce qui semble assurer une forme totalement déprotonée des oxalates dans l'espace interfoliaire. L'hypothèse de groupements non équivalents semble être la plus plausible puisque deux bandes sont observées pour x = 0,25 alors que les anions sont orientés selon un modèle unique (couché). Quoiqu'il en soit, l'importante anisotropie de déplacement chimique observée pour ces différentes composantes traduit la forte restriction des mouvements des oxalates intercalés. L'étude va désormais être menée en fonction de l'hydratation des échantillons.

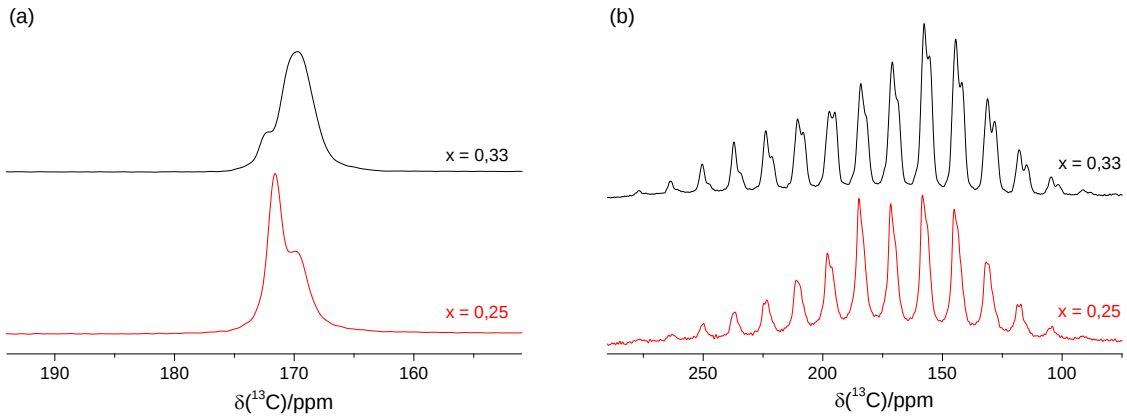


Figure IV-6 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz des échantillons ex-^{13}C-Oxa@MgAl-x pour x = 0,33 et 0,25 (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

IV.3.2. Influence de l'hydratation (HR variable)

Dans cette sous partie, nous allons étudier l'influence de l'hydratation du matériau sur ses propriétés structurales et dynamiques. Dans une première étape, nous allons discuter des isothermes d'adsorption d'eau pour des densités de charge x = 0,33 et x = 0,25.

IV.3.2.1. Adsorption d'eau

Les isothermes d'adsorption d'eau sont présentées dans la **figure IV-7**. Le profil de la courbe d'adsorption est similaire à celui observé pour des anions inorganiques comme CO_3^{2-} ou Cl^-, puisqu'on observe une première prise en eau rapide pour $P/P_0 < 0,05$, suivie d'une prise lente jusqu'à la condensation capillaire ou intergranulaire pour $P/P_0 > 0,85$. Les courbes de désorption ont la même allure que les courbes d'adsorption, mais on note la présence d'une hystérèse surtout dans le cas d'une densité de charge x = 0,33. A humidité ambiante (HR ~ 30 %), la quantité d'eau est d'autant plus forte que la densité de charge des feuillets est faible : on observe des prises en masse d'eau d'environ 11 % pour x = 0,33 soit environ deux molécules d'eau par anion, et 12 % pour x = 0,25, soit environ 3 molécules d'eau par anion.

Des analyses par DRX, spectroscopie vibrationnelle et RMN vont à présent être effectuées à des taux d'hydratation différents : déshydratés HR0 (mise sous vide pour chasser la majorité des molécules d'eau, sans greffage éventuel des anions aux feuillets), à humidité ambiante HRamb (HR ~ 30 %) et à humidité élevée HRmax (HR ~ 90 %).

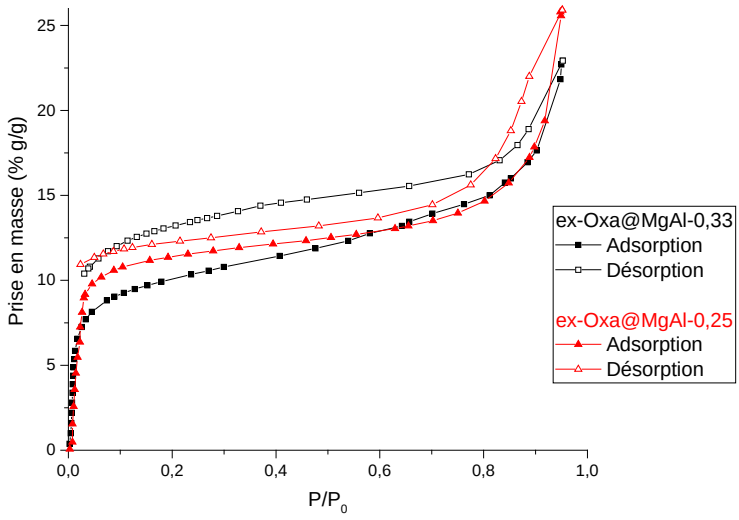


Figure IV-7 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons ex-Oxa@MgAl-x pour x = 0,33 et 0,25 après prétraitement sous vide à 100°C pendant 15h.

IV.3.2.2. Cas d'une densité de charge x = 0,33

Les diffractogrammes X acquis à différentes humidités pour une densité de charge x = 0,33 et les paramètres de mailles extraits sont présentés dans la **figure IV-8** et le **tableau IV-2**. On constate que les deux distances interfoliaires sont présentes pour toutes les humidités relatives, ce qui indique que les deux orientations des oxalates persistent quelle que soit le taux d'hydratation du composé. La distance interfoliaire la plus élevée (entre 5,18 et 5,49 Å)

est notée d_{int}^{+} alors que la plus faible (entre 4,27 et 4,51 Å) est notée d_{int}^{-}. Aux faibles humidités, d_{int}^{-} est majoritaire, alors que d_{int}^{+} devient majoritaire aux fortes humidités : il semble ainsi qu'une partie des oxalates passe d'une orientation latérale à verticale en ajoutant de l'eau (voir modèle proposé en **figure IV-4**), mais que l'on n'atteint jamais un cas idéal avec une orientation unique puisque les deux distances interfoliaires persistent.

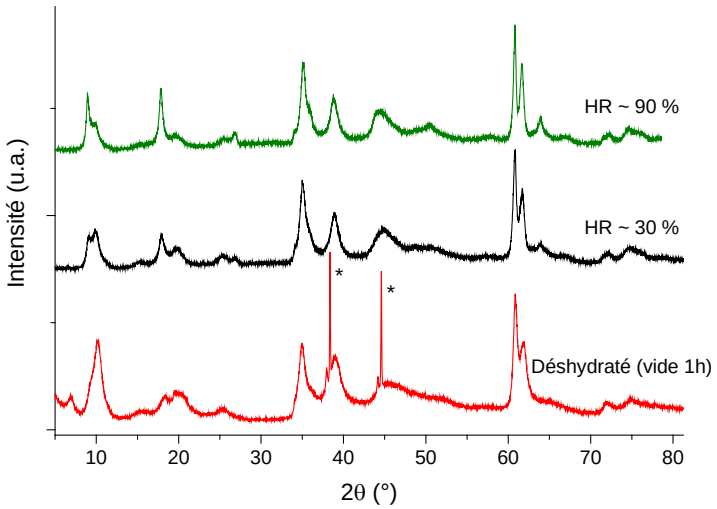


Figure IV-8 : Diffractogrammes X (Cu Kα_1) des phases ex-Oxa@MgAl-0,33 en fonction de HR (les réflexions dues au porte échantillon sont marqués d'une étoile *).

Tableau IV-2 : Paramètres de maille des phases ex-Oxa@MgAl-0,33 en fonction de HR.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Déshydraté (vide 1h)	3,04	9,59 ; 8,68	5,18 ; 4,27
HR ~ 30 %	3,04	9,81 ; 8,90	5,40 ; 4,49
HR ~ 90 %	3,04	9,90 ; 8,92	5,49 ; 4,51

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Afin de confirmer ces observations, des spectres MIR et Raman dans la gamme 1100-1800 cm^{-1} ont été enregistrés à différentes humidités et sont présentés en **figure IV-9**. Quelle que soit l'hydratation de l'échantillon, on n'observe que très peu de modifications sur les différents spectres. En particulier, les modes d'élongations symétriques en antiphase (actifs en IR vers 1300 cm^{-1}) et en phase (actifs en Raman vers 1450 cm^{-1}) peuvent toujours être décomposés en deux composantes (trois pour l'échantillon déshydraté), ce qui corrobore avec la coexistence d'au moins deux orientations des oxalates quelle que soit le taux d'hydratation. On note également que la bande à 1450 cm^{-1} est activée en IR pour toutes les humidités relatives, ce qui montre que la symétrie des anions demeure perturbée.

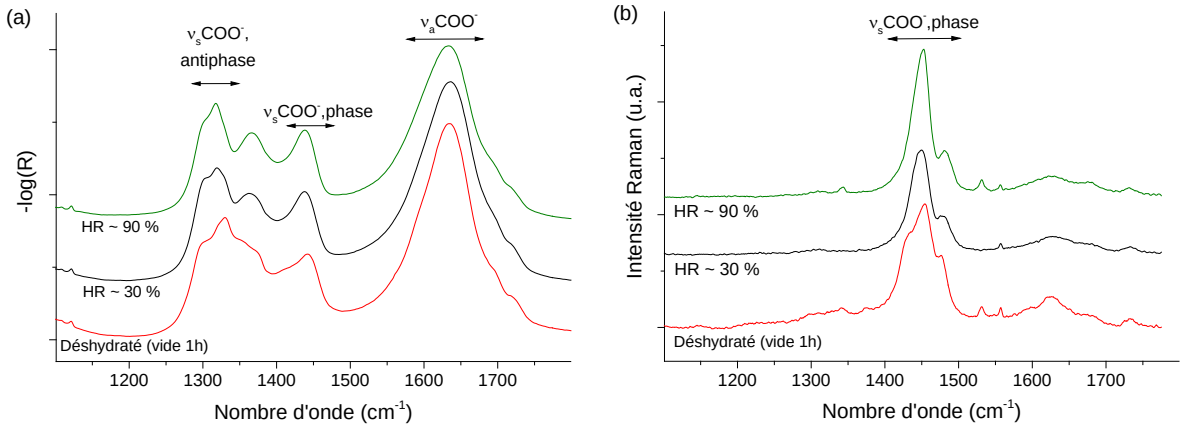


Figure IV-9 : Spectres (a) MIR (en réflexion diffuse) et (b) Raman des échantillons ex-Oxa@MgAl-0,33 en fonction de HR.

Pour finir, les spectres RMN ^{13}C de l'échantillon ex-^{13}C-Oxa@MgAl-x conditionnés à différentes humidités relatives sont présentés en **figure IV-10**. La déshydratation des échantillons est effectuée en plaçant les rotors dans une cellule environnementale sous vide à 100°C pendant plusieurs heures puisque le fort compactage de l'échantillon complique le départ des molécules d'eau. Globalement, on n'observe que de très faibles modifications en fonction de l'hydratation des composés : seules les quantités relatives des deux environnements varient légèrement puisqu'une partie des oxalates change d'orientation. Dans tous les cas, l'anisotropie de déplacement chimique des deux environnements est globalement inchangée, et traduit la restriction importante des mouvements des oxalates quelle que soit la quantité d'eau intercalée. La mobilité des anions n'est donc pas notablement accrue en saturant l'espace interfoliaire en eau.

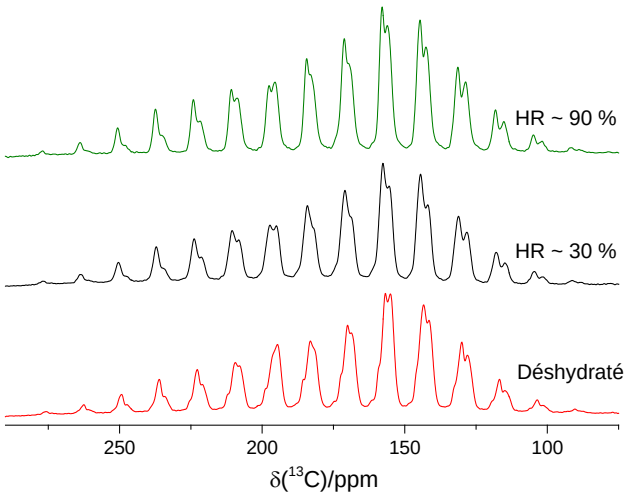


Figure IV-10 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de l'échantillon ex-^{13}C-Oxa@MgAl-0,33 (ν_{MAS} = 2 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

IV.3.2.3. Cas d'une densité de charge x = 0,25

Les diffractogrammes X acquis à différentes humidités pour x = 0,25 et les paramètres de mailles extraits sont présentés dans la **figure IV-11** et le **tableau IV-3**. Une unique famille de réflexion basale (00*l*) est observée quel que soit le taux d'hydratation du matériau, et seule une très faible variation de la distance interfoliaire est constatée. Nous avions expliqué dans la partie précédente que les anions adopteraient plutôt une orientation couchée, et qu'une partie des oxalates pourraient être non planaires (plans des groupements carboxylates légèrement décalés l'un par rapport à l'autre). L'invariance de la distance interfoliaire avec l'humidité relative indique le maintien de l'organisation des anions dans l'espace interfoliaire.

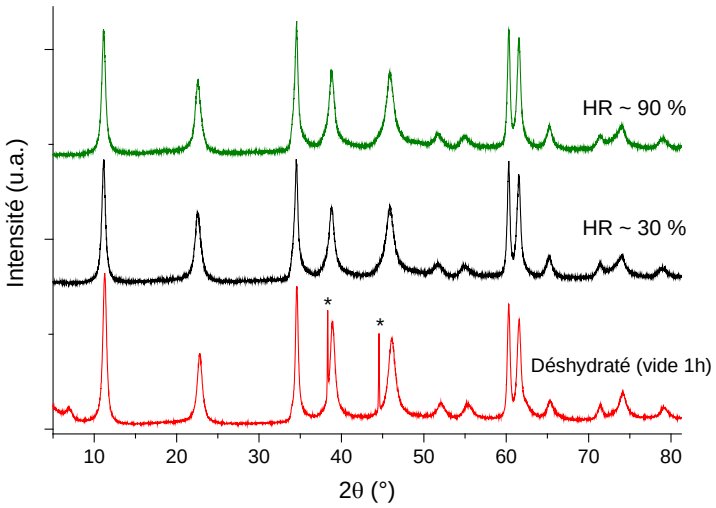


Figure IV-11 : Diffractogrammes X (Cu Kα_1) des phases ex-Oxa@MgAl-0,25 en fonction de HR. (les réflexions dues au porte échantillon sont marqués d'une étoile *).

Tableau IV-3 : Paramètres de maille des phases ex-Oxa@MgAl-0,25 en fonction de HR.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Déshydraté (vide 1h)	3,07	7,82	3,41
HR ~ 30 %	3,07	7,91	3,50
HR ~ 90 %	3,07	7,92	3,51

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Les spectres MIR et Raman enregistrés dans la gamme 1100-1800 cm^{-1} à différentes humidités pour l'échantillon à x = 0,25 sont présentés en **figure IV-12**. Les modifications sont encore plus faibles que dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, ce qui confirme le maintien de l'organisation des anions dans l'espace interfoliaire, et donc des interactions entre les feuillets cationiques et les anions pour toutes les humidités relatives. Les anions gardent donc leur orientation couchée, même s'ils peuvent adopter différentes conformations (groupements carboxylates légèrement décalés l'un par rapport à l'autre).

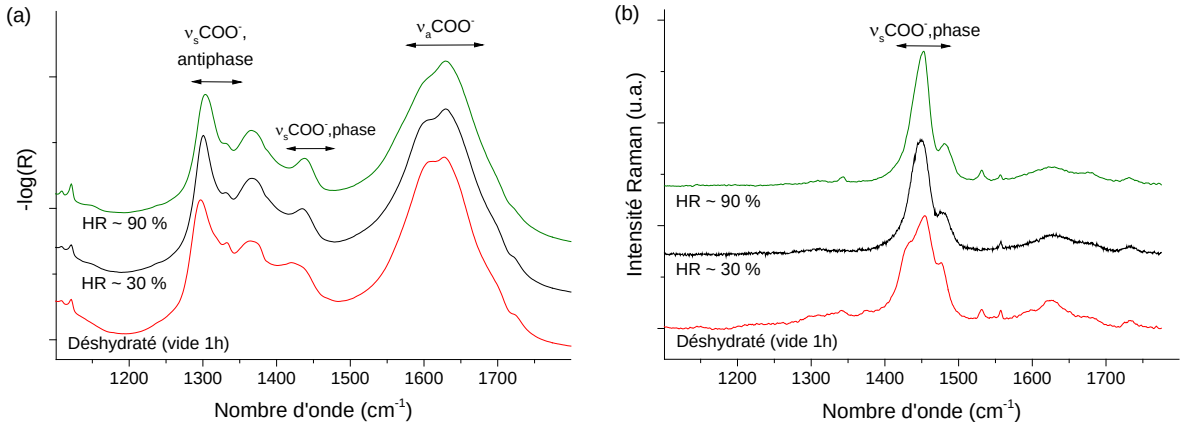


Figure IV-12 : Spectres (a) MIR (en réflexion diffuse) et (b) Raman des échantillons ex-Oxa@MgAl-0,25 en fonction de HR.

Pour finir, les spectres RMN CP-MAS ^{13}C enregistrés à basse fréquence de rotation à l'angle magique pour une densité de charge x = 0,25 sont présentés en **figure IV-13** et ne montrent à nouveau que de très faibles variations en fonction de la quantité d'eau intercalée. En effet, les anions étant dans une position couchée, avec une distance interfoliaire relativement faible et invariante avec la quantité d'eau, les mouvements des anions sont très restreints dans tous les cas, comme l'atteste l'importante anisotropie de déplacement chimique mesurée. Notons tout de même qu'en passant d'une humidité relative d'environ 0 % à 90 %, on constate que l'on tend vers un environnement unique puisque la seconde composante est plus faible.

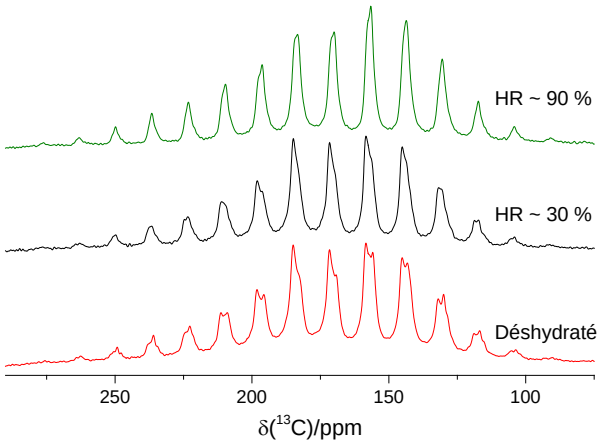


Figure IV-13 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de l'échantillon ex-^{13}C-Oxa@MgAl-0,25 (ν_{MAS} = 2 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

IV.3.3. Bilan ex-Oxa@MgAl-x

L'étude de ce système constitue une transition entre les anions inorganiques et les espèces organiques. Cependant, nous avons constaté que l'étude détaillée de tels matériaux s'avère

relativement compliquée, et qu'il n'est pas aisé de déterminer avec précision un modèle d'organisation. Les investigations menées dans le cas d'une densité de charge x = 0,33 mettent en évidence la coexistence de deux espaces interfoliaires distincts (une phase avec interstratification aléatoire ou deux phases distinctes) avec des orientations différentes des oxalates (verticale et latérale). Il semblerait également que les anions ne soient pas exactement au centre de l'espace interfoliaire ou qu'ils soient légèrement inclinés, mais on constate surtout que les oxalates n'ont pas tous une conformation plane, puisqu'une rotation autour de la liaison C-C est envisageable. Quelle que soit la quantité d'eau intercalée, les deux espaces interfoliaires persistent, et seule leur quantité relative varie. Enfin, la mobilité des anions intercalés est très restreinte même en présence d'une importante quantité d'eau. Dans le cas d'une densité de charge x = 0,25, une unique orientation des anions est observée : les anions sont couchés dans l'espace interfoliaire, même si les groupements carboxylates sont décalés l'un par rapport à l'autre pour certaines espèces (conformation non plane). D'infimes variations sont observées avec l'humidité du système, en particulier au niveau de la mobilité puisque les mouvements des anions sont limités. Nous allons désormais nous focaliser sur l'intercalation de molécules d'intérêt biologique comme les acides aminés.

IV.4. Intercalation d'acides aminés

IV.4.1. Généralités sur les acides aminés

L'oxalate étant une molécule relativement simple, on peut s'attendre à des interprétations au moins autant, voire plus complexes concernant l'étude des acides aminés (AA) intercalés. Leur structure générale, représentée en **figure IV-14**, laisse apparaître deux fonctions ionisables : un groupement acide -COOH (base conjuguée $-COO^-$), et un groupement basique $-NH_2$ (acide conjugué $-NH_3^+$). Ainsi, l'état de protonation de ces fonctions dépend du pH du milieu :

- En milieu acide, les deux fonctions sont protonées ($-NH_3^+$ et -COOH).
- En milieu neutre, l'acide aminé est dans sa forme zwitterion puisque la fonction amine est protonée ($-NH_3^+$) alors que la fonction acide carboxylique est déprotonée ($-COO^-$).
- En milieu basique, les deux fonctions sont déprotonées ($-NH_2$ et $-COO^-$).

Sans prendre en compte la nature du groupement latéral -R, il est ainsi évident que l'intercalation des acides aminés sera favorisée à pH élevé, puisqu'une forme anionique de l'espèce sera majoritaire en solution. Le pKa associé aux fonctions amines étant généralement

compris entre 9,0 et 9,8 (hormis dans le cas de la cystéine et de la proline), un échange réalisé à pH = 10 semble permettre de favoriser la forme anionique des acides aminés, tout en évitant une forte pollution au carbonate qui pourrait intervenir à pH plus élevé.

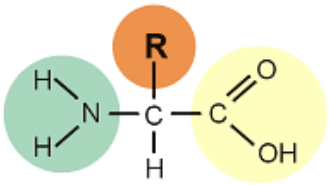


Figure IV-14 : Formule générale des acides aminés.

La nature de la chaine latérale -R est variable, et plusieurs classes d'acides aminés peuvent alors être distinguées, puisque l'on peut rencontrer des groupements chargés positivement (lysine et arginine) ou négativement (aspartate et glutamate), des groupements neutres (leucine) ou encore des groupements aromatiques (tyrosine et phénylalanine).

Des études précédentes se sont focalisées sur l'intercalation des acides aminés, et ont montré qu'il est possible d'intercaler l'ensemble des acides aminés, hormis la lysine et l'arginine qui possèdent des groupements latéraux chargés positivement [25]. Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur l'intercalation d'acides aminés portant une chaine latérale chargée négativement, à savoir les formes anioniques des acides aspartique (Asp) et glutamique (Glu). Les échanges étant réalisés à pH = 10 selon le protocole présenté en **annexe C**, on s'attend à favoriser l'intercalation d'une forme doublement chargée négativement de ces espèces (Aspartate Asp^{2-} et Glutamate Glu^{2-}, **figure IV-15**), même si la présence d'espèces monochargées (Asp^- et Glu^-) n'est pas à exclure.

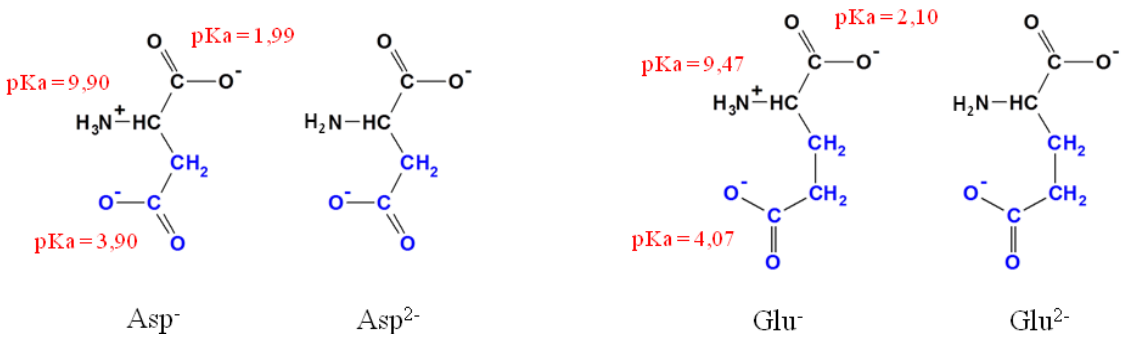


Figure IV-15 : Formules chimiques et pKa des fonctions de l'aspartate et du glutamate.

Nous commencerons une nouvelle fois par vérifier la qualité des échanges, pour ensuite étudier en détail les propriétés des espèces interfoliaires. En particulier, l'orientation et la charge des acides aminés intercalés seront déterminées, et leur mobilité sera évaluée en fonction de la quantité d'eau présente dans l'espace interfoliaire.

IV.4.2. Caractérisation des hybrides ex-AA@MgAl-x

IV.4.2.1. Etude cristallographique

Les diffractogrammes X des matériaux ex-Glu@MgAl-x et ex-Asp@MgAl-x obtenus après double échange anionique pour x = 0,33 et x = 0,25 sont présentés en **figure IV-16**, et les paramètres de maille extraits sont fournis dans le **tableau IV-4**. L'indexation des diffractogrammes pour ces structures rhomboédriques s'effectue en considérant une maille hexagonale triple. Les réflexions (110) ne subissent pas de décalage très important, d'où un paramètre *a* qui évolue relativement peu après échange anionique, ce qui indique la conservation globale de la distribution cationique. Les réflexions situées dans la région du polytype entre 30 et 50° sont très larges par rapport aux matériaux précurseurs à cause de nombreux défauts d'empilement souvent rencontrés pour ce type de matériaux [26,27].

Les réflexions basales sont décalées par rapport aux matériaux perchloratés d'où une variation du paramètre de maille c_o et de la distance interfoliaire d_{int} illustrant la substitution des perchlorates par des acides aminés. L'absence de réflexion correspondant aux matériaux perchloratés intermédiaires semble indiquer l'obtention d'un échange total, même si on observe des réflexions vers 11,30° et 22,70° qui trahissent la présence d'une faible quantité de phase carbonatée dans le cas de l'échantillon ex-Asp@MgAl-0,25. En général, seules les réflexions (003) et (006) sont observées sur les diffractogrammes X des phases HDLs, mais après intercalation des acides aminés pour une densité de charge x = 0,33, on constate la présence d'une réflexion supplémentaire (009) comme précédemment observé dans le cas de matériaux hybrides [18].

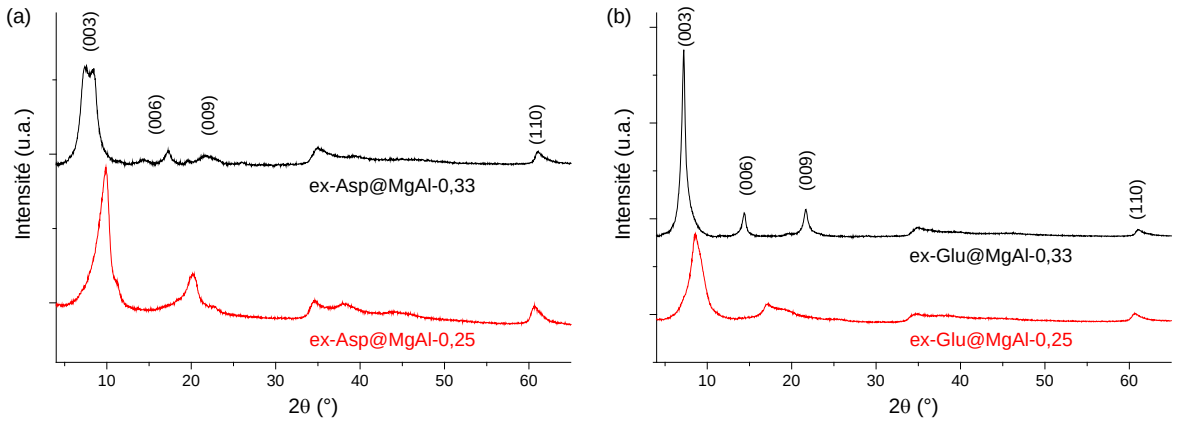


Figure IV-16 : Diffractogrammes X (Cu K*α*, méthode bis) des échantillons (a) ex-Asp@MgAl-x et (b) ex-Glu@MgAl-x pour x = 0,33 et 0,25.

Tableau IV-4 : Paramètres de maille des échantillons ex-Asp@MgAl-x et ex-Glu@MgAl-x.

Echantillon	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
ex-Asp@MgAl-0,33	3,04	12,03 et 10,54	7,61 et 6,13
ex-Asp@MgAl-0,25	3,06	8,87	4,46
ex-Glu@MgAl-0,33	3,04	12,27	7,86
ex-Glu@MgAl-0,25	3,06	10,32	5,91

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Il est très intéressant de constater que les réflexions basales sont clairement dédoublées dans le cas de l'échantillon ex-Asp@MgAl-0,33, ce qui laisse ainsi transparaitre l'existence de deux distances interfoliaires différentes. Ces deux distances interfoliaires peuvent être liées à des orientations différentes des acides aminés intercalés, avec possibilité d'avoir deux phases distinctes ou une phase unique avec interstratification (aléatoire) comme précédemment supposé dans le cas de nitrates et de téréphtalates [28,29]. À partir des résultats obtenus par DRX et de la dimension des acides aminés, un modèle peut être proposé à humidité ambiante (HR ~ 30 %), sans prendre en compte d'éventuels mouvements des anions intercalés (**tableau IV-5**). Dans le cas de l'aspartate, les anions adoptent des orientations verticale et inclinée pour x = 0,33, alors que les anions prennent une orientation couchée pour x = 0,25. Dans le cas du glutamate, les anions semblent avoir une orientation verticale à x = 0,33, alors qu'ils s'inclinent en passant à une densité de charge x = 0,25.

Tableau IV-5 : Orientations des anions glutamate et aspartate intercalés à humidité ambiante (HR ~ 30 %), L_{AA} étant la longueur moyenne de l'acide aminé.

Echantillon	L_{AA} (Å)	d_{int} (Å)	Orientation
ex-Asp@MgAl-0,33	6,86	7,61 et 6,13	Verticale et inclinée
ex-Asp@MgAl-0,25	6,86	4,46	Couchée
ex-Glu@MgAl-0,33	7,57	7,86	Verticale
ex-Glu@MgAl-0,25	7,57	5,91	Inclinée

IV.4.2.2. Propriétés vibrationnelles

Les spectres enregistrés en moyen infrarouge (MIR) pour ces matériaux hybrides sont présentés en **figure IV-17**. La disparition des modes de vibrations des perchlorates, en particulier le mode d'élongation antisymétrique vers 1080 cm^{-1}, et l'apparition des modes du glutamate ou de l'aspartate confirment l'obtention d'un échange total. Les modes de vibrations liés aux feuillets cationiques en dessous de 1000 cm^{-1} sont conservés après échange

anionique, attestant une nouvelle fois de la nature topotactique des échanges. Les principaux modes de vibrations rencontrés dans le cas des acides aminés sont les suivants :

- les élongations symétrique ($\nu_s COO^-$) et antisymétrique ($\nu_a COO^-$) des carboxylates.
- les élongations (νCH_x) et déformations (δCH_x) des groupements $-CH_x$.
- les élongations symétrique et antisymétrique de l'amine (νNH_2).

Les modes d'élongations symétrique et antisymétrique des carboxylates ne sont pas présents sous forme d'une bande unique et symétrique : plusieurs composantes peuvent être mises en évidence, surtout pour l'échantillon ex-Asp@MgAl-0,33. L'écart entre les modes d'élongations symétrique et antisymétrique étant caractéristique du type de coordination des groupements carboxylates (monodentate, bidentate ou pontant) [30], l'existence de différentes composantes peut être liée aux orientations différentes des anions intercalés. Mais la présence d'une multitude de bandes dans cette zone (modes liés aux groupements $-CH_x$ et aux éventuels anions CO_3^{2-}) rend difficile une étude détaillé. La pollution liée aux carbonates, identifiée sur le diffractogramme X de l'échantillon ex-Asp@MgAl-0,25, n'est pas clairement observée ici puisque les modes de vibrations de l'aspartate se trouvent dans la même région que le mode principal du carbonate.

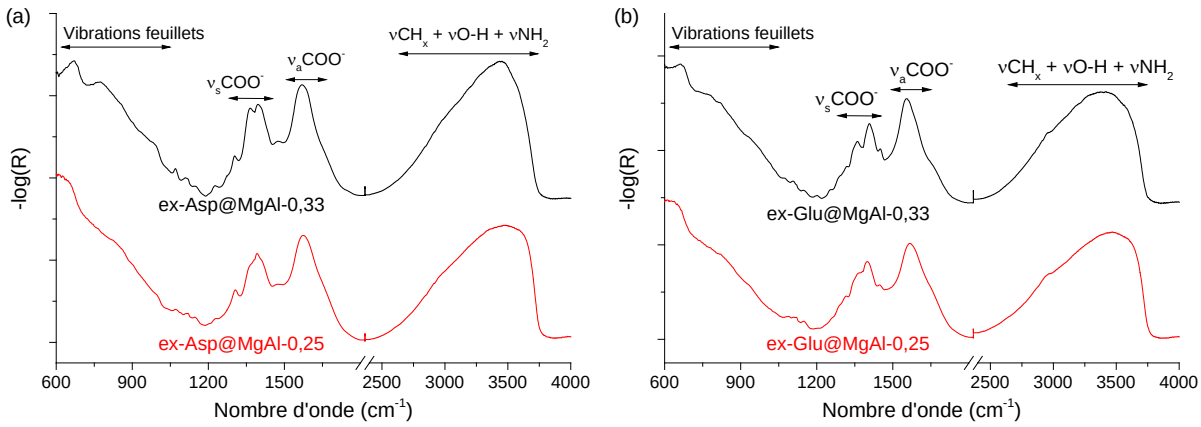


Figure IV-17 : Spectres MIR (en réflexion diffuse) des échantillons (a) ex-Asp@MgAl-x et (b) ex-Glu@MgAl-x pour x = 0,33 et 0,25.

La région entre 2500 et 3500 cm^{-1} est caractéristique des modes d'élongations O-H et N-H. Comme constaté dans le cas du carbonate ou encore de l'oxalate, les modes d'élongation O-H sont situés à plus bas nombre d'onde que dans le cas des groupements OH libres (~ 3600 cm^{-1}) à cause du réseau de liaisons hydrogène établi entre les feuillets, les anions et les molécules d'eau. De plus, cette bande est relativement large, ce qui peut être expliqué par une

importante distribution des liaisons hydrogène. Notons enfin que le mode de déformation des molécules d'eau n'apparait que sous forme d'un léger épaulement dans la bande d'élongation antisymétrique des carboxylates.

Des spectres identiques ont été enregistrés en spectroscopie Raman et sont présentés en **figure IV-18**. La conservation des modes de vibrations des feuillets, en particulier des modes $E_u(T)$ et $A_{1g}(T)$ confirme le maintien des feuillets cationiques durant l'échange. L'apparition des différents modes de vibration des acides aminés et la disparition de la bande d'élongation symétrique (ν_1) vers 930 cm^{-1} des anions ClO_4^- confirme l'intercalation des acides aminés au détriment des perchlorates. Etant donné la présence d'une bande d'élongation C-COO^- vers 940 cm^{-1}, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude l'obtention d'un échange total par spectroscopie Raman, mais nous l'avons d'ores et déjà montré par infrarouge. La bande marquée d'une étoile peut correspondre à de faibles quantités d'anions CO_3^{2-} intercalés ou adsorbés, mais cette bande pourrait également être liée aux acides aminés. Quoiqu'il en soit, même si cette bande correspondait à une pollution au carbonate, son aire ne représenterait qu'environ 5% de l'aire de la bande observée dans le cas des matériaux totalement carbonatés, d'où une très faible pollution. Par ailleurs, la présence des modes liés aux fonctions amines (νNH_2) montre qu'aucune décomposition de l'acide aminé n'intervient durant l'échange.

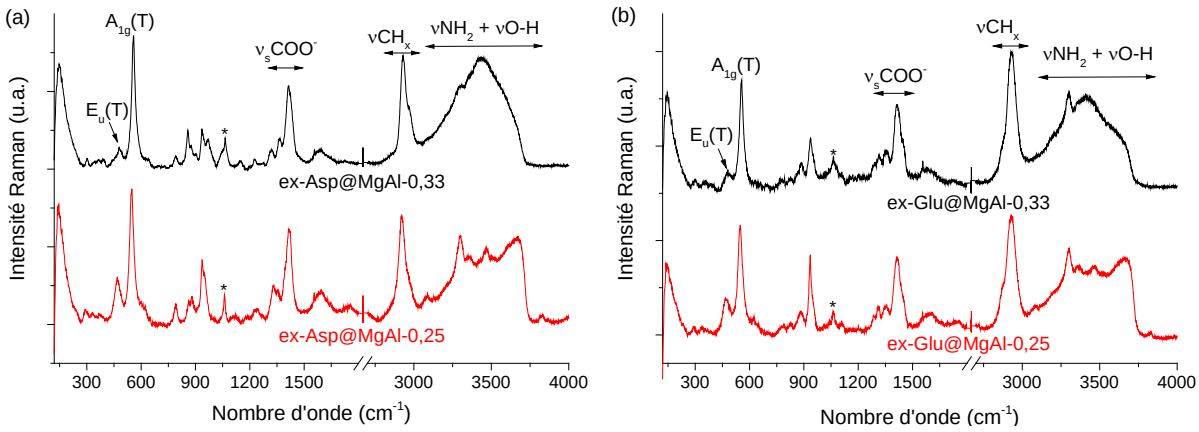


Figure IV-18 : Spectres Raman des échantillons (a) ex-Asp@MgAl-x et (b) ex-Glu@MgAl-x obtenus après échange anionique pour x = 0,33 et 0,25.

Après avoir vérifié l'intercalation des acides aminés et proposé un modèle d'organisation, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la charge des acides aminés intercalés.

IV.4.2.3. Détermination de la charge des acides aminés par RMN

Les échanges étant réalisés en solution aqueuse à pH = 10, on s'attend à la présence d'espèces monochargées (Asp^- et Glu^-) et doublement chargées (Asp^{2-} et Glu^{2-}). De manière générale, les anions doublement chargés étant plus favorablement intercalés [31], les formes Asp^{2-} et Glu^{2-} devrait être majoritaire. Reinholdt *et al.* ont déterminé la charge des anions glutamate intercalés et adsorbés par spectroscopie RMN ^{13}C : pour cela, le spectre RMN MAS ^{13}C du matériau obtenu après intercalation du glutamate est comparé aux spectres de l'acide glutamique en solution aqueuse à différents pH. Cette comparaison permet d'identifier les espèces en présence à partir des valeurs des déplacements chimiques : dans leur cas, les HDLs sont préparés par synthèse directe, et les espèces Glu^- et Glu^{2-} coexistent [15]. Par ailleurs, leur quantité relative dépend du pH choisi durant la synthèse [16].

Dans notre étude, les échantillons sont préparés par échange anionique, ce qui permet d'obtenir un taux d'intercalation supérieur à celui obtenu par synthèse directe [25]. La charge des acides aminés intercalés va ainsi être déterminée pour nos matériaux selon la méthode proposée par Reinholdt *et al.* [15,16]. Pour cela, des acides aminés marqués ^{13}C et ^{15}N sont intercalés dans les phases HDLs en suivant le même protocole que pour les espèces non marquées (les spectres infrarouge des matériaux obtenus sont présentés en **annexe D**). Les spectres RMN MAS ^{13}C enregistrés à haute fréquence de rotation à l'ange magique pour les matériaux ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-x et ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-x à humidité ambiante (HR ~ 30 %) sont présentés en **figure IV-19**, et les valeurs des déplacements chimiques des atomes de carbone des acides aminés intercalés dans les HDLs et en solution pour différents états de protonation sont fournies dans les **tableaux IV-6 et IV-7**.

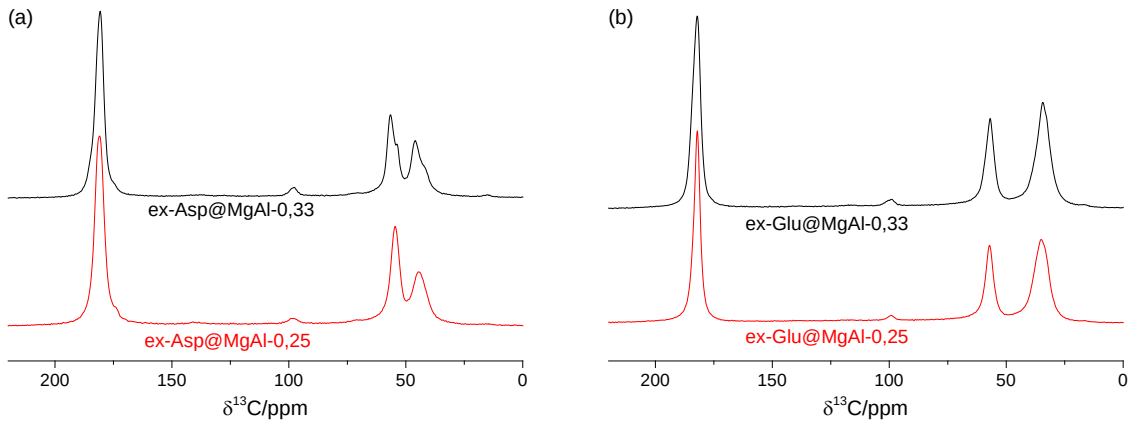


Figure IV-19 : Spectres RMN MAS ^{13}C des échantillons (a) ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-x et (b) ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-x (ν_{MAS} = 12,5 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Tableau IV-6 : Valeurs des déplacements chimique (en ppm) des atomes de carbone de l'acide aspartique intercalé dans les HDLs et en solution pour différents états de protonation.

		γ-C	φ-C	α-C	β-C
Solide	**ex-^{13}C/^{15}N-Asp@MgAl-0,33**	182,0	180,7	56,5 ; 53,7	46,0 ; 41,9
	ex-^{13}C/^{15}N-Asp@MgAl-0,25	181,9	180,7	54,5	44,2
Solution	**HOOC$^{\gamma}$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_3^+$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Asp)**	175,0	173,5	51,4	35,3
	$^-$OOC$^{\gamma}$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_3^+$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Asp$^-$)	178,0	174,7	52,9	37,2
	$^-$OOC$^{\gamma}$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_2$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Asp^{2-})	182,1	180,5	54,5	43,3

Tableau IV-7 : Valeurs des déplacements chimique (en ppm) des atomes de carbone de l'acide glutamique intercalé dans les HDLs et en solution pour différents états de protonation.

		δ-C	φ-C	α-C	γ-C	β-C
Solide	**ex-^{13}C/^{15}N-Glu@MgAl-0,33**	183,6	182,2	56,8	34,3	32,6
	ex-^{13}C/^{15}N-Glu@MgAl-0,25	183,6	182,2	57,9	35,0	33,2
Solution	**HOOC$^{\delta}$-$^{\gamma}$CH$_2$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_3^+$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Glu)**	177,6	174,3	54,5	30,6	26,1
	$^-$OOC$^{\delta}$-$^{\gamma}$CH$_2$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_3^+$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Glu$^-$)	181,8	175,0	55,3	34,0	27,5
	$^-$OOC$^{\delta}$-$^{\gamma}$CH$_2$-$^{\beta}$CH$_2$-$^{\alpha}$CHNH$_2$-$^{\varphi}$COO$^-$ (Glu^{2-})	183,2	182,4	56,4	34,6	31,7

Dans le cas de l'intercalation des aspartates, la comparaison des valeurs des déplacements chimiques nous indique la présence d'une très grande majorité d'aspartates doublement chargés négativement (Asp^{2-}). La présence d'une très faible composante vers 175 ppm pourrait traduire la présence d'une faible quantité d'anions monochargés (Asp^-), voire même négligeable face à la quantité d'espèces Asp^{2-}. Notons qu'un léger dédoublement est observé pour x = 0,33 sur les pics correspondant aux carbones α-C et β-C, ce qui pourrait être causé par les deux orientations des acides aminés intercalés identifiées en DRX (différences d'interactions anions-feuillets). Dans le cas de l'intercalation des glutamates, seules des espèces totalement déprotonées sont intercalées dans nos matériaux (Glu^{2-}). Contrairement aux travaux réalisés par Reinholdt *et al.*, nous n'observons pas d'espèce monochargée (Glu^-) [15,16].

Ainsi, les anions présents dans l'espace interfoliaire sont totalement déprotonés (Asp^{2-} et Glu^{2-}), et ces résultats sont confirmés par RMN ^{15}N (**annexe D**, **figure D-14**) puisqu'un pic unique est observé pour la fonction amine à humidité ambiante pour les 4 échantillons (amine sous forme $-NH_2$ uniquement). Nous allons désormais étudier l'influence de la quantité d'eau sur l'orientation, la charge et la mobilité des anions intercalés.

IV.4.3. Influence de l'hydratation (HR variable)

Les différentes investigations vont être menées majoritairement pour des matériaux contenant des aspartates et des glutamates avec une densité de charge des feuillets x = 0,33. Une comparaison avec le cas d'une densité de charge x = 0,25 sera ensuite effectuée.

IV.4.3.1. Cas d'une densité de charge x = 0,33

Les isothermes d'adsorption d'eau des matériaux ex-Asp@MgAl-0,33 et ex-Glu@MgAl-0,33 sont présentés en **figure IV-20**. Le profil des isothermes est cette fois-ci bien différent de celui rencontré dans le cas des anions inorganiques et de l'oxalate. Pour les deux acides aminés, les isothermes peuvent être divisées en quatre zones. La première zone pour $P/P_0 < 0,10$ caractérise une première prise en masse d'environ 4 %, soit une molécule d'eau par anion. La région pour $0,10 < P/P_0 < 0,50$ correspond quant à elle à une prise importante en eau conduisant à environ 5,5 molécules d'eau par anion, ce qui pourrait être accompagné d'un changement d'orientation des acides aminés intercalés. La troisième zone pour $0,50 < P/P_0 < 0,85$ caractérise une prise lente et régulière en eau pour atteindre environ 6,5 molécules d'eau par anion. Enfin, la prise en eau observée pour $P/P_0 > 0,85$ correspond à la condensation capillaire ou intergranulaire.

Les quantités d'eau interfoliaire sont sensiblement identiques pour les deux espèces, hormis pour $0,20 < P/P_0 < 0,40$ où l'on retrouve plus d'eau dans le cas du glutamate. A humidité ambiante HR ~ 30 %, on note en effet une prise en masse de 13,3 % soit 3,6 molécules d'eau par anion pour l'aspartate, contre une prise en masse de 15,4 % soit 4,3 molécules d'eau par anion pour le glutamate.

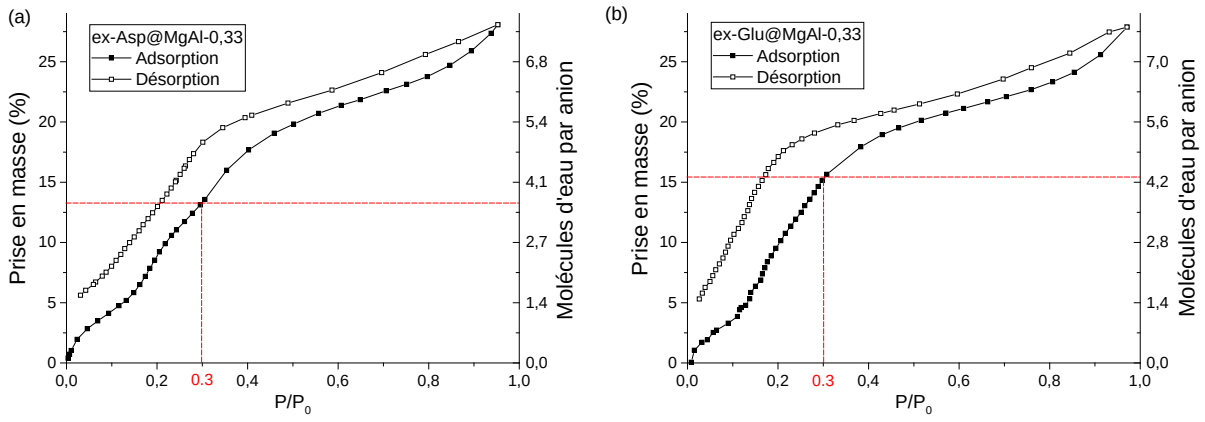


Figure IV-20 : Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons (a) ex-Asp@MgAl-0,33 et (b) ex-Asp@MgAl-0,33 après prétraitement sous vide à 100°C pendant 15h.

La structuration des matériaux en fonction de leur hydratation va désormais être étudiée par DRX. Etant donné que l'essentiel des modifications intervient au niveau des réflexions basales, un zoom sur la réflexion (003) est présenté sur la **figure IV-21** pour les matériaux ex-Asp@MgAl-0,33 et ex-Glu@MgAl-0,33 à différentes humidités, et les valeurs du paramètre c_o et de la distance interfoliaire d_{int} sont fournies dans les **tableaux IV-8** et **IV-9**. D'importantes variations sont constatées au niveau de la distance interfoliaire, comme l'atteste l'important décalage de la réflexion (003) en fonction de l'humidité relative. A l'aide des valeurs des paramètres de maille et des dimensions des acides aminés, on peut proposer un modèle d'organisation des acides aminés intercalés.

Dans le cas de l'aspartate, la faible distance interfoliaire mesurée après mise sous vide de l'échantillon (d_{int} = 4,66 Å) ne laisse aucun doute quant à l'orientation couchée des acides aminés intercalés. En augmentant l'humidité relative, on constate une expansion importante de la distance interfoliaire : à humidité ambiante (HR ~ 30 %), deux distance interfoliaires sont constatées (d_{int} = 6,13 et 7,62 Å), avec des orientations inclinée et verticale des anions aspartate, pour enfin aboutir à une distance interfoliaire unique à humidité relative importante (HR ~ 90 %) correspondant à un modèle vertical des anions (d_{int} = 7,67 Å).

Dans le cas du glutamate, la mise sous vide du matériau conduit à une distance interfoliaire identique à celle mesurée dans le cas de l'aspartate (d_{int} = 4,68 Å). Le fait que la longueur de la chaine latérale n'ait aucun effet sur la distance interfoliaire est en accord avec une orientation couchée des anions en l'absence d'eau. En augmentant l'humidité relative, le comportement des deux acides aminés diffère légèrement l'un de l'autre puisque l'état final semble être atteint plus « facilement » dans le cas du glutamate par rapport à l'aspartate. En effet, les anions glutamate passent d'une orientation couchée à une orientation verticale (d_{int} = 7,84 Å) pour une humidité relative d'environ 30 %, et seule une très faible variation (Δd_{int} = 0,10 Å) est observée en saturant l'espace interfoliaire d'eau à HR ~ 90 %.

Ainsi, les deux acides aminés passent d'une orientation couchée en l'absence d'eau à verticale après saturation de l'espace interfoliaire en eau, mais on constate cependant un comportement différent autour de l'humidité ambiante (HR ~ 30 %). En effet, le passage d'une orientation à l'autre semble plus progressif dans le cas de l'aspartate par rapport au glutamate, et ceci peut être corrélé aux résultats fournis par adsorption d'eau puisque la quantité d'eau est plus faible pour l'aspartate autour de l'humidité ambiante. Ainsi, il faut que l'humidité relative soit légèrement plus forte pour atteindre l'état final dans le cas de l'aspartate.

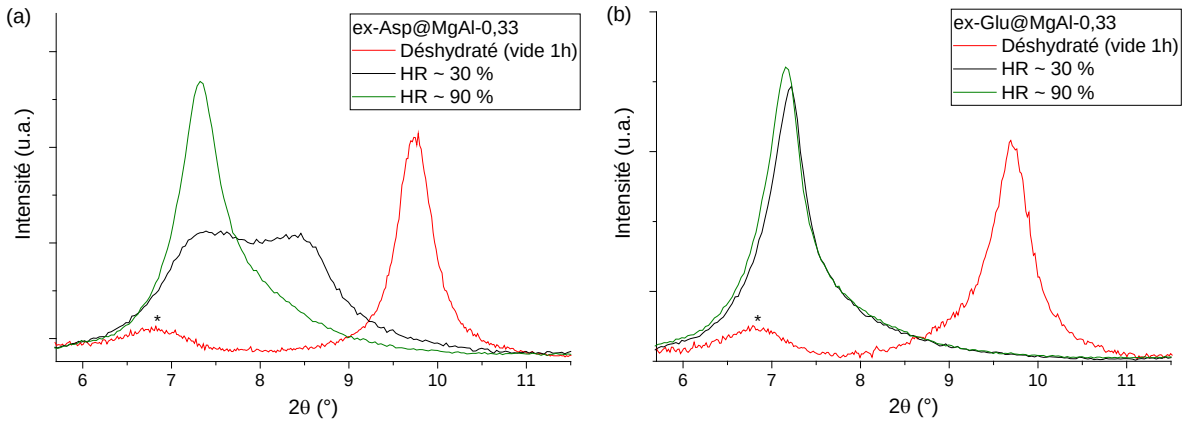


Figure IV-21 : Diffractogrammes X (Cu K*α*, méthode bis) des matériaux (a) ex-Asp@MgAl-0,33 et (b) ex-Glu@MgAl-0,33 en fonction de l'humidité relative : zoom sur la réflexion (003).

Tableau IV-8 : Paramètres de maille de ex-Asp@MgAl-0,33 et orientation des anions.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)	Orientation
Déshydraté (vide 1h)	3,04	9,07	4,66	Couchée
HR ~ 30 %	3,04	12,03 et 10,54	7,62 et 6,13	Verticale et inclinée
HR ~ 90 %	3,04	12,08	7,67	Verticale

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Tableau IV-9 : Paramètres de maille de ex-Glu@MgAl-0,33 et orientation des anions.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)	Orientation
Déshydraté (vide 1h)	3,04	9,09	4,68	Couchée
HR ~ 30 %	3,04	12,25	7,84	Verticale
HR ~ 90 %	3,04	12,35	7,94	Verticale

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Afin d'étudier la charge et la mobilité des acides aminés intercalés en fonction du taux d'hydratation des composés, des spectres RMN MAS ^{13}C ont été acquis à différentes humidités relatives pour les matériaux contenant des anions aspartate (**figure IV-22**) et glutamate (**figure IV-23**). Dans chaque cas, les spectres ont été enregistrés à haute fréquence et à basse fréquence de rotation à l'angle magique, et la déshydratation des échantillons est de nouveau effectuée en plaçant les rotors dans une cellule mise sous vide à 100°C pour favoriser le départ des molécules d'eau (chauffage nécessaire à cause de l'important compactage des échantillons). Il est tout d'abord très intéressant d'étudier la résolution des différents pics en fonction de l'humidité relative pour les deux anions : en effet, aux états

déshydraté et hydraté à l'ambiante (HR ~ 30 %), les pics sont larges comme souvent observé en RMN du solide, avec une importante anisotropie de déplacement chimique. En saturant l'espace interfoliaire en eau à une humidité relative d'environ 90 %, les différents pics sont cette fois-ci bien plus fins, et l'anisotropie de déplacement chimique est nettement diminuée, attestant d'une importante augmentation de la mobilité des anions intercalés. Ainsi, les anions peuvent subir des mouvements de réorientation dans l'espace interfoliaire aux fortes humidités, contrairement à ce que nous avions observé dans le cas de l'oxalate.

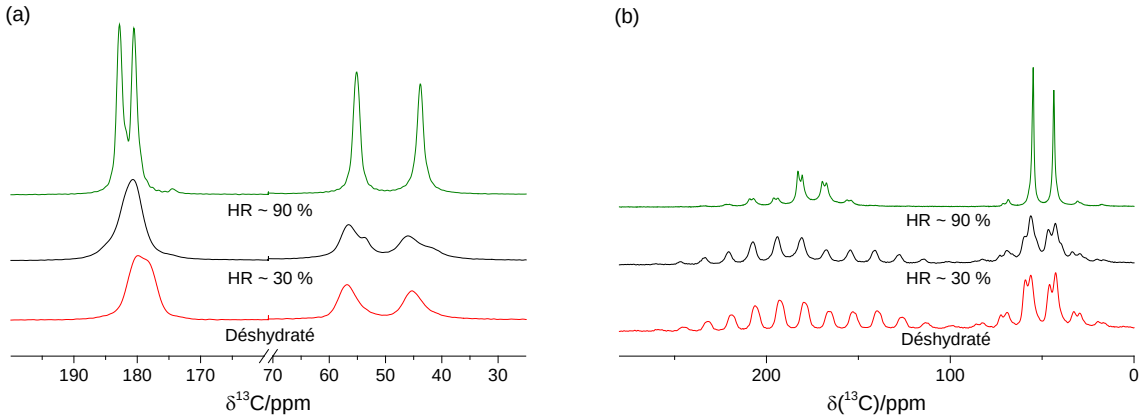


Figure IV-22 : Spectres RMN MAS ^{13}C de l'échantillon ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-0,33 pour différentes HR à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

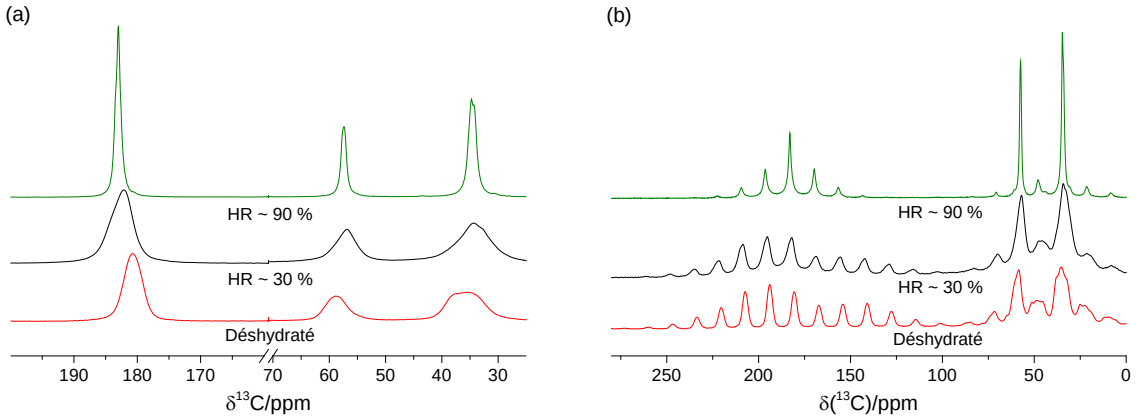


Figure IV-23 : Spectres RMN MAS ^{13}C de l'échantillon ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-0,33 pour différentes HR à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Dans le cas des anions aspartate, on observait à humidité ambiante une forme doublement chargée uniquement (Asp^{2-}), et la présence de deux composantes pour les carbones α et βétait potentiellement attribuée aux orientations différentes des anions. On constate qu'en passant à un état déshydraté ou un état saturé en eau, seule une forme Asp^{2-} peut de nouveau être identifiée à partir d'une comparaison avec les spectres enregistrés en solution à différents pH.

Au niveau des carbones α et β, nous n'observons plus qu'une unique composante cette fois-ci. Les deux groupement carboxylates (γ-C et φ-C) ne sont pas équivalents, et sont très clairement distingués après saturation de l'espace interfoliaire en eau. Concernant désormais les anions glutamate, on n'observe de nouveau que des espèces doublements chargées négativement (Asp^{2-}) pour toutes les humidités relatives. En revanche, les deux groupements carboxylates ne sont pas distingués à forte humidité ici contrairement au cas de l'intercalation des anions aspartate. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant car les mesures réalisées en solution laissent d'ores et déjà apparaitre un net rapprochement des déplacements chimiques des deux groupements carboxylates pour l'espèce Glu^{2-} par rapport à Asp^{2-}. Par ailleurs, les spectres RMN ^{15}N enregistrés aux différentes humidités (**annexe D**, **figure D-14**) permettent de confirmer la conservation de la charge des espèces intercalées en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire car on n'observe pas de décalage du pic correspondant à la fonction amine, qui reste ainsi déprotonée ($-NH_2$).

L'orientation et la mobilité des acides aminés intercalés sont donc influencées par la quantité d'eau. En revanche, l'état de protonation des espèces n'est pas affecté puisque les anions demeurent doublement chargés négativement quel que soit le taux d'hydratation du composé. Ces investigations vont désormais être menées dans le cas d'une densité de charge x = 0,25.

IV.4.3.2. Comparaison avec une densité de charge x = 0,25

Pour commencer, l'organisation de l'espace interfoliaire va être étudiée par DRX. Un zoom sur la réflexion (003) en fonction de l'hydratation pour les composés ex-Asp@MgAl-0,25 et ex-Glu@MgAl-0,25 est ainsi présenté en **figure IV-24**, et les paramètres de maille sont donnés dans les **tableaux IV-10** et **IV-11**. De nouveau, on observe un important décalage de la réflexion (003) qui traduit des orientations différentes des acides aminés intercalés.

Dans le cas de l'intercalation de l'aspartate, la très faible valeur de la distance interfoliaire (d_{int} = 4,13 Å) après mise sous vide de l'échantillon indique une orientation couchée des anions. A humidité ambiante, la distance interfoliaire augmente légèrement (d_{int} = 4,55 Å), mais pas suffisamment pour envisager une orientation différente de l'aspartate. Lorsque l'espace interfoliaire est saturé en eau, deux distances interfoliaires sont observées, avec des orientations couchée et inclinée des espèces anioniques. Ainsi, on note des différences relativement importantes avec le cas d'une densité de charge x = 0,33 puisque les anions ne prennent pas une orientation verticale à forte humidité, mais seulement inclinée, et les changements observés sont nettement plus limités (pas de changement franc avec l'humidité).

Concernant l'intercalation du glutamate, on a de nouveau une orientation couchée en l'absence de molécule d'eau dans l'espace interfoliaire (d_{int} = 4,41 Å). En passant à une humidité ambiante, des changements bien plus importants que pour l'aspartate surviennent, puisque les anions adoptent une orientation inclinée dans l'espace interfoliaire (d_{int} = 5,85 Å), et de très faibles variations sont observées jusqu'à saturation en eau. Les comportements sont ainsi semblables pour x = 0,33 et 0,25, avec pour seule différence le fait que les anions glutamate ne peuvent pas prendre une orientation parfaitement verticale mais seulement inclinée pour x = 0,25. L'augmentation de la distance entre les charges au sein des feuillets permet d'expliquer l'inclinaison des acides aminés de x = 0,33 à x = 0,25. La structuration de l'espace interfoliaire est ainsi influencée par la densité de charge des feuillets.

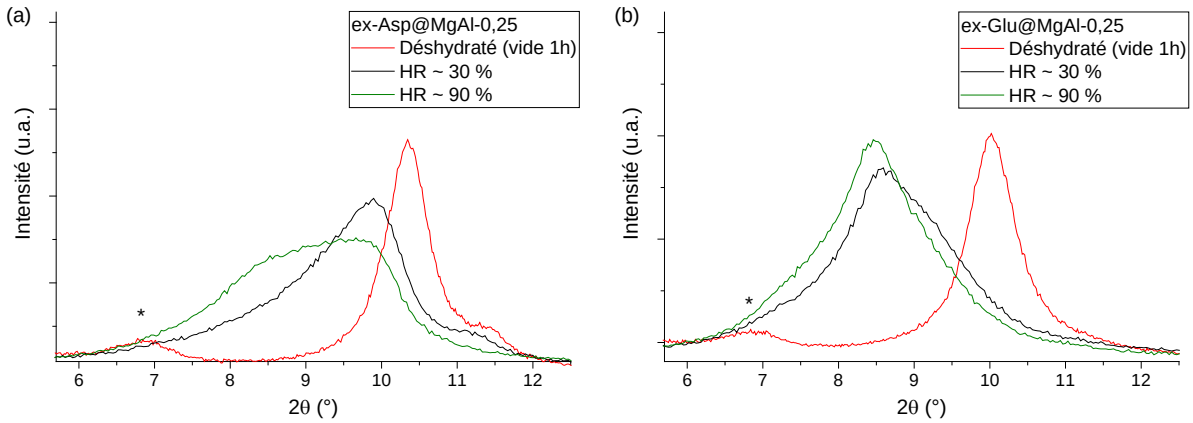


Figure IV-24 : Diffractogrammes X (Cu K*α*, méthode bis) des matériaux (a) ex-Asp@MgAl-0,25 et (b) ex-Glu@MgAl-0,25 en fonction de l'humidité relative : zoom sur la réflexion (003).

Tableau IV-10 : Paramètres de maille de ex-Asp@MgAl-0,25 et orientation des anions.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)	Orientation
Déshydraté (vide 1h)	3,06	8,54	4,13	Couchée
HR ~ 30 %	3,06	8,96	4,55	Couchée
HR ~ 90 %	3,06	10,44 et 9,07	6,03 et 4,66	Inclinée et couchée

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Tableau IV-11 : Paramètres de maille de ex-Glu@MgAl-0,25 et orientation des anions.

Humidité relative	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)	Orientation
Déshydraté (vide 1h)	3,06	8,82	4,41	Couchée
HR ~ 30 %	3,06	10,26	5,85	Inclinée
HR ~ 90 %	3,06	10,44	6,03	Inclinée

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Pour compléter l'étude structurale, la charge et la mobilité des acides aminés intercalés sont étudiées par RMN. Les spectres acquis pour ex-Asp@MgAl-0,25 et ex-Glu@MgAl-0,25 en fonction de l'humidité relative à haute et à basse fréquence de rotation (ν_{MAS}) sont présentés en **figure IV-25**. De nouveau, le fait de remplir l'espace interfoliaire d'eau conduit à des pics plus fins, et une anisotropie de déplacement chimique bien plus faible, d'où une augmentation de la mobilité des acides aminés intercalés. Comme dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, on ne constate que la présence d'espèces doublement chargées négativement (Asp^{2-} et Glu^{2-}) quelle que soit l'humidité relative, ce qui est confirmé par RMN ^{15}N puisqu'aucun décalage du pic associé à la fonction amine n'est observé (**annexe D**, **figure D-14**).

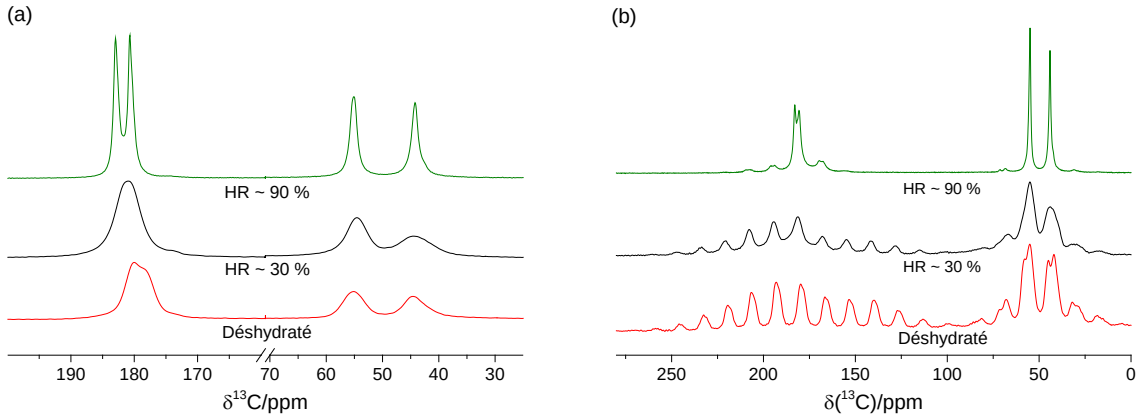


Figure IV-25 : Spectres RMN MAS ^{13}C de l'échantillon ex-^{13}C/^{15}N-Asp@MgAl-0,25 pour différentes HR à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

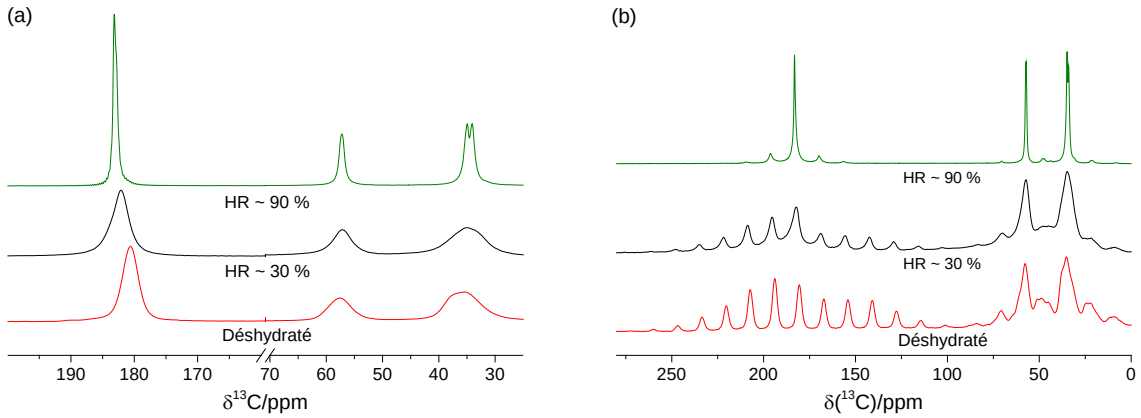


Figure IV-26 : Spectres RMN MAS ^{13}C de l'échantillon ex-^{13}C/^{15}N-Glu@MgAl-0,25 pour différentes HR à (a) ν_{MAS} = 12,5 kHz et (b) ν_{MAS} = 2 kHz (B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

Comme pour x = 0,33, l'hydratation du matériau a une influence sur l'orientation et la mobilité des anions mais pas sur leur charge. On note cependant quelques différences au niveau de la distance interfoliaire et donc de l'orientation des anions entre x = 0,33 et 0,25.

IV.4.4. Bilan ex-AA@MgAl-x

Des acides aminés comme les acides glutamique et aspartique ont été intercalés avec succès sous forme anionique par échange à partir de matériaux perchloratés à x = 0,33 et 0,25. Une étude détaillée des échantillons à humidité ambiante (HR ~ 30 %) laisse apparaitre des orientations différentes des acides aminés intercalés, avec une orientation verticale ou inclinée à x = 0,33 et couchée pour x = 0,25. Par ailleurs, des acquisitions RMN ^{13}C ont révélé la présence d'espèces doublement chargées uniquement (Asp^{2-} et Glu^{2-}). Une étude en fonction de l'humidité du système a montré que la quantité d'eau stockée dans l'espace interfoliaire influe nettement sur l'orientation des anions intercalés, mais absolument pas sur leur charge puisque seules les formes Asp^{2-} et Glu^{2-} demeurent observées pour toutes les humidités. Par ailleurs, la mobilité des espèces intercalées est accrue aux fortes humidités, ce qui indique également que les orientations définies par DRX ne sont que des positions moyennes puisque les anions peuvent subir des mouvements rapides de réorientation.

L'intercalation des acides aminés est intéressante puisqu'elle a notamment permis la mise en évidence d'un gain en stabilité dans le cas de la tyrosine [32], mais également de parvenir à une délamination efficace [33]. Par ailleurs, la possibilité de polymériser les acides aminés dans l'espace interfoliaire est un sujet d'intérêt grandissant puisqu'il pourrait corroborer avec l'implication de ces matériaux dans l'origine de la vie sur Terre.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons désormais nous intéresser à des systèmes encore plus complexes, puisque des cyclodextrines anioniques vont être intercalées dans des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}. Ces hybrides seront directement mis à profit pour le piégeage de polluants organiques.

IV.5. Intercalation de cyclodextrines

IV.5.1. Généralités sur les cyclodextrines

Les cyclodextrines (CD) sont des molécules d'intérêt biologique qui font partie de la famille des oligosaccharides cycliques : ce sont des unités glucopyranoses reliées en α(1→4) formant ainsi un tronc de cône avec une cavité et deux faces de taille différente (**figure IV-27**). La plus petite face est caractérisée par la présence des différents alcools primaires alors que l'on retrouve des alcools secondaires sur la grande face. Les propriétés majeures de ces macromolécules découlent de la nature hydrophile de leur surface extérieure grâce aux différents groupements hydroxyles présents sur les deux faces, mais surtout de la nature

hydrophobe de la cavité formée. Différents types de cyclodextrines existent du fait de la variation du nombre d'unités glucopyranoses qui forment la structure : α-CD pour 6 unités, β-CD pour 7 unités et γ-CD pour 8 unités. La hauteur H du tronc de cône est identique pour ces 3 molécules (7,8 Å) alors que le diamètre des deux faces augmente avec le nombre d'unités glucopyranoses : le diamètre de la grande face est de 13,7 Å pour α-CD, 15,3 Å pour β-CD et 16,9 Å pour γ-CD. La dimension de la cavité formée est donc bien plus importante pour une γ-CD (9,5 Å, **figure IV-27**).

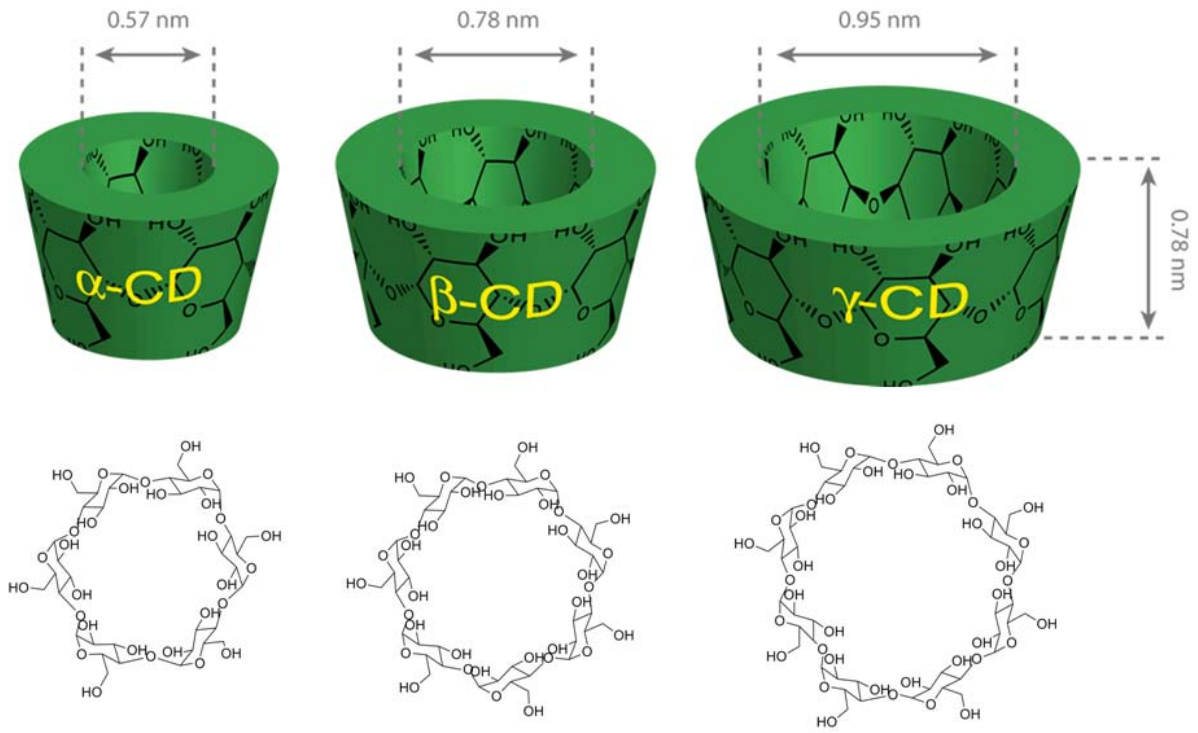


Figure IV-27 : Structure et dimensions des cyclodextrines [34].

Il est possible de piéger différents types d'espèces comme des ions sur la surface extérieure des cyclodextrines, mais l'intérêt majeur de ces molécules réside dans leur cavité qui permet de piéger des molécules hydrophobes comme des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, mais également des molécules avec une polarité moyenne. On parle alors de complexes d'inclusion [34]. En revanche, les cyclodextrines ne sont pas très solubles en solution aqueuse, en particulier la forme β-CD à cause d'une ceinture de liaisons hydrogène intramoléculaires [35]. C'est pourquoi des méthodes ont été développées pour augmenter leur solubilité, et l'une des plus efficaces consiste à substituer des groupements hydroxyles par des groupements anioniques comme des carboxylates ou encore des sulfonates. Etant les plus acides, les alcools primaires sont substitués en premier lieu, et les groupements anioniques sont donc majoritairement sur la petite face des cyclodextrines.

L'avantage de travailler avec des cyclodextrines anioniques est qu'il est possible d'envisager une intercalation dans des HDLs, avec de nombreuses applications possibles comme le piégeage de polluants dans les eaux [18] ou encore pour contrôler la distribution de principes actifs [36]. Quelques études ont ainsi été focalisées sur l'intercalation de ces macromolécules dans des HDLs, et les différents modèles d'organisation des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire proposés sont divergents [18-21]. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'intercalation, dans des matériaux de type Zn^{II}/Al^{III} et Mg^{II}/Al^{III} avec une densité de charge x = 0,33, de trois cyclodextrines (**figure IV-28**) avec des substituants et des taux de substitution (m) différents : β-SCD (groupement sulfo, m = 7,0), β-CMCD (groupement carboxymethyl, m = 3,9) et β-CECD (groupement carboxyethyl, m = 2,8). Les matériaux seront alors caractérisés dans le but de proposer un modèle d'organisation de l'espace interfoliaire, et leur efficacité pour le piégeage de polluants organiques sera testée.

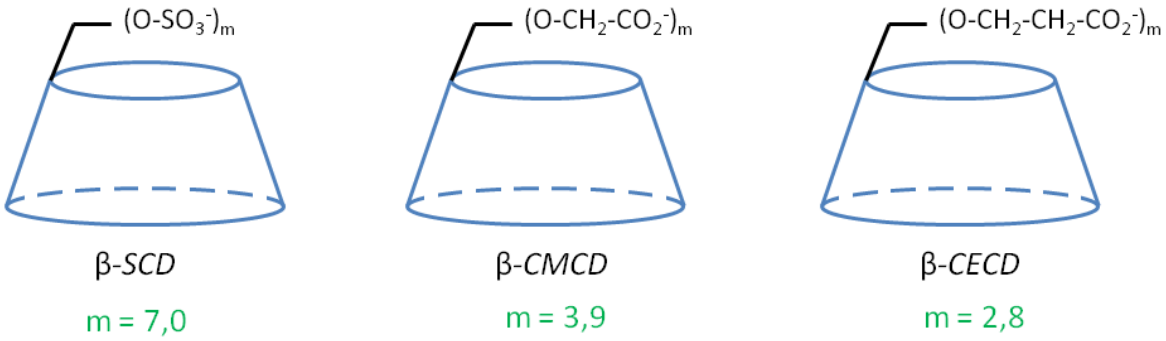


Figure IV-28 : Cyclodextrines anioniques intercalées dans notre étude (contre-ions Na^+, m = taux de substitution annoncés par les fournisseurs).

IV.5.2. Caractérisation des hybrides ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33

Pour commencer, des investigations par DRX vont permettre de s'assurer de l'intercalation des cyclodextrines, et de proposer un modèle d'organisation des macromolécules intercalées.

IV.5.2.1. Echange et orientation des cyclodextrines

Les diffractogrammes X dans la région des bas angles des échantillons contenant des cyclodextrines sont présentés en **figure IV-29** pour des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}, et les paramètres de maille sont fournis dans le **tableau IV-12** (les diffractogrammes complets sont présentés en **annexe D**). Pour les deux couples métalliques, l'important décalage des réflexions basales vers les bas angles traduit une expansion majeure de l'espace interfoliaire : les anions ClO_4^- sont bien échangés par les cyclodextrines. Aucune réflexion correspondant aux matériaux perchloratés n'est observée après échange, mais on remarque la possible

présence d'une faible quantité de phase carbonatée (*) provenant d'une pollution atmosphérique dans le cas de l'intercalation de β-CECD dans des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III}. On peut ainsi affirmer que l'on obtient des matériaux purs hormis pour ex-β-CECD@MgAl-0,33 avec une très légère pollution au carbonate. Par ailleurs, on note que les réflexions (009) et (00<u>12</u>) sont observées, traduisant l'existence d'un ordre particulier suivant la direction z.

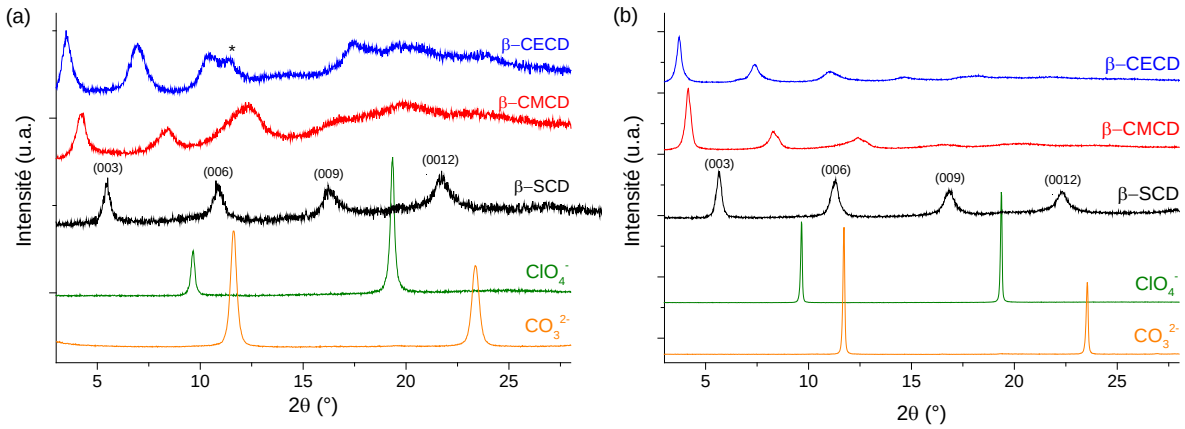


Figure IV-29 : Diffractogrammes X (Cu Kα_1) dans la région des bas angles des échantillons contenant des cyclodextrines et des matériaux précurseurs (intensité/3) pour les couples (a) Mg^{II}/Al^{III} et (b) Zn^{II}/Al^{III} avec x = 0,33 (* = pollution CO_3^{2-} suspectée).

Tableau IV-12 : Paramètres de maille des matériaux contenant des cyclodextrines et des précurseurs perchloratés pour Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III} avec x = 0,33.

Métaux	Anions	a (Å)	c_o (Å)	d_{int} (Å)
Mg^{II}/Al^{III}	ClO_4^-	3,05	9,15	4,74
	β-SCD	3,04	16,20	11,79
	β-CMCD	3,04	20,83	16,42
	β-CECD	3,04	25,19	20,78
Zn^{II}/Al^{III}	ClO_4^-	3,08	9,15	4,74
	β-SCD	3,06	15,64	11,23
	β-CMCD	3,06	21,28	16,87
	β-CECD	3,06	23,87	19,46

$d_{int} = c_o - e$ avec e = 4,41 Å (épaisseur du feuillet [23]).

Avant d'étudier l'influence des cyclodextrines, une première comparaison entre les deux couples cationiques peut être effectuée. Il apparait très clairement que la cristallinité des composés est nettement supérieure dans le cas d'HDLs de type Zn^{II}/Al^{III}, même au niveau des matériaux précurseurs carbonaté et perchloraté. Malgré cette très bonne cristallinité, nous nous sommes peu intéressés aux systèmes Zn^{II}/Al^{III} puisqu'il est compliqué de synthétiser des

matériaux purs pour différentes valeurs de la densité de charge des feuillets. En effet, des phases ZnO et $ZnAl_2O_4$ apparaissent lorsque les matériaux sont synthétisés pour $x < 0,33$ [37]. Le paramètre de maille *a* est plus important pour les HDLs de type Zn^{II}/Al^{III}, ce qui peut être expliqué par la taille légèrement plus importante des cations Zn^{2+} (0,74 Å) par rapport à Mg^{2+} (0,72 Å). De légères différences sont constatées au niveau de la distance interfoliaire entre les deux couples cationiques, mais les valeurs demeurent proches.

Le type de cyclodextrines intercalées a en revanche une forte influence sur la distance interfoliaire du composé. Plusieurs modèles ont d'ores et déjà été proposés pour l'organisation des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire [18-21] et sont représentés en **figure IV-30**.

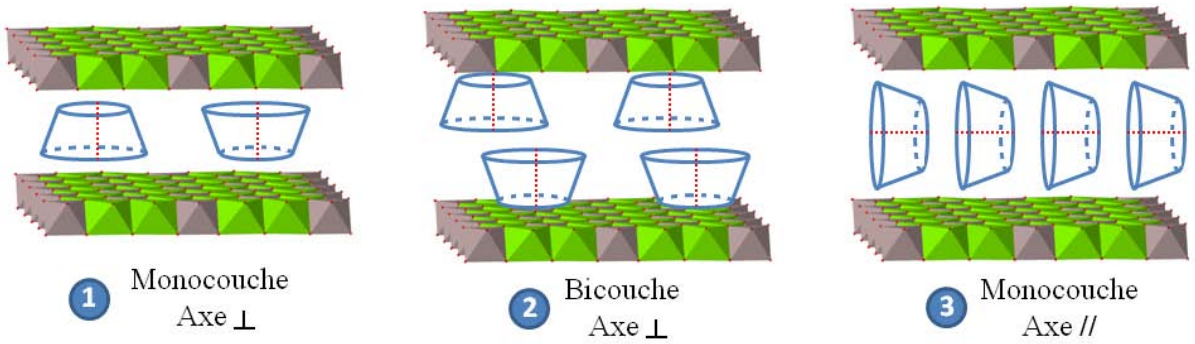


Figure IV-30 : Trois possibles modèles d'organisation des cyclodextrines intercalées (les substituants et les molécules d'eau ne sont pas représentés, l'axe est en rouge).

Les distances interfoliaires mesurées dans le cas de β-SCD ne laissent aucun doute quant à l'organisation des cyclodextrines en monocouche avec axe perpendiculaire aux feuillets (modèle 1). On observe en revanche des modifications importantes en passant aux cyclodextrines avec des groupements carboxylates, puisque la distance interfoliaire augmente nettement de β-SCD à β-CMCD ($\Delta d_{int} \approx 5$ Å). Cette expansion peut être expliquée par le changement de substituants, mais surtout par le taux de substitution plus faible des cyclodextrines intercalées : en effet, on passe d'une charge -7 pour β-SCD à une charge d'environ -4 pour β-CMCD. En conséquence, les cyclodextrines sont plus concentrées dans l'espace interfoliaire pour continuer à compenser efficacement la charge des feuillets, et leur organisation est probablement modifiée vers les modèles 2 ou 3 (ou des modèles intermédiaires). La distance interfoliaire est encore bien plus importante dans le cas des cyclodextrines β-CECD, ce qui est causé par leur charge plus faible (environ -3) et par leurs substituants plus longs. Cette tendance permet d'exclure le modèle 3 puisqu'on ne devrait pas constater d'aussi importantes variations entre β-CMCD et β-CECD en supposant cette organisation. La bicouche avec axe perpendiculaire aux feuillets (modèle 2) peut ainsi être

retenue pour β-CECD mais la distance interfoliaire n'est pas suffisante pour envisager ce modèle pour β-CMCD, ce qui indique que l'on est probablement dans un cas intermédiaire entre les modèles 1 et 2, avec des cyclodextrines décalées dans la direction (z). Une organisation est proposée en **figure IV-31** pour les trois macromolécules.

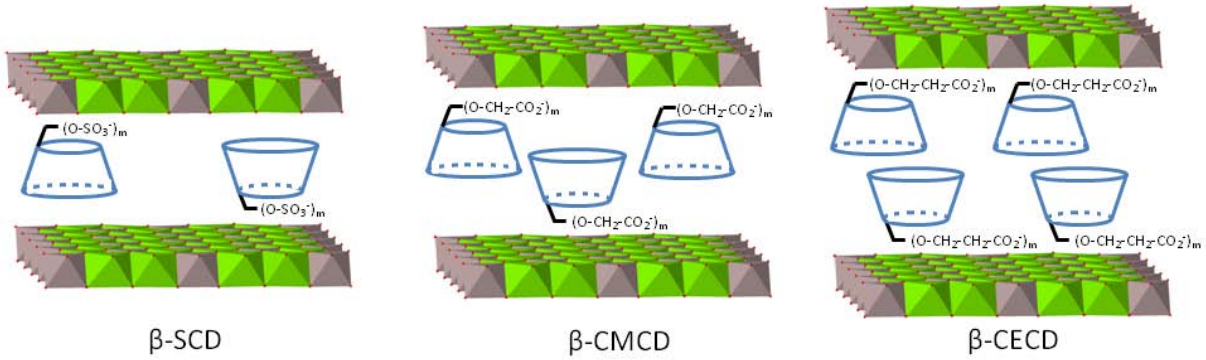


Figure IV-31 : Modèles d'organisation proposés dans notre étude pour les trois cyclodextrines (les molécules d'eau ne sont pas représentées).

IV.5.2.2. Coexistence cyclodextrines-anions inorganiques (ClO_4^- ou NO_3^-)

La quantification des atomes de carbone après intercalation des cyclodextrines a été réalisée par analyse élémentaire, et les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux sont fournis dans le **tableau IV-13**. On constate que les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques, surtout dans le cas de β-SCD. Deux hypothèses peuvent être émises : soit le taux de substitution des cyclodextrines intercalées est différent de la valeur donnée par le fournisseur, soit l'échange n'est pas total et il reste des anions perchlorate co-intercalés. Cette seconde hypothèse va être vérifiée par spectroscopie Raman.

Tableau IV-13 : Pourcentages massiques ($\%_m$) théoriques et expérimentaux de carbone pour les hybrides contenant des cyclodextrines.

Métaux	Anions	$\%_m$ C théo.	$\%_m$ C exp.
Mg^{II}/Al^{III}	β-SCD	15,24	8,84
	β-CMCD	26,46	22,79
	β-CECD	30,53	24,35
Zn^{II}/Al^{III}	β-SCD	12,98	7,67
	β-CMCD	23,17	20,20
	β-CECD	27,36	22,46

Etant donné que la cristallinité des matériaux est meilleure pour les HDLs de type Zn^{II}/Al^{III}, la suite de la caractérisation sera concentrée sur ce couple métallique. Les spectres Raman enregistrés pour ces matériaux hybrides sont présentés en **figure IV-32**. On constate

l'apparition d'une multitude de bandes correspondant aux modes de vibrations des cyclodextrines, et aucune modification n'est observée par rapport aux spectres des cyclodextrines avant intercalation (**annexe D**, **figure D-16**). Il est en revanche très intéressant de constater que le mode d'élongation symétrique du perchlorate vers 930 cm^{-1} a complètement disparu pour β-SCD, mais qu'il reste présent pour β-CMCD et semble même encore plus intense pour β-CECD. Etant donné qu'aucune phase perchloratée n'est observée en DRX, ces anions perchlorate peuvent être adsorbés en surface, ou co-intercalés avec les cyclodextrines dans un unique espace interfoliaire. Des lavages supplémentaires ne permettent pas de réduire l'intensité de la bande liée aux perchlorates, et le fait que leur présence dépende de la cyclodextrine intercalée semble être en accord avec une co-intercalation. Des observations identiques sont obtenues dans le cas de phases Mg^{II}/Al^{III} (**annexe D**, **figure D-17**). La présence des anions ClO_4^- à proximité de β-CMCD (m = 3,9) et β-CECD (m = 2,8) pourrait être expliquée par la faible charge de ces cyclodextrines, qui ne leur permettrait pas de compenser à elles seules la charge des feuillets contrairement à β-SCD (m = 7). La présence des anions ClO_4^- autour des cyclodextrines permet ainsi de combler ce manque et d'assurer la cohésion du matériau.

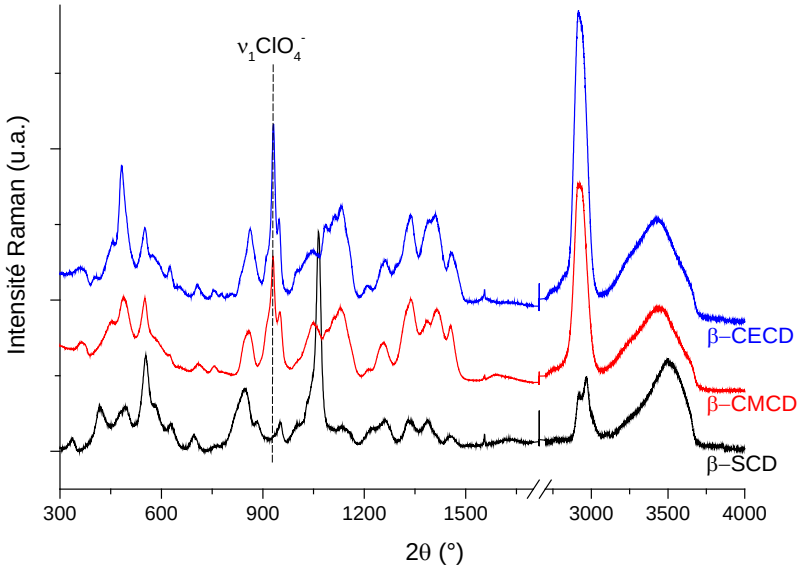


Figure IV-32 : Spectres Raman des hybrides contenant des cyclodextrines pour le couple cationique Zn^{II}/Al^{III} avec x = 0,33.

Cette coexistence des anions ClO_4^- et de β-CMCD ou β-CECD permet ainsi d'expliquer les écarts observés entre les données expérimentales et théoriques en analyse élémentaire. En revanche, l'importante différence constatée pour β-SCD ne peut être expliquée que par un taux de substitution bien plus important des cyclodextrines intercalées (estimation m≈ 12).

Afin d'étendre ces résultats à d'autres anions intermédiaires comme le nitrate, un échantillon hybride de type Zn^{II}/Al^{III} a été préparé par double échange anionique $CO_3^{2-} \rightarrow {}^{15}NO_3^- \rightarrow$ β-CECD. Le fait de travailler avec des anions enrichis en ^{15}N va de plus permettre de vérifier leur présence après intercalation des cyclodextrines par RMN. Le diffractogramme X de l'échantillon ainsi synthétisé (**figure IV-33**) confirme une nouvelle fois l'intercalation des cyclodextrines avec une distance interfoliaire proche de celle mesurée précédemment (d_{int} = 20,09 Å), et aucune phase nitratée n'est détectée. En revanche, on constate de nouveau la présence d'une quantité non négligeable d'anions résiduels par spectroscopie Raman puisque la bande liée au mode d'élongation symétrique des nitrates ne disparait pas totalement. Par ailleurs, on note que ce mode est décalé d'environ 9 cm^{-1} après intercalation des cyclodextrines, ce qui est cohérent avec un changement d'environnement autour des nitrates. Les spectres RMN MAS ^{15}N enregistrés (temps de recyclage D_1 = 20s permettant d'être quantitatif) confirment la présence de nitrates résiduels après échange vers les cyclodextrines malgré l'absence de réflexion correspondant à une phase nitratée par DRX. La quantité de nitrates co-intercalés avec β-CECD est estimée à environ 10 % grâce aux spectroscopies RMN et Raman. Par ailleurs, des expériences HETCOR ^{15}N-^{1}H ont été entreprises sur ces échantillons afin de mettre en évidence des corrélations entre les noyaux ^{15}N des nitrates et les protons des cyclodextrines, qui permettraient de démontrer une certaine proximité entre ces espèces. Cependant, la mauvaise résolution des spectres RMN MAS ^{1}H ne nous permet pas d'identifier clairement des corrélations entre ces deux espèces.

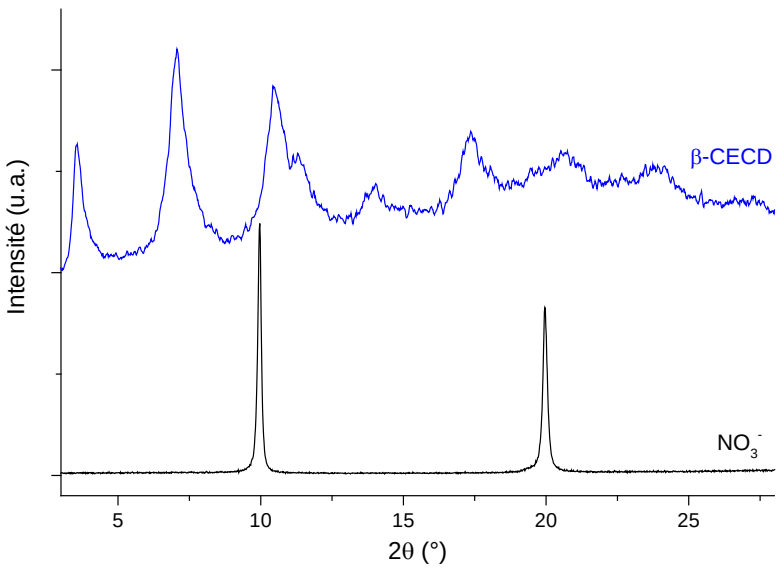


Figure IV-33 : Diffractogrammes X (Cu $K\alpha_1$) dans la région des bas angles des échantillons contenant β-CECD et des précurseurs nitratés (intensité/10) pour Zn^{II}/Al^{III} avec x = 0,33.

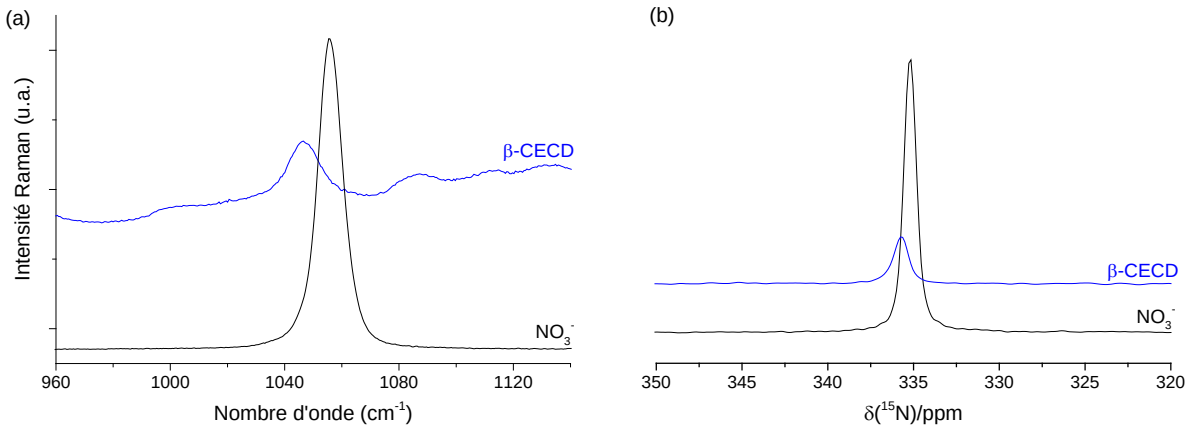


Figure IV-34 : Spectres (a) Raman et (b) RMN MAS ^{15}N (ν_{MAS} = 10 kHz, B_0 = 7 T, T_{sonde} = 298 K) acquis avant et après échange NO_3^- → β-CECD pour Zn^{II}/Al^{III}, x = 0,33.

Ainsi, des anions intermédiaires résiduels sont présents après intercalation des cyclodextrines, sans que l'on ne détecte de phase contenant uniquement cet anion par DRX, que ce soit dans le cas des nitrates ou des perchlorates. Le fait que des lavages supplémentaires ne permettent pas de réduire leur quantité et que leur présence dépende de la charge des cyclodextrines indiquent que les espèces sont co-intercalées dans un unique espace interfoliaire. Cette théorie permet d'expliquer l'absence de ces anions dans le cas de β-SCD puisque le fort taux de substitution des molécules leur permet d'assurer à elles seules la compensation de la charge des feuillets. En diminuant le taux de substitution des cyclodextrines, ces dernières sont plus concentrées dans l'espace interfoliaire, avec changement d'organisation vers une bicouche, et lorsque leur charge devient trop faible, des anions (NO_3^- ou ClO_4^-) doivent être co-intercalés pour assurer la cohésion du matériau. Le modèle proposé précédemment (**figure IV-31**) peut ainsi être légèrement modifié en y ajoutant des anions NO_3^- ou ClO_4^- permettant d'aider les cyclodextrines β-CMCD et β-CECD à compenser la charge des feuillets.

Après avoir proposé un modèle d'organisation des cyclodextrines intercalées, nous allons désormais tester leur capacité de piégeage de polluants organiques.

IV.5.3. Application au piégeage de polluants organiques

La propriété majeure des cyclodextrines est leur cavité hydrophobe, permettant d'y piéger des molécules apolaires ou faiblement polaires : on parle de complexe d'inclusion. Le fait d'intercaler ces cyclodextrines anioniques dans des HDLs constitue une alternative prometteuse dans le but de dépolluer les eaux. Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur le piégeage du naphtalène, du 2,3-diméthylphénol, et du 4-tertbutylphénol (**figure IV-35**).

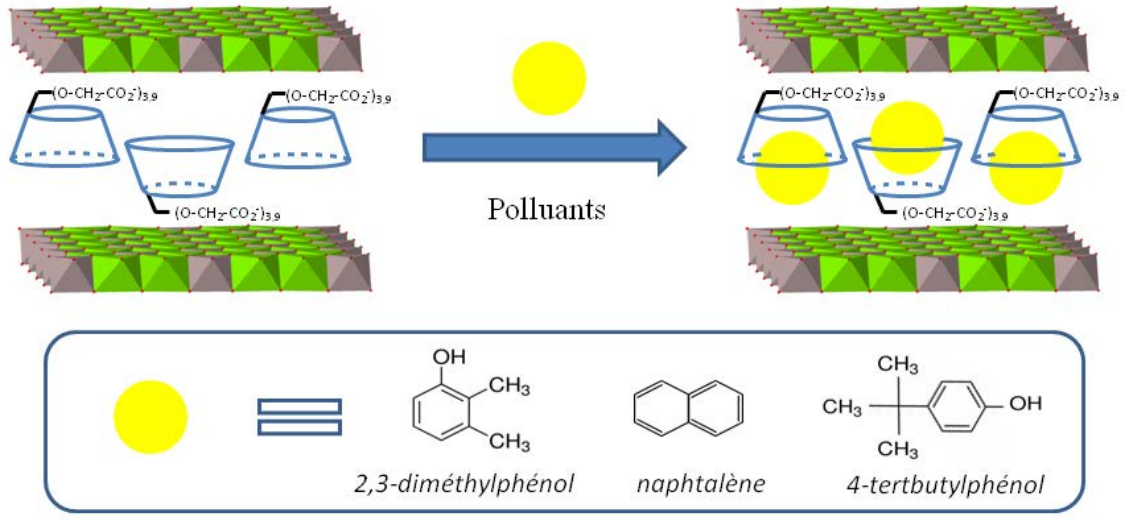


Figure IV-35 : Piégeage de polluants par les HDLs hybrides contenant des cyclodextrines.

Avant de s'intéresser à la capacité de piégeage des matériaux hybrides synthétisés, des mesures en solution vont être réalisées. La solubilisation de ces trois polluants est ainsi étudiée dans une solution aqueuse contenant les cyclodextrines anioniques. Pour cela, le polluant organique est ajouté en excès (5 fois sa solubilité S_0) dans 5 mL de solution contenant la cyclodextrine à concentration variable (avec [CD] > S_0). Les mélanges sont agités pendant 20h à 25°C, et les liquides sont ensuite récupérés après centrifugation. 1 mL de méthanol est alors mélangé à 1 mL de surnageant pour libérer le polluant et sa concentration est déterminée par spectroscopie UV-Visible en mesurant l'absorbance de la solution à une longueur d'onde judicieusement sélectionnée pour chaque polluant (les longueurs d'onde choisies et les droites d'étalonnage sont fournies en **annexe B**). Dans le cas de complexes 1 : 1 (CD : polluant), $S_r/S_0 = 1 + K_1[CD]$, où K_1 est la constante de complexation. Pour chaque couple polluant, le rapport S_r/S_0 est tracé en fonction de la concentration en cyclodextrine [CD]. On obtient alors des droites, et la constante de complexation est égale à la pente de la droite (avec un faible écart-type). Les valeurs des constantes de complexation K_1 sont fournies dans le **tableau IV-14**.

Plusieurs tendances peuvent être extraites de ce tableau : tout d'abord, la polarité du polluant à solubiliser est un critère déterminant ici, puisque la constante de complexation augmente du 2,3-diméthylphénol au naphtalène. Par ailleurs, les constantes de complexation sont inférieures à 1 pouβ -SCD, ce qui signifie que cette cyclodextrine est peu efficace pour l'inclusion des trois polluants. Cette observation peut être expliquée par la forte charge portée par ces cyclodextrines (∇ m ≤ 12), défavorable à l'inclusion des diverses molécules organiques. En revanche, les constantes de complexation sont bien plus importantes pour

β-CMCD et β-CECD de par leur plus faible taux de substitution, et le piégeage est plus efficace pour β-CECD (taux de substitution le plus faible) surtout dans le cas du naphtalène.

Tableau IV-14 : Constantes de complexation K_1 (L/mol) pour chaque complexe CD : polluant.

Polluant organique	β-SCD	β-CMCD	β-CECD
2,3-diméthylphénol	< 1	33 (1)	37 (1)
4-tertbutylphénol	< 1	214 (5)	244 (5)
naphtalène	< 1	355 (13)	915 (22)

L'écart-type est donné entre parenthèses.

Le piégeage de ces trois polluants va maintenant être évalué pour les hybrides contenant les cyclodextrines β-SCD, β-CMCD et β-CECD, mais également pour les matériaux perchloratés précurseurs pour lesquels une très faible adsorption est attendue. Pour chaque couple HDL/polluant, une masse de 5 mg de matériau HDL est dispersée dans 5 mL de solution contenant un polluant à concentration variable. Après agitation pendant 20h à 25°C, le surnageant est récupéré après filtration. Les concentrations de polluants organiques en solution sont déterminées, comme expliqué plus tôt, par spectroscopie UV-Visible avant et après piégeage dans le matériau hybride (C_0 et C_e respectivement). La capacité d'adsorption Q_{ads} (mg/g HDL) est déterminée de la manière suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

où C_0 et C_e sont les concentrations de polluants en solution avant et après adsorption (en mg/mL), V est le volume de solution (V = 5 mL), et m est la masse d'HDL (m = 0,005 g). Pour chaque couple HDL/polluant, l'évolution de Q_{ads} a été tracée en fonction de la concentration de polluant initiale C_0. Les isothermes d'adsorption ainsi obtenues pour les HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III} sont présentées en **figures IV-36**, **IV-37** et **IV-38**.

Comme attendu, la capacité de piégeage des matériaux précurseurs contenant les anions ClO_4^- est très limitée. De même, on ne parvient pas à piéger efficacement les différents polluants avec la cyclodextrine β-SCD intercalée, ce qui est logique au vu des mesures réalisées en solution. Au contraire, β-CMCD et β-CECD s'avèrent bien plus efficaces. Dans le cas du naphtalène et du 2,3-diméthylphénol, les cyclodextrines β-CECD intercalées sont plus efficaces que β-CMCD, mais on observe une nette inversion dans le cas du 4-tertbutylphénol. Ce résultat s'avère en revanche très surprenant puisque les mesures réalisées en solution ne laissaient pas présager d'un tel comportement dans le cas du 4-tertbutylphénol. Par ailleurs, la capacité d'adsorption est supérieure pour les HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} quels que soient les

polluants et les cyclodextrines intercalées. La différence de masse molaire des matériaux (entre 10 et 15 % supérieure pour les HDLs de type Zn^{II}/Al^{III}) permet d'expliquer le fait que la capacité d'adsorption soit meilleure dans le cas du couple Mg^{II}/Al^{III}, mais pas d'atteindre de si importantes différences entre ces deux couples surtout dans le cas du 4-tertbutylphénol.

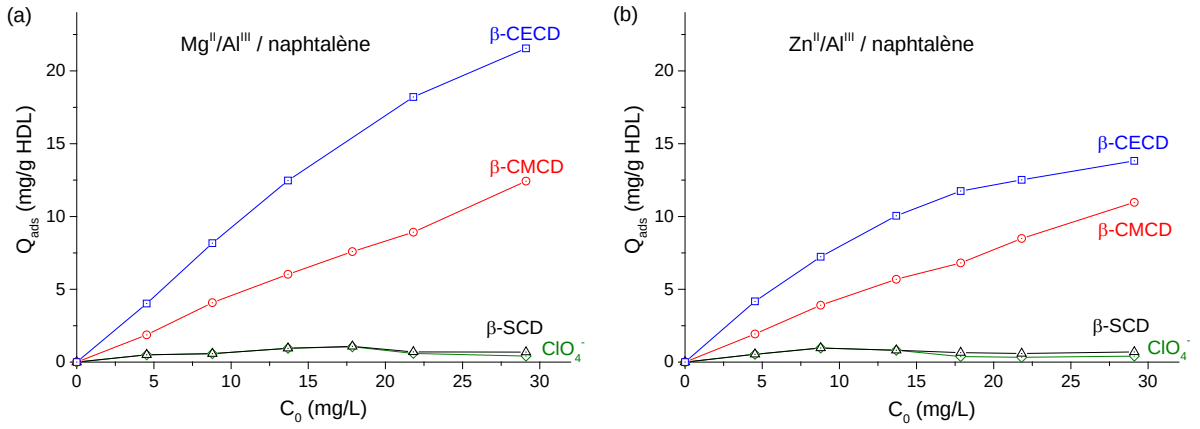


Figure IV-36 : Isothermes d'adsorption de naphtalène pour (a) Mg^{II}/Al^{III} et (b) Zn^{II}/Al^{III}.

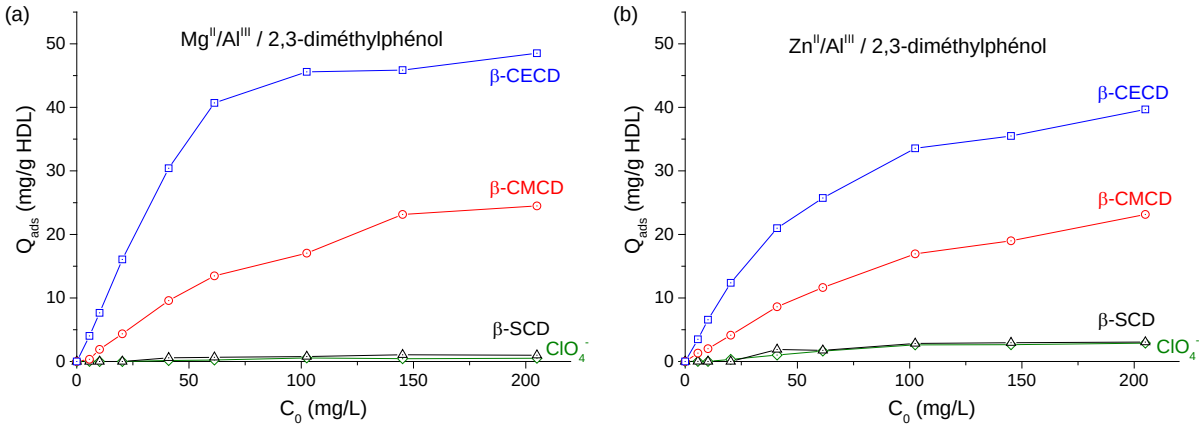


Figure IV-37 : Isothermes d'adsorption de 2,3-diméthylphénol pour (a) Mg^{II}/Al^{III} et (b) Zn^{II}/Al^{III}.

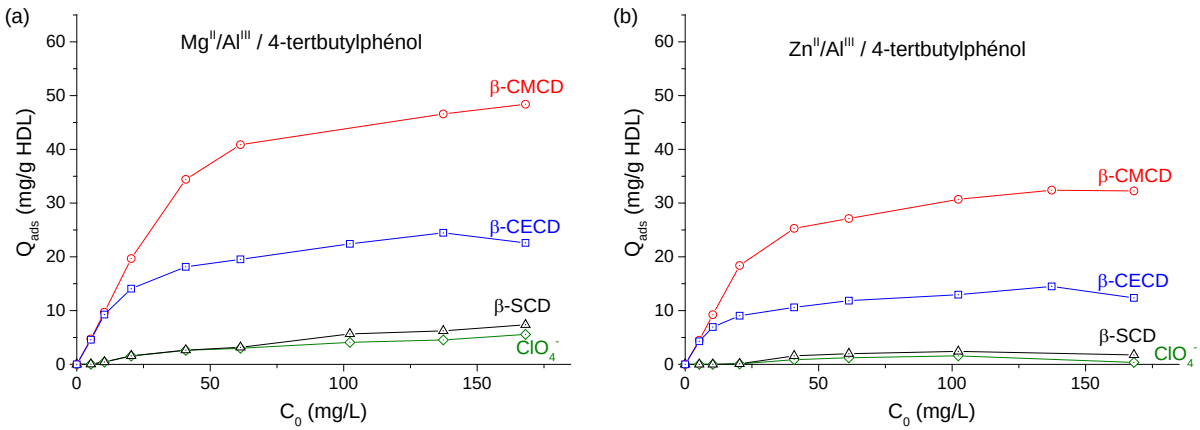


Figure IV-38 : Isothermes d'adsorption de 4-tertbutylphénol pour (a) Mg^{II}/Al^{III} et (b) Zn^{II}/Al^{III}.

Il est ainsi évident que le confinement des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire modifie leurs propriétés d'inclusion : la charge des cyclodextrines et la polarité des molécules organiques à piéger ne sont plus les seuls paramètres déterminants, puisque l'organisation des cyclodextrines et la distance interfoliaire sont à prendre en considération.

Ainsi, on choisira préférentiellement les HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} contenant des cyclodextrines β-CECD pour piéger efficacement le naphtalène et le 2,3-diméthylphénol, et des cyclodextrines β-CMCD dans le cas du 4-tertbutylphénol.

IV.5.4. Bilan ex-CD@MgAl-0,33 et ex-CD@ZnAl-0,33

Dans cette partie, des cyclodextrines anioniques (β-SCD, β-CMCD et β-CECD) ont été intercalées avec succès par échange anionique dans des HDLs de type Zn^{II}/Al^{III} et Mg^{II}/Al^{III} avec une densité de charge x = 0,33. Le taux de substitution des macromolécules intercalées est un paramètre majeur qui dicte l'organisation des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire : dans le cas de β-SCD, avec un taux de substitution m = 7 (12 expérimentalement), les cyclodextrines sont organisées en monocouche avec axe perpendiculaire aux feuillets et parviennent à compenser la charge des feuillets à elles seules. Dans le cas de β-CMCD et β-CECD, qui ont des taux de substitution bien plus faibles (m ≈ 3,9 et 2,8 respectivement), on constate un rapprochement des cyclodextrines dans le plan (xy), et un décalage dans la direction (z) pouvant conduire à une organisation en bicouche avec axe perpendiculaire aux feuillets. Par ailleurs, la charge des cyclodextrines devenant trop faible, ces macromolécules ne parviennent plus à compenser à elles seules la charge des feuillets à cause de contraintes stériques, et des anions comme le nitrate ou le perchlorate sont co-intercalés pour combler ce manque et assurer la cohésion du matériau. Des tests d'adsorption par ces matériaux hybrides ont été réalisés pour le naphtalène, le 2,3-diméthylphénol et le 4-tertbutylphénol. Les résultats indiquent clairement que l'intercalation de β-CMCD et β-CECD permet d'atteindre des capacités de piégeage intéressantes, et que le confinement des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire modifie leurs propriétés d'inclusion.

IV.6. Conclusions

Ce quatrième chapitre était dédié à l'intercalation de molécules organiques dans des hydroxydes doubles lamellaires pour former des matériaux hybrides. En guise de transition, des anions oxalate ont été intercalés dans des HDLs et l'étude détaillée de ces hybrides a mis en évidence des orientations différentes des anions en fonction de la densité de charge des

feuillets et du taux d'hydratation des composés. En revanche, ces anions semblent être peu mobiles, et une saturation de l'espace interfoliaire en eau ne conduit pas à un gain notable en termes de mobilité. Dans un second temps, des acides aminés ont été intercalés dans ces phases HDL, et les investigations menées ont révélé la présence exclusive d'espèces doublement chargées négativement (Asp^{2-} et Glu^{2-}) quels que soient la densité de charge des feuillets et le taux d'hydratation des matériaux. Au contraire, l'orientation des acides aminés dépend très fortement de ces paramètres, au même titre que leur mobilité qui est nettement accrue en saturant l'espace interfoliaire en eau. Enfin, des cyclodextrines anioniques ont été intercalées dans des HDLs de type Zn^{II}/Al^{III} et Mg^{II}/Al^{III}, et le paramètre majeur dictant l'organisation des molécules dans l'espace interfoliaire s'avère être le taux de substitution des cyclodextrines. Ces matériaux hybrides présentent des propriétés d'adsorption de polluants organiques plus qu'intéressantes.

IV.7. Références

[1] Barahuie, F.; Hussein, M. Z.; Hussein-Al-Ali, S. H.; Arulselvan, P.; Fakurazi, S.; Zainal, Z. Preparation and controlled-release studies of a protocatechuic acid-magnesium/aluminum-layered double hydroxide nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **2013**, *8*, 1975-1987.

[2] Barahuie, F.; Hussein, M. Z.; Gani, S. A.; Fakurazi, S.; Zainal, Z. Synthesis of protocatechuic acid-zinc/aluminium-layered double hydroxide nanocomposite as an anticancer nanodelivery system. *J. Solid State Chem.* **2015**, *221*, 21-31.

[3] Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Park, J. S. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 4042-4045.

[4] Ferris, J. P.; Huang, C.-H.; Hagan, W. J. Montmorillonite: A multifunctional mineral catalyst for the prebiological formation of phosphate esters. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1988**, *18*, 121-133.

[5] Holm, N. G.; Ertem, G.; Ferris, J. P. The binding and reactions of nucleotides and polynucleotides on iron oxide hydroxide polymorphs. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1993**, *23*, 195-215.

[6] Orgel, L.E. Polymerization on the rocks: theoretical introduction. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1998**, *28*, 227-234.

[7] Lahav, N. Minerals and the origin of life - Hypotheses and experiments in heterogeneous chemistry. *Heterogen. Chem. Rev.* **1994**, *1*, 159-179.

[8] Hazen, R. M. Mineral surfaces and the prebiotic selection and organization of biomolecules. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 1715-1729.

[9] Ferris, J. P., Hill, A. R.; Liu, R.; Orgel, L. E. Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces. *Nature* **1996**, *381*, 59-61.

[10] Ertem, G.; Ferris, J. P. Synthesis of RNA oligomers on heterogeneous templates. *Nature* **1996**, *379*, 238-240.

[11] Ferris, J. P.; Ertem, G. Montmorillonite catalysis of RNA oligomer formation in aqueous solution. A model for the prebiotic formation of RNA. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12270-12275.

[12] Aisawa, S., Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. J. Solid State Chem. **2001**, *162*, 52-62.

[13] Choi, G.; Yang, J.-H.; Park, G.-Y.; Vinu, A.; Elzatahry, A.; Yo, C. H.; Choy, J.-H. Intercalative ion-exchange route to amino acid layered double hydroxide nanohybrids and their sorption properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 925-930.

[14] Nakayama, H.; Wada, N.; Tsuhako, M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *Int. J. Pharm.* **2004**, *269*, 469-478.

[15] Reinholdt, M. X.; Kirkpatrick, R. J. Experimental investigations of amino acid-layered double hydroxide complexes: glutamate-hydrotalcite. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2567-2576.

[16] Reinholdt, M. X.; Babu, P. K.; Kirkpatrick, R. J. Preferential adsorption of lower-charge glutamate ions on layered double hydroxides: an NMR investigation. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3378-3381.

[17] Yuan, Q.; Wei, M.; Wang, Z.; Wang, G.; Duan, X. Preparation and characterization of L-aspartic acid-intercalated layered double hydroxide. *Clays Clay Min.* **2004**, *52*, 40-46.

[18] Xue, X.; Gu, Q.; Pan, G.; Liang, J.; Huang, G.; Sun, G.; Ma, S.; Yang, X. Nanocage structure derived from sulfonated beta-Cyclodextrin intercalated layered double hydroxides and selective adsorption for phenol compounds. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1521-1529.

[19] Mohanambe, L.; Vasudevan, S. Orientational dynamics of anthracene in a cyclodextrin functionalized layered solid. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11865-11869.

[20] Mohanambe, L.; Vasudevan, S. Aromatic molecules in restricted geometries: photophysics of naphthalene included in a cyclodextrin functionalized layered solid *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22523-22529.

[21] Choy, J.-H.; Jung, E.-Y.; Son, Y.-H.; Park, M. The orientation of anionic b-cyclodextrin in the interlayer space of Zn/Al layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 509-512.

[22] De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides**.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *311*, 173-193.

[23] Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitâo, A. A. Ab initio study of reaction pathways related to initial steps of thermal decomposition of the layered double hydroxide compounds. *J. Phys. Chem C* **2012**, *116*, 13679-13687.

[24] Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J. P. Reactivity of oxalate with ZnAl layered double hydroxides through new materials. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 155-160.

[25] Fahel, J. *Intercalation de dicarboxylates et d'acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure*. Université de Lorraine, 2016.

[26] Radha, A. V.; Shivakumara, C.; Kamath, P. V. DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs) *Clays Clay Miner.* 2005, 53, 520-527.

[27] Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527-8534.

[28] Wang, S.-L.; Wang, P.-C. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, *292*, 131-138.

[29] Newman, S. P.; Williams, S. J.; Coveney, P. V.; Jones, W. Interlayer arrangement of hydrated MgAl layered double hydroxides containing guest terephthalate anions: comparison of simulation and measurement. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6710-6719.

[30] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* ; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2008.

[31] Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305-311.

[32] Wei, M.; Yuan, Q.; Evans, D. G.; Wang, Z.; Duan, X. Layered solids as a 'molecular container' for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1197-1203.

[33] Hibino, T. Delamination of layered double hydroxides containing amino acids. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5482-5488.

[34] Crini, G. Review: a history of cyclodextrins. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10940-10975.

[35] Deunf, E. *Caractérisation et activation électrochimique de nouveaux complexes métallo-cyclodextrines*. Université Pierre et Marie Curie, 2010.

[36] Nakayama, H., Kuwano, K., Tsuhako, M. Controlled release of drug from cyclodextrin-intercalated layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1552-1555.

[37] Ahmed, A. A. A.; Talib, Z. A.; bin Hussein, M. Z.; Zakaria, A. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 271-278.

Conclusions générales et perspectives

Le présent manuscrit a porté sur la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires à composition variable, et leur caractérisation par une approche multi-techniques combinant spectroscopie vibrationnelle, RMN du solide et diffraction des rayons X. L'étude a porté sur les matériaux de type Mg^{II}/Al^{III}, avec une complexification des anions compensateurs de charge. Le carbonate est l'anion initialement intercalé pour la synthèse des échantillons par coprécipitation directe. Ces matériaux sont les précurseurs utilisés tout au long de l'étude puisque les feuillets demeurent inchangés durant les différents échanges anioniques mis en œuvre. Des anions inorganiques comme les halogénures, le nitrate et le perchlorate, ont ainsi été intercalés par échange en milieu acide/alcool, pour enfin évoluer vers des systèmes hybrides obtenus par un second échange avec des molécules organiques comme des acides aminés ou des cyclodextrines. La caractérisation des composés a principalement consisté en l'étude de la distribution cationique dans les feuillets, mais également de l'organisation et de la mobilité des espèces interfoliaires en fonction de la composition des matériaux. Ainsi, les différentes investigations ont été menées progressivement, des matériaux carbonatés aux hybrides organo-minéraux lamellaires.

Le chapitre II s'est focalisé sur la synthèse et l'étude de matériaux carbonatés de type Mg^{II}/Al^{III} avec une densité de charge comprise entre 0,20 et 0,33. Les matériaux précurseurs obtenus présentent une bonne cristallinité. La RMN du proton a quant à elle été utilisée afin d'étudier la distribution cationique pour ces échantillons, et une deutération partielle s'est révélée être un moyen très efficace pour améliorer la résolution des spectres RMN ^{1}H. Un ordre cationique local a ainsi été démontré avec absence régulière de contact entre cations trivalents. Par ailleurs, les investigations menées ont mis en évidence la coexistence des anions carbonate et hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire, leur quantité relative dépendant de la densité de charge des feuillets, mais également du temps de contact des échantillons avec l'air. Nous avons également vu que ces matériaux carbonatés sont engagés dans un processus d'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique, et un mécanisme impliquant carbonate et hydrogénocarbonate a été proposé. La cinétique d'échange est dictée par la quantité maximale d'hydrogénocarbonate qui peut être stockée dans le matériau : l'échange est ainsi très rapide dans le cas de matériaux à faible densité de charge. La dernière partie de ce chapitre était consacrée à l'étude des processus de déshydratation et de réhydratation des HDLs carbonatés, avec une analyse détaillée dans le cas d'une densité de charge $x = 0,33$. Au minimum deux types d'eau physisorbée ont été identifiés dans l'espace interfoliaire, puisque la mise sous vide des échantillons conduit à un premier départ de

molécules d'eau peu liées, puis les molécules plus liées aux anions et aux feuillets sont évacuées progressivement avec chauffage supplémentaire du système. Par ailleurs, la très faible distance interfoliaire mesurée par DRX et l'important éclatement des modes d'élongation antisymétrique du carbonate en infrarouge indiquent un greffage des anions carbonate aux feuillets, confirmé par simulations théoriques (DFT). La réhydratation du composé conduit à un retour de l'ensemble des molécules d'eau, mais le processus n'est pas totalement réversible puisque les anions carbonate restent fortement perturbés.

Dans le chapitre III, les matériaux ont été efficacement décarbonatés, au profit de divers anions inorganiques comme les halogénures, le nitrate et le perchlorate, dans un milieu acide/alcool. La méthode proposée s'avère relativement efficace puisqu'elle permet d'atteindre un échange total, tout en s'assurant du maintien de la distribution cationique dans les feuillets et de la cristallinité des matériaux. Les spectres RMN MAS ^{27}Al acquis pour les matériaux carbonatés et chlorurés ont révélé l'influence de la mobilité des espèces intercalées sur les bandes de rotation des transitions satellites. A l'aide de ces observations, une sonde de dynamique interfoliaire par RMN MAS ^{27}Al a ainsi pu être proposée. Par ailleurs, une étude de l'espace interfoliaire a été menée pour chaque anion intercalé, et diverses propriétés (orientation, interactions, mobilité) ont pu être mises en évidence pour chaque anion. En particulier, les anions chlorure sont situés dans un plan unique au centre de l'espace interfoliaire dans le système hydraté, et sont caractérisés par une mobilité bien plus importante que celle des anions carbonate. Le départ des molécules d'eau est plus facile que dans le cas des matériaux carbonatés, et la déshydratation du matériau s'accompagne d'une pénétration partielle des anions dans les feuillets (les anions se déplacent dans un site prismatique), et d'une mobilité restreinte. Ce système chloruré a été comparé aux matériaux contenant d'autres halogénures : les propriétés s'avèrent relativement proches, mais on note tout de même une mobilité supérieure pour l'iodure. En parallèle, l'intercalation des anions ClO_4^- s'est révélée très intéressante, puisqu'on n'observe que de faibles modifications au niveau de la distance interfoliaire (majoritairement déterminée par des effets stériques), de l'arrangement et de la mobilité des anions en fonction de la densité de charge des feuillets. Le départ des molécules d'eau peu liées induit un léger rapprochement des anions vers les feuillets, et une mobilité réduite. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré que l'orientation des anions NO_3^- et leur mobilité dans l'espace interfoliaire dépendent de la densité de charge des feuillets : les nitrates semblent passer d'une configuration en moyenne inclinée à couchée, avec des mouvements bien plus limités par le manque d'espace. La

déshydratation de ces composés conduit à une orientation couchée et à une mobilité restreinte des anions quelle que soit la densité de charge des feuillets.

Enfin, le chapitre IV était consacré à l'intercalation de molécules organiques pour la préparation d'hybrides organo-minéraux. Ainsi, l'intercalation des anions oxalate par double échange anionique ($CO_3^{2-} \rightarrow ClO_4^- \rightarrow Oxa^{2-}$) a constitué une transition vers ces matériaux hybrides : nous avons en particulier montré que les oxalates adoptent des orientations différentes dans l'espace interfoliaire en fonction de la densité de charge des feuillets et du taux d'hydratation des composés, mais que ces anions demeurent relativement peu mobiles quelle que soit la quantité d'eau interfoliaire. Par la suite, des acides aminés (acides glutamique et aspartique) ont été intercalés par échange. Les investigations menées ont révélé la présence d'une unique forme doublement chargée négativement de ces acides aminés (Asp^{2-} et Glu^{2-}) quels que soient le taux d'hydratation et la densité de charge des feuillets. Au contraire, l'orientation des acides aminés varie avec ces paramètres, et leur mobilité est accrue aux fortes humidités. Nous avons poursuivi l'élaboration d'hybrides par intercalation de macromolécules comme des cyclodextrines anioniques dans des phases de type Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}, avec une expansion majeure de l'espace interfoliaire. Le taux de substitution des cyclodextrines s'avère être le paramètre déterminant l'organisation des cyclodextrines dans l'espace interfoliaire, et les hybrides obtenus présentent des propriétés de piégeage de polluants organiques très prometteuses.

La synthèse de ces différents composés diamagnétiques est ainsi parfaitement maîtrisée, et leur caractérisation par une approche multi-techniques a permis de mettre en évidence des comportements remarquables et propres à chaque anion. Les perspectives de travail demeurent très nombreuses :

- La sonde de dynamique interfoliaire par RMN ^{27}Al constitue un moyen universel permettant de comparer différents matériaux quant à leur mobilité sans avoir à changer de noyaux d'étude, quels que soient les anions intercalés. En revanche, une modélisation détaillée des phénomènes dynamiques en question est indispensable.
- De nombreuses investigations complémentaires peuvent être obtenues par RMN : en particulier, les halogénures (F^-, Cl^- et Br^-) n'ont pas été directement sondés. Ces études pourraient fournir des informations cruciales d'un point de vue structural et dynamique. Par ailleurs, la deutération partielle des échantillons s'avère être un moyen très efficace pour améliorer la résolution des spectres RMN ^1H. Ainsi, il est possible

d'envisager des expériences HETCOR permettant d'identifier des corrélations ^{13}C-^{1}H ou encore ^{15}N-^{1}H. Ces résultats pourraient permettre de localiser très précisément les anions carbonate et nitrate dans l'espace interfoliaire.

- Les différentes hypothèses émises concernant l'orientation des espèces dans l'espace interfoliaire nécessitent des données théoriques issues de simulations (DFT, dynamique moléculaire). Ces études sont d'ores et déjà entreprises, et permettent de confirmer différents modèles proposés (en particulier pour le greffage des anions carbonate aux feuillets). Mais des investigations complémentaires, en particulier une simulation des données acquises par RMN, s'avèrent indispensables.
- En outre, le présent manuscrit est essentiellement consacré à la synthèse et à la caractérisation de ces matériaux, mais très peu à leur réactivité (hormis pour le piégeage des cyclodextrines). Ainsi, la suite de cette étude implique une utilisation des composés synthétisés dans diverses applications. En particulier, le phénomène de respiration des HDLs carbonatés pourrait être mis à profit pour des applications de capture de dioxyde de carbone. De même, la réactivité des hybrides contenant des acides aminés doit également être étudiée en détail puisque ces matériaux pourraient favoriser la formation des liaisons peptidiques.
- Nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'étude des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III}, et seule une brève comparaison vers le couple Zn^{II}/Al^{III} est effectuée dans le chapitre IV. Les matériaux contenant du zinc s'avèrent être bien mieux cristallisés, mais l'impossibilité de synthétiser des matériaux purs à des densités de charge inférieures à 0,33 doit être résolue.
- Enfin, les phases HDL qui paraissent être les plus intéressantes d'un point de vue applications sont celles contenant des éléments comme le nickel (Ni^{2+}) ou encore le cobalt (Co^{2+}). Ainsi, une caractérisation complète de ces systèmes est nécessaire, même si la RMN s'avère bien plus compliquée en présence d'éléments paramagnétiques. Des études préliminaires sur des matériaux contenant des cations Ni^{2+} et Co^{2+} dans les feuillets ont ainsi été réalisées. Des matériaux ternaires $CO_3@Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33 et $CO_3@Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33 ont été synthétisés par coprécipitation directe, pour un paramètre y, représentant la substitution du magnésium par le nickel ou le cobalt, compris entre 0 et 1. Les données acquises par ICP-AES, DRX et microscopie électronique à transmission sont présentées en **annexe F** et indiquent l'obtention de solutions solides dans lesquelles les cations sont

homogènement dispersés dans les feuillets. Le cobalt ne semble pas induire de modifications notables en termes de cristallinité et de morphologie par rapport aux phases Mg^{II}/Al^{III} de référence, au contraire du nickel pour lequel la cristallinité est nettement moins bonne, et les particules sont plus petites et de forme irrégulière. L'obtention de ces phases ternaires pourrait également permettre d'étudier en détails leurs propriétés vibrationnelles en fonction des cations en présence. Des investigations par RMN ont été initiées pour les échantillons CO_3@NiAl-0,33 et CO_3@CoAl-0,33. Si nous ne sommes pas parvenus à acquérir un signal dans le cas des matériaux contenant du cobalt (Co^{2+}), des spectres ^{1}H et ^{13}C ont pu être acquis dans le cas du nickel (Ni^{2+}). Une simulation de ces dernières données pourrait en particulier permettre de déterminer la position des espèces interfoliaires par rapport à ces éléments paramagnétiques. Pour l'heure, les simulations conduites au niveau des spectres ^{13}C ne sont pas encore satisfaisantes puisqu'elles minimisent l'anisotropie. De nouveaux essais doivent être conduits en prenant en compte une éventuelle délocalisation de la susceptibilité électronique sur les voisins du nickel.

Annexes

Annexe A : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

A.1. Introduction à la RMN du solide et rotation à l'angle magique

A.1.1. Du liquide au solide

La RMN dans les solides est dans son principe très similaire à la RMN dans les liquides. Notamment, toutes les interactions qui sont observables dans les liquides (couplages scalaires, déplacements chimiques) peuvent être observées dans les solides. Cependant, dans un solide, la relative immobilité des espèces chimiques par rapport au champ magnétique provoque des changements considérables dans l'aspect des spectres obtenus et les méthodes utilisées pour les obtenir.

Ces changements sont dus pour l'essentiel au fait que les interactions subies par les spins nucléaires dans les solides ne sont pas moyennées par la diffusion rotationnelle. Les fréquences de résonances dépendent donc fortement de l'orientation de chacune des molécules composant l'échantillon par rapport au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$. De plus, elles peuvent atteindre des amplitudes bien plus grandes que les valeurs moyennes observées en liquide. On peut voir des interactions comme les couplages dipolaires ou les interactions quadrupolaires « apparaître » alors que la diffusion rotationnelle en solution annulait ces interactions.

Il en résulte que, lorsque l'échantillon sera sous la forme d'une poudre statique, toutes les orientations possibles des molécules étant présentes, ainsi qu'un fort réseau de couplages dipolaires, le spectre RMN obtenu sera fortement élargi à cause de l'étalement continu des fréquences de résonances.

A.1.2. Rotation à l'angle magique (MAS)

La dépendance orientationnelle des fréquences de résonance observables en RMN du solide peut être modélisée sous la forme de tenseurs d'interactions comportant un terme spatial et un terme de spin. Le terme spatial traduit donc la force des interactions en fonction de l'orientation de la molécule considérée par rapport au champ $\overrightarrow{B_0}$. Quelle que soit sa forme, le terme spatial est moyenné par la diffusion rotationnelle dans les liquides. Afin d'obtenir le même effet dans les solides, il faut exploiter le fait que, pour la plupart des interactions non-moyennées en solide, ce terme spatial a la forme d'un tenseur de rang 2, à l'exception de

l'interaction quadrupolaire au second ordre (dont la dépendance spatiale peut être représentée sous la forme d'un tenseur de rang 4). Cela signifie que la fonction qui rend compte de l'amplitude de la plupart des interactions observables en RMN du solide en fonction de l'orientation par rapport au champ $\overrightarrow{B_0}$ peut être décomposée en une somme d'harmoniques sphériques de rang pair, jusqu'à l'ordre 2. Ces fonctions sont moyennées par une rotation de l'échantillon suivant un axe qui forme un angle θ = 54,74° par rapport au champ $\overrightarrow{B_0}$. Cet angle, appelé angle magique, annule la seule harmonique sphérique d'ordre 2 invariante par rotation autour de cet axe : $Y_{2,0}(\varphi,\theta) = 3\cos^2\theta - 1$. Seule la perturbation quadrupolaire au second ordre n'est pas moyennée par rotation de l'échantillon autour de cet angle.

La rotation à l'angle magique, développée dès les années 1950 [1,2], conduit à des spectres de bandes (**figure A-1**) constitués de raies isotropes et de bandes latérales appelées bandes de rotation et espacées de la fréquence de rotation (ν_{MAS}). Les sondes les plus récentes permettent de travailler à des fréquences de rotation pouvant atteindre 110 kHz (avec un rotor de 0,8 mm). L'avantage de travailler à haute fréquence de rotation réside ainsi dans la possibilité de simplifier ces spectres en n'observant que la raie isotrope et quelques éventuelles bandes de rotation.

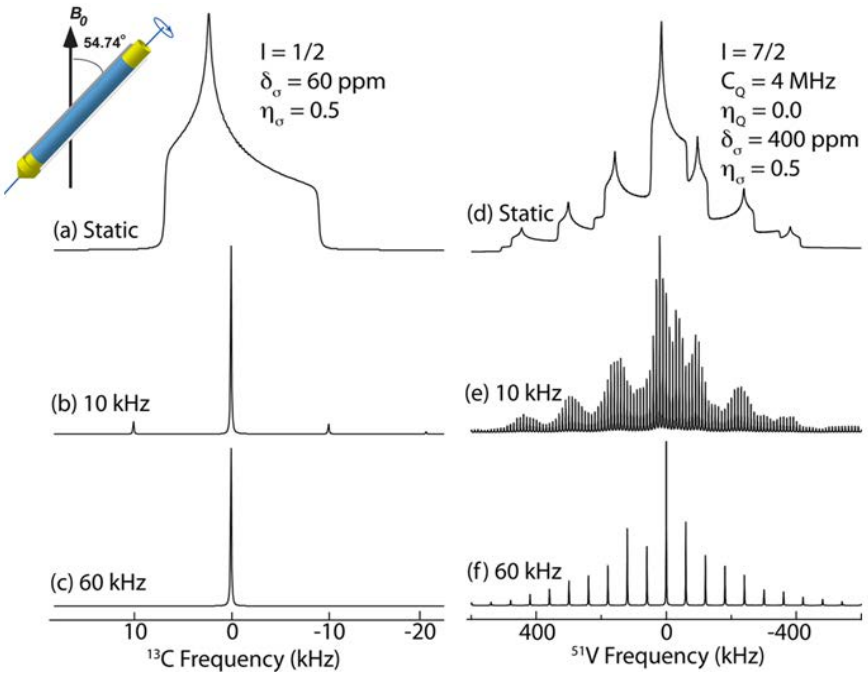


Figure A-1 : Rotation à l'angle magique (MAS) d'un échantillon solide et effet de la fréquence de rotation sur les spectres RMN d'un noyau de spin I = 1/2 (a, b et c) et I = 7/2 (d, e et f) [3].

Avant de parler de RMN à haute résolution dans les solides, ainsi que des différentes séquences d'impulsions pouvant être utilisées, nous allons tout d'abord présenter les différentes interactions rencontrées en RMN à l'état solide, en particulier l'interaction quadrupolaire dont il est question en RMN ^{27}Al.

A.2. Les différentes interactions

Différentes interactions entre les noyaux et leur environnement sont mises en jeu en RMN et peuvent altérer la fréquence de résonance de ces noyaux : on parle de perturbation de l'Hamiltonien Zeeman. Ces interactions sont de diverses natures et fournissent des informations importantes concernant les noyaux voisins, les liaisons chimiques, la coordinence ou encore la mobilité moléculaire.

A.2.1. Déplacement chimique

Placés dans un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, les différents spins précessent autour de $\overrightarrow{B_0}$ à la fréquence de Larmor ν_0. Cependant, les noyaux sont entourés par le nuage électronique de l'atome correspondant : le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ induit alors des courants dans le nuage électronique qui vont eux-mêmes générer des champs magnétiques locaux opposés $\overrightarrow{B_{opp}}$. Le champ magnétique effectif ressenti par le noyau est ainsi :

$$\vec{B} = \overrightarrow{B_0} + \overrightarrow{B_{opp}} = (1 - \sigma)\, \overrightarrow{B_0}$$

où σ est la constante de blindage, appelée également constante d'écran, et qui dépend directement de l'environnement chimique (voisins, solvant…) du noyau sondé. En considérant le nuage électronique entourant le noyau et sa capacité à s'opposer au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, la fréquence de précession devient alors :

$$\nu = (1 - \sigma)\, \nu_0$$

Ces fréquences étant dépendantes de la valeur de B_0, il est commun de raisonner en termes de déplacement chimique, noté δ et définit de la manière suivante :

$$\delta_{iso} = (\nu - \nu_{réf}) / \nu_0 = \sigma_{réf} - \sigma, \text{ exprimé en ppm.}$$

Il s'agit de la composante isotrope du déplacement chimique. Sa valeur fournit des informations au niveau des groupements voisins ou encore des liaisons chimiques et permet ainsi de distinguer différents noyaux en fonction de leur environnement. Cependant, il y a

également une composante anisotrope du déplacement chimique, reflétant sa dépendance à l'orientation des molécules par rapport au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$: on parle d'anisotropie de déplacement chimique (notée CSA). Contrairement aux liquides, cette composante anisotrope n'est pas annulée dans les solides, où les mouvements moléculaires sont relativement limités, ce qui permet entre autres d'étudier la géométrie ou la mobilité des espèces. Les poudres, contenant une multitude de cristallites ayant des orientations différentes, sont ainsi caractérisées par des spectres RMN très larges. Ces effets sont moyennés par la rotation à l'angle magique (MAS) des échantillons.

A.2.2. Couplage scalaire

Le couplage scalaire est une interaction indirecte entre différents spins nucléaires au travers des électrons impliqués dans les liaisons chimiques provoquant un éclatement des raies RMN en plusieurs raies avec des intensités et des espacements caractéristiques [4]. Ce couplage scalaire permet d'obtenir des informations concernant en particulier la connectivité des atomes entre eux et la conformation des molécules. Cependant, les autres interactions étant généralement bien plus fortes, les effets du couplage scalaire sont difficilement observables en RMN du solide.

A.2.3. Couplage dipolaire

Le couplage dipolaire est une interaction directe entre des spins nucléaires suffisamment proches les uns des autres, entraînant également un éclatement des raies RMN. Ce couplage dipolaire dépend de la distance entre les atomes impliqués : sa mesure permet ainsi de déterminer des distances interatomiques au sein des matériaux étudiés.

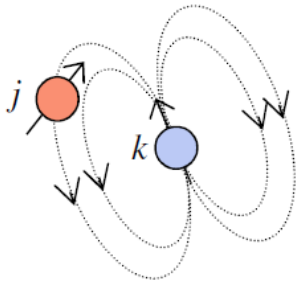


Figure A-2 : Couplage dipolaire entre deux spins nucléaires j et k.

Cette interaction dipolaire est anisotrope : la diffusion rotationnelle dans les liquides permet ainsi d'annuler ses effets. En revanche dans le cas des solides, l'absence de mouvements moléculaires conduit de nouveau à un élargissement des spectres RMN dû à l'existence d'une

multitude d'orientation différentes. La rotation à l'angle magique des échantillons et d'éventuelles séquences de découplages permettent de contrecarrer ces effets.

A.2.4. Interaction quadrupolaire

Ce type d'interactions ne concerne que les noyaux à spin I > 1/2, qui possèdent une répartition de charge non-sphérique comprenant une composante quadrupolaire électrique, comme dans le cas des noyaux ^{27}Al (I = 5/2) ou encore ^{23}Na (I = 3/2). Ce sont des interactions anisotropes entre le moment quadrupolaire magnétique et le gradient de champ électrique au niveau du noyau (**figure A-3**). Ces effets sont moyennés dans le cas de liquides, mais cette interaction entrainera un élargissement des spectres RMN à l'état solide.

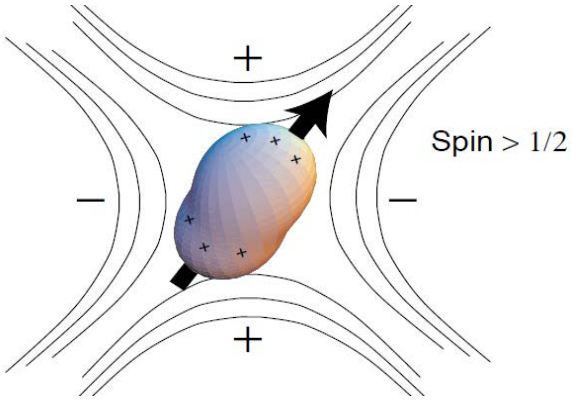


Figure A-3 : Interaction entre le moment quadrupolaire magnétique et le gradient de champ électrique [5].

Cette interaction provoque un décalage paire par paire des 2I+1 niveaux d'énergie, d'où la modification des fréquences de résonance. La **figure A-4** illustre les effets de l'interaction quadrupolaire sur le spectre RMN d'un noyau de spin nucléaire I = 3/2. L'interaction quadrupolaire au 1er ordre modifie les transitions satellites, mais n'affecte pas la transition centrale. Ainsi, le spectre de ce noyau sera constitué d'une bande fine correspondant à la transition centrale à la fréquence de Larmor $_0$ et de bandes latérales correspondant aux transitions satellites à des fréquences différentes. L'élargissement global du spectre dépend du spin du noyau étudié mais également du moment quadrupolaire magnétique et du gradient de champ électrique au niveau du noyau. Cependant, lorsque ce dernier devient trop important, les perturbations quadrupolaires au 2nd ordre sont à prendre en compte. Dans ce cas, les transitions satellites et la transition centrale voient leur fréquences être modifiées à la suite du décalage des différents niveaux d'énergie. La transition centrale n'est donc plus centrée sur la fréquence de Larmor mais est décalée. La rotation à l'angle magique (MAS) à θ = 54,74°

permet de moyenner la perturbation quadrupolaire au premier ordre (tenseur de rang 2), mais pas au second ordre (tenseur de rang 4).

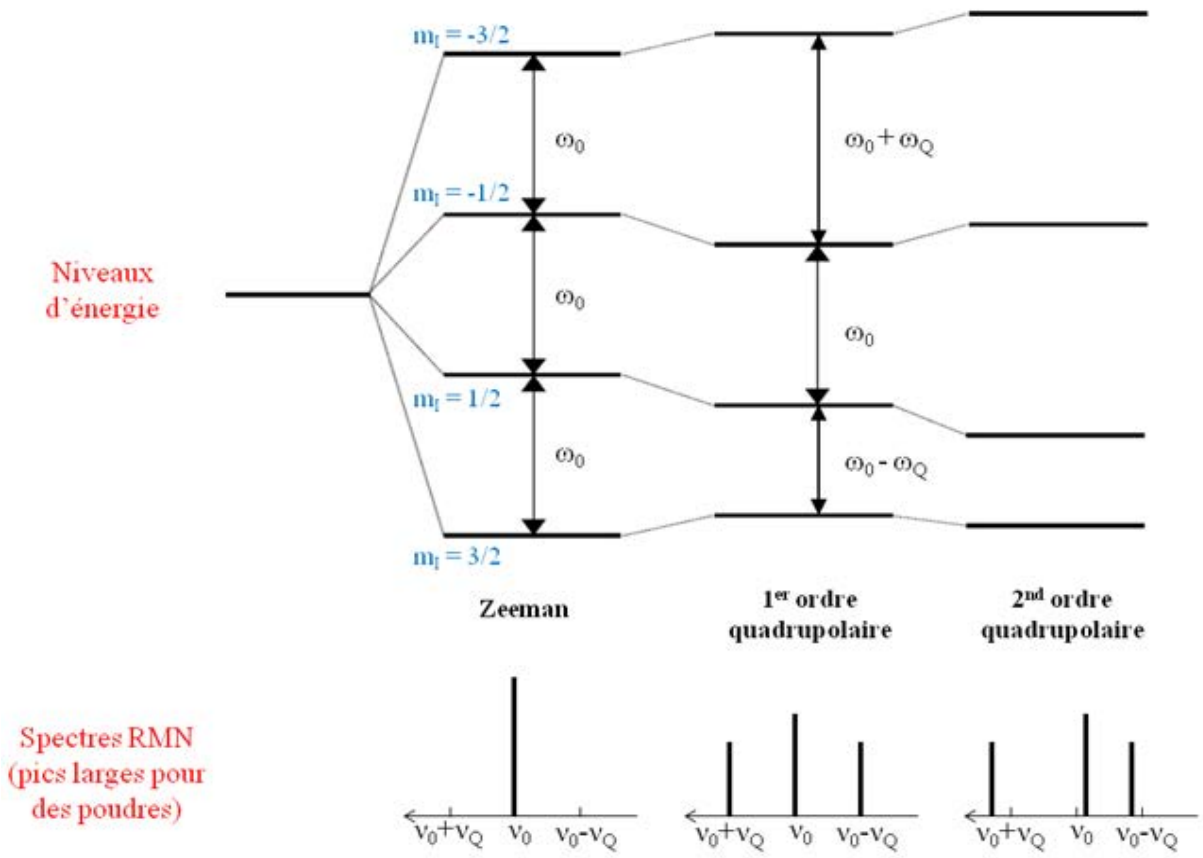


Figure A-4 : Niveaux d'énergie et spectres RMN théoriques d'un noyau de spin 3/2 soumis à $\overrightarrow{B_0}$ et aux interactions quadrupolaires de 1er et 2nd ordre.

Deux paramètres importants permettent de quantifier l'interaction quadrupolaire : il s'agit du couplage quadrupolaire C_Q, et du paramètre d'asymétrie η_Q. Dans le cas de l'étude des HDLs, la valeur de C_Q étant comprise entre 1,3 et 1,5 MHz, les effets du couplage quadrupolaire au second ordre seront relativement faibles (élargissement de l'ordre de 300 Hz).

A.3. RMN haute résolution dans les solides

La largeur de raie, et donc la résolution en RMN en général, est liée au temps de décohérence des spins observés. Cela correspond au temps caractéristique de décroissance du signal de précession libre. Cependant, il est possible de faire revenir un signal RMN disparu en refocalisant les cohérences avec un écho de spin. On peut donc distinguer plusieurs temps de relaxation transverses (T_2) caractéristiques : le T_2 refocalisable et le T_2 non-refocalisable.

Les pertes de cohérence non-refocalisables sont dues à des fluctuations locales de champ magnétique au niveau des noyaux considérés. Ces fluctuations peuvent être dues à des mouvements moléculaires, des changements conformationnels, des créations ou destructions de liaisons hydrogène. Ces phénomènes dynamiques provoquent alors des fluctuations aléatoires des termes de déplacement chimique, de couplages dipolaires et d'interactions quadrupolaires. On parle dans ce cas de perte de cohérence homogène.

Les pertes de cohérence refocalisables sont dues à des distributions statiques des fréquences de résonance. Elles peuvent être dues à des distributions de conformations dans un solide cristallin ou dans un matériau, qui génère une distribution de déplacement chimique ou encore à une inhomogénéité de champs magnétique provoquée par une forte susceptibilité magnétique du matériau étudié. Dans ce cas, on parle d'élargissement inhomogène. Les expériences bi-dimensionnelles peuvent permettre de s'affranchir de ces effets.

Enfin, dans le cas de matériaux riches en protons, un phénomène particulier peut provoquer une perte de cohérence non-refocalisable par un écho de spin : la diffusion de spin. Ce phénomène de perte de cohérence est lié à l'existence d'un réseau de couplages dipolaires forts entre les protons. Les effets de la diffusion de spin peuvent être contrecarrés par la rotation à l'angle magique à très haute fréquence complémentée avec des méthodes impulsionnelles de découplage afin d'obtenir des spectres de RMN solide à haute résolution [6].

A.4. Expériences principales

En fonction des analyses et des informations souhaitées, différentes séquences d'impulsions peuvent être choisies en RMN du solide, avec un découplage éventuel pour éliminer les couplages dipolaires résiduels (découplage hétéronucléaire et/ou homonucléaire).

- Acquisition directe (MAS) : Cette expérience est la plus simple, et consiste à appliquer une impulsion (généralement 90°) sur le noyau d'intérêt et à acquérir le signal durant la relaxation de l'échantillon. Ces expériences présentent l'avantage d'être quantitatives à condition que le temps de recyclage (D_1) soit supérieur à 5 fois le temps de relaxation T_1. Cela peut en revanche poser problème lorsque ce temps T_1 est important, comme dans le cas du carbone où il peut atteindre 5 minutes.
- Polarisation croisée (CPMAS) : Lorsque le noyau d'intérêt est relativement peu abondant et/ou de faible rapport gyromagnétique γ, un transfert d'aimantation d'un noyau très abondant et de fort γ (comme le proton ^1H) vers le noyau d'intérêt peut être

réalisé dans les conditions de Hartmann-Hahn [7]. Cette technique permet d'augmenter sensiblement l'intensité du signal RMN, mais ne fournit en revanche pas d'information quantitative puisque le transfert d'aimantation peut varier entre les différents environnements.

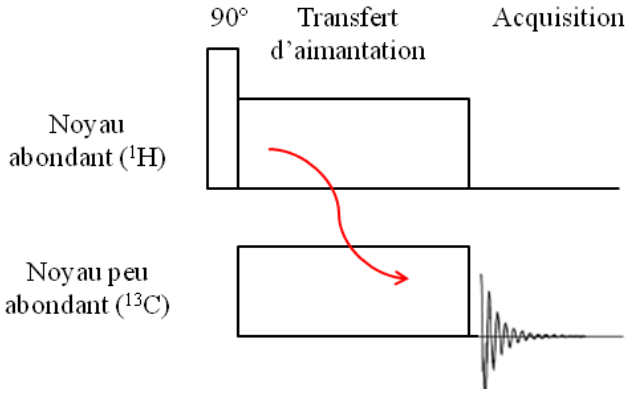


Figure A-5 : Séquence d'impulsions d'une expérience CPMAS.

- Expériences 2D : des expériences à deux dimensions peuvent également être utilisées. Elles sont caractérisées par une période de préparation durant laquelle les spins nucléaires subissent une perturbation, d'un temps d'évolution t_1 progressivement incrémenté d'un FID à l'autre durant lequel les spins évoluent librement, d'un éventuel temps de mélange pendant lequel peuvent avoir lieu des transferts de polarisation, et d'une acquisition (t_2). Par exemple, l'expérience HETCOR (HETeronuclear CORrelation) consiste à observer des corrélations entre noyaux proches au travers des couplages dipolaires résiduels. La séquence ressemble à celle d'une expérience CPMAS, à la seule différence qu'elle comporte un temps dévolution t_1 entre l'impulsion 90° et le transfert de polarisation. D'autres expériences peuvent être intéressantes, comme les expériences de type ^{13}C-^{13}C EXSY (Exchange SpectroscopY) qui permettent de mettre en évidence des corrélations de type échange chimique, à condition qu'aucun recouplage homonucléaire ne soit appliqué pendant le temps de mélange.

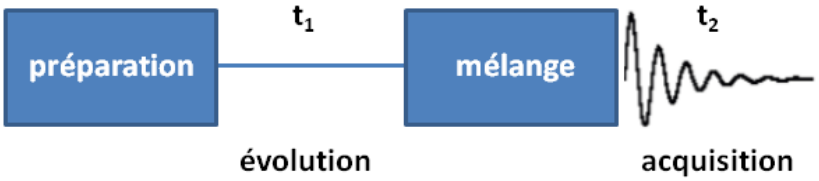


Figure A-6 : Schéma général d'une expérience RMN 2D.

A.5. Cas particulier des matériaux paramagnétiques

La grande majorité des études par RMN s'effectue sur des échantillons diamagnétiques. En effet, la présence d'éléments paramagnétiques, possédant par définition au moins un électron célibataire, entraîne d'importants élargissements et déplacements des signaux RMN à cause du couplage hyperfin entre le noyau et les électrons célibataires. Deux types d'interactions contribuent à ce couplage hyperfin :

- L'interaction de contact de Fermi : elle est due à la densité d'électrons célibataires non nulle au niveau du noyau sondé par RMN, et entraîne généralement de très grands déplacements du signal RMN appelés déplacements de contact de Fermi.
- L'interaction dipolaire électronique : elle est due au couplage à travers l'espace entre les spins électroniques et les spins nucléaires et conduit à un élargissement et à un déplacement du signal RMN.

A.6. Références

[1] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature* **1959**, *183*, 1802-1803.
[2] Lowe, I. J. Free induction decays of rotating solids. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285-297.
[3] Polenova, T.; Gupta, R.; Goldbourt, A. Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5458-5469.
[4] Hahn, E. L.; Maxwell, D. E. Spin Echo Measurements of Nuclear Spin Coupling in Molecules. *Phys. Rev.* **1952**, *88*, 1070-1084.
[5] Levitt, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*; Wiley: Chichester, 2001.
[6] Lesage, A. Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of spin I = 1/2 nuclei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6876-6891.
[7] Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042-2053.

Annexe B : Méthodes de caractérisation

B.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes X ont été enregistrés au CRM[2] avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'un tube Cu, un monochromateur faisceau-incident Ge(111) ($\lambda(K\alpha_1)$ = 1,5406 Å), une fente 0,02 rad Soller, des fentes de divergence et d'anti-diffusion réglées en ouverture variable et un détecteur X'Celerator. La zone d'irradiation est fixée à 10mm x 10mm. Les poudres broyées sont déposées sur un porte échantillon tournant, dans le but d'améliorer la représentation statistique de l'échantillon. La plage angulaire de mesure 2θ s'étend typiquement de 3° à 80° avec un pas de 0,0167° et une vitesse de 1°/min. Les diffractogrammes sont acquis pour un même temps d'expérience.

Dans le cas de l'intercalation des acides aminés, les acquisitions ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour dans des conditions légèrement différentes (notées « méthode bis » en légende des figures) sur un diffractomètre identique, mais avec des fentes de divergence et d'anti-diffusion réglées en ouverture fixe, et avec les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du Cuivre ($\lambda(K\alpha)$ = 1,5425 Å).

Les analyses en atmosphère contrôlée sont réalisées dans une chambre Anton Paar TTK450 permettant de travailler sous flux ou sous vide à température comprise entre -196 et 450°C.

B.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont tous été acquis avec un Thermo Nicolet 8700 FTIR à transformée de Fourier, purgé sous flux d'azote. Les accessoires utilisés permettent de travailler sous vide, sous atmosphère inerte, sous vapeur d'eau, ou simplement à l'air et dans une gamme de température comprise entre -196 et 300°C.

B.2.1. Infrarouge lointain (LIR)

Les spectres infrarouge dans la gamme 30-600 cm^{-1} ont été enregistrés en transmission avec un détecteur DTGS-PE, une séparatrice de type « Solid Substrate » et une source Globar. Pour cela, une suspension à 10 g/L est préparée par sonication ou forte agitation du matériau dans de l'éthanol. Les suspensions sont réalisées dans de l'éthanol de manière à éviter toute potentielle pollution au carbonate qui pourrait intervenir dans de l'eau, même préalablement

dégazée. Un volume de 50 µL de la suspension est alors déposé sur une pastille de polyéthylène (PE) de 13 mm de diamètre.

La référence est une pastille de PE, la résolution est fixée à 4 cm^{-1}. 4 spectres de 50 scans sont enregistrés pour chaque mesure, et les 4 spectres sont ensuite moyennés. La température n'est pas élevée au-delà de 100°C pour éviter la dégradation des pastilles.

B.2.2. Infrarouge moyen (MIR)

Les spectres infrarouge dans la gamme 400-4000 cm^{-1} ont quant à eux été enregistrés en transmission, en réflexion diffuse, ou sur cristal ATR, avec un detecteur DTGS-KBr (sulfate de triglycine deutérée) ou MCT (Tellure de Mercure-Cadmium) devant être refroidi à la température de l'azote liquide, une séparatrice KBr et une source Globar.

Dans le cas d'analyses réalisées en transmission *via* dépôt sur Silicium, une suspension à 10 g/L est préparée par sonication ou forte agitation du matériau dans de l'éthanol. Un volume de 50 µL de la suspension est alors déposé sur une pastille de silicium de 13 mm de diamètre. Des fenêtres en KBr sont utilisées sur l'accessoire de manière à pouvoir travailler en atmosphère contrôlé (vide, flux d'azote…). La référence est une pastille de silicium, la résolution est fixée à 2 ou 4 cm^{-1}, et 100 scans sont enregistrés. De manière à éviter l'apparition de certaines franges, la pastille peut être très légèrement inclinée.

Des analyses en transmission ont également été acquises après dilution à 1% en masse de l'échantillon dans une matrice de KBr. Une masse de 100 mg est alors pastillée avec une pression de 5 tons/ram. La référence est une pastille de KBr préparée dans les mêmes conditions, la résolution est fixée à 2 ou 4 cm^{-1}, et 100 scans sont enregistrés.

Des spectres ont été enregistrés en réflexion diffuse (RD) après dilution à 2,5% en masse de l'échantillon dans une matrice de KBr. L'accessoire utilisé est une « Praying Mantis » ™ de Harrick Scientific, associée à une cellule environnementale montée avec des fenêtres en KBr pour travailler en atmosphère contrôlé. La référence est un échantillon de KBr préparé dans les mêmes conditions, la résolution est fixée à 4 cm^{-1}, et 100 scans sont enregistrés.

Enfin, des spectres ont également été enregistrés sur cristal ATR comprenant 9 réflexions, en particulier dans le cas de spectres en solution, ou encore pour suivre des cinétiques d'échanges sur les matériaux d'intérêt. En particulier, la cinétique d'échange $^{13}C \rightarrow {}^{12}C$ est étudiée en suivant le décalage des modes d'élongation antisymétrique des anions carbonate

entre 1340 et 1380 cm^{-1}, et des anions hydrogénocarbonate entre 1580 et 1620 cm^{-1}. La référence est un spectre à vide, la résolution est fixée à 4 cm^{-1}, et 100 scans sont enregistrés (20 scans dans le cas du suivi des cinétiques).

B.2.3. Infrarouge proche (PIR)

Les spectres infrarouge dans la gamme 4000-10000 cm^{-1} ont quant à eux été enregistrés en réflexion diffuse (RD), avec un detecteur MCT (Tellure de Mercure-Cadmium) devant être refroidi à la température de l'azote liquide, une séparatrice CaF_2 et une source de type lumière blanche (Mercure-Halogène). L'accessoire utilisé est de nouveau la « Praying Mantis » ™ de Harrick Scientific, associée à une cellule environnementale montée cette fois-ci avec des fenêtres en CaF_2 pour travailler en atmosphère contrôlé. Aucune dilution n'est nécessaire, les échantillons peuvent être analysés purs.

La référence est une poudre de KBr, la résolution est fixée à 4 cm^{-1}, et 100 scans sont enregistrés.

B.3. Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été acquis sur un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal. Le détecteur est une caméra CCD (Charge-Coupled Device) devant être refroidie à l'azote liquide. L'excitation est produite par un laser Argon (Spectra Physics) à 514,53 nm, délivrant une puissance en sortie de tube de 200 mW, ou par une diode laser (532 nm), délivrant une puissance en sortie de tube de 500 mW. Des densités optiques sont utilisées en fonction de la nature de l'échantillon pour éviter l'échauffement de l'échantillon, d'éventuelles transformations de phases, voire sa décomposition. L'échantillon est irradié sur une surface de quelques microns, et une puissance de 0,1 à quelques mW. Le signal Raman est collecté en rétrodiffusion avec un objectif X50 et dispersé par un monochromateur comportant un réseau à 1800 traits/mm. La diffusion Rayleigh est éliminée grâce à l'utilisation d'un filtre Edge, la fente d'entrée du spectromètre est fixée à 100 µm conduisant ainsi à une résolution de 4 cm^{-1} et une précision sur la longueur d'onde inférieure à 1 cm^{-1}.

Les analyses par microscopie confocale sont réalisées après avoir écrasé la poudre sur une lame de verre. Les analyses en atmosphère contrôlée sont réalisées en écrasant la poudre sur une lamelle d'aluminium, elle-même placée dans une cellule de type Linkam pouvant être mise sous flux ou sous vide, et régulée à une température comprise entre -196 et 300°C.

B.4. Spectroscopie RMN

Les valeurs de la fréquence de rotation (ν_{MAS}), du champ magnétique (B_0) et de la température en sortie de sonde (T_{sonde}) sont données en légende des différents spectres RMN.

B.4.1. Bruker avance III 600MHz (B_0 = 14,1 T)

^{13}C CP-MAS : Le spectromètre est équipé d'une sonde 4 mm pour l'acquisition des spectres RMN CP-MAS ^{13}C. La polarisation croisée (CP) est optimisée avec un temps de contact à 2 ms entre les noyaux ^{13}C et ^{1}H, le temps de recyclage (D_1) est de 5 s, la fréquence de rotation à l'angle magique est comprise entre 2 et 12,5 kHz, et la température en sortie de sonde (T_{sonde}) est de 298 K. Un découplage proton de type spinal 64 est appliqué et optimisé avec des impulsions de 7,8 µs.

^{13}C MAS : Des spectres RMN MAS ^{13}C sont également enregistrés sans CP pour obtenir des données quantitatives. Le spectromètre est équipé d'une sonde 4 mm, des impulsions ^{13}C à 90° de 5 µs sont appliquées, le temps de recyclage (D_1) est fixé à une valeur supérieure à $5T_1$ de manière à s'assurer de la quantitativité des expériences (dans le cas des acides aminés, D_1 = 20 s), la fréquence de rotation à l'angle magique est comprise entre 2 et 12,5 kHz, et la température en sortie de sonde est de 298 K. Un découplage proton de type spinal 64 est appliqué et optimisé avec des impulsions de 7,8 µs. Les temps de relaxation T_1 sont mesurés à 298 K par l'intermédiaire d'une séquence SATRECT (train d'impulsions 90° en présaturation, suivi d'un délai et de l'observation).

^{1}H MAS : L'acquisition des spectres RMN MAS ^{1}H est réalisée en équipant le spectromètre d'une sonde 2,5 mm. Des impulsions à 90° de 2 µs sont appliquées, le temps de recyclage (D_1) est fixé à 10 s, la fréquence de rotation à 31,25 kHz et la température en sortie de sonde est de 298 K.

^{27}Al MAS : Dans le cas des spectres RMN ^{27}Al, une sonde 2,5 mm est installée dans le spectromètre. Les spectres étant acquis sur une très large gamme spectrale (> 600 kHz), des impulsions à faible angle de basculement sont appliquées pour s'assurer de la quantitativité sur l'ensemble du spectre (transitions centrale et satellites). L'acquisition est ainsi paramétrée avec des impulsions à ~ 9-10° d'une durée de 0,25 µs, un temps de recyclage (D_1) fixé à 1 s, la fréquence de rotation à 25 kHz. La température en sortie de sonde (T_{sonde}) est de 298 K pour des acquisitions courantes, et comprise entre 210 et 350 K pour des expériences à température variable. Un découplage proton de type spinal 64 est appliqué et optimisé avec des impulsions

de 4,6 µs. Les spectres sont ensuite normés par rapport à la transition centrale. La largeur des bandes de rotation des transitions satellites est déterminée en utilisant le module « Peak Fitting » proposé par Origin, avec des fonctions de type Pseudo-Voigt 1. Les paramètres de couplages quadrupolaires (C_Q et η_Q) sont extraits en ajustant les spectres sur DMFit [1], les effets de largeur différente entre les satellites et la centrale étant compensés en ajoutant une composante isotrope à la transition centrale. La température effective des échantillons ($T_{éch}$) est déterminée selon la méthode proposée par Thurber *et al.* [2] en suivant la valeur du déplacement chimique ^{79}Br d'un échantillon de KBr pur. L'angle magique est calibré et régulièrement vérifié grâce à ce même échantillon de KBr pur, et n'a montré aucune variation majeure durant l'ensemble des expériences.

Cas des matériaux paramagnétiques : Les paramètres d'acquisition des spectres RMN ^{13}C et ^{1}H sont légèrement modifiés dans le cas particulier des matériaux contenant des éléments paramagnétiques. Les spectres de bandes étant étendus sur une très large gamme spectrale, des impulsions à faibles angles de basculement sont appliquées. De plus, les temps de relaxation étant nettement réduits, le délai de recyclage peut être abaissé. Ainsi, les spectres RMN MAS ^{13}C sont enregistrés sur une large gamme avec des impulsions à ~ 9-10° d'une durée de 0,5 µs, un délai de recyclage (D_1) de 0,25 s, une fréquence de rotation à l'angle magique de 30 kHz, une température en sortie de sonde à 295 K et sans aucun découplage. Les spectres RMN MAS ^{1}H sont quant à eux enregistrés avec des impulsions à ~ 22-23° d'une durée de 0,5 µs, un délai de recyclage (D_1) de 3 s, une fréquence de rotation à l'angle magique comprise entre 25 et 30 kHz, une température en sortie de sonde de 295 K et sans aucun découplage.

B.4.2. Bruker avance III 300MHz (B_0 = 7 T)

^{13}C-^{13}C CP-MAS EXSY : Une sonde 4 mm est installée dans le spectromètre, et la polarisation croisée est optimisée avec un temps de contact entre les noyaux ^{1}H et ^{13}C de 2 ms. Le temps de recyclage est fixé à 5 s, aucun recouplage n'est appliqué pendant le temps de mélange de 200 ms, la température en sortie de sonde est fixée entre 270 et 298 K, et la fréquence de rotation à l'angle magique est de 10 kHz. Un découplage proton de type spinal 64 est appliqué et optimisé avec des impulsions d'une durée de 6 µs. Pour chaque valeur de t_1, 16 scans sont enregistrés.

^{15}N MAS : L'acquisition des spectres RMN MAS ^{15}N est réalisée en équipant le spectromètre d'une sonde 4 mm. Des impulsions à 90° de 11 µs sont appliquées, la fréquence de rotation

est comprise entre 2 et 10 kHz et la température en sortie de sonde est de 298 K. Lorsqu'une interprétation quantitative s'avère nécessaire, le temps de recyclage (D_1) est fixé à une valeur supérieure à $5T_1$. Un découplage proton de type spinal 64 est appliqué et optimisé avec des impulsions d'une durée de 7,5 µs.

B.4.3. Références

Spectres ^{13}C : déplacement chimique des groupements -CH_2- de l'adamantane à 38,5 ppm.

Spectres ^{1}H : déplacement chimique des groupements –CH_2- de l'adamantane à 1,8 ppm.

Spectres ^{27}Al : déplacement chimique d'une solution de $Al(NO_3)_3$ à 0,1 mol/L à 0 ppm.

Spectres ^{15}N : déplacement chimique de NH_4Cl à 0 ppm.

B.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés de microscopie électronique ont été enregistrés sur un Philips CM200, avec une tension d'accélération de 200 kV. Le dispositif est également équipé d'un détecteur de rayons X permettant de faire des analyses EDX. Les échantillons sont préalablement dispersés dans quelques millilitres d'éthanol par sonication, et sont ensuite déposés sur des grilles en cuivre.

B.6. Analyse élémentaire

La quantification des éléments métalliques est réalisée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) avec un instrument ULTIMA-horiba Jobin-Yvon. Pour cela, une masse de 10 mg de solide est dissoute dans un 200 mL d'acide nitrique (HNO_3) à 1%. Deux raies sont utilisées pour chaque élément (279,553 et 285,213 nm pour le magnésium, 237,312 et 396,152 nm pour l'aluminium, 294,364 et 417,206 nm pour le gallium, 206,191 et 213,856 nm pour le zinc, 221,647 et 231,604 nm pour le nickel, 228,616 et 238,892 nm pour le cobalt).

Dans le cas des matériaux carbonatés, la quantification du carbone est réalisée sur un analyseur Carbone-Soufre de type Leco SC 144 DRPC. Pour chaque mesure, 4 échantillons sont analysés et les résultats sont ensuite moyennés. La détermination du rapport molaire [C]/[Al] permet ensuite d'estimer les quantités relatives des anions carbonate hydrogénocarbonate co-intercalés.

Dans le cas des hybrides contenant des cyclodextrines, la quantification du carbone est réalisée sur un analyseur de type Thermo Quest NCS 2500. Les données massiques

expérimentales sont comparées aux données théoriques pour éstimer la quantité de cyclodextrines intercalées.

B.7. Adsorption d'eau

Les mesures d'adsorption/désorption de vapeur d'eau ont été réalisées sur un appareil Belsorp (Bel Japan Inc.). Les échantillons sont préalablement traités pendant 15h sous vide (10^{-5} mbar) à une température de 100°C ou plus si nécessaire (cas des matériaux carbonatés) de manière à chasser l'ensemble des molécules d'eau. Les échantillons sont pesés avant et après prétraitement, et la masse à l'état déshydraté est considérée comme masse de référence pour les calculs de la quantité d'eau adsorbée par gramme d'échantillon. Les isothermes sont enregistrées à 25°C, dans la gamme $0 \leq P/P_0 \leq 0,95$. Les équilibres sont considérés comme atteints lorsque l'écart de pression lors de la mesure de P/P_0 est inférieur à 0,3 % pendant 300 s.

B.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures thermogravimétriques ont été réalisées au laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Institut Jean-Lamour - Université de Lorraine). Les études sont menées sur un appareil SETARAM, sous argon (2 L/h), avec une vitesse de montée de 1 °C/min sur la gamme 20-1000 °C. Une dizaine de milligrammes d'échantillons est placée dans un creuset en alumine alors qu'un second creuset vide est utilisé comme référence thermique. Les figures représentent la perte de masse des échantillons exprimée en % (Δm) et la dérivée première de la perte de masse exprimée en %/min ($d(\Delta m)/dt$) en fonction de la température pour faciliter l'interprétation des résultats, ainsi que la détection de différents points d'inflexion.

B.9. Spectroscopie UV-Visible

Des tests de piégeage de polluants organiques ont été réalisés pour les matériaux hybrides contenant des cyclodextrines (ex-CD@HDL). La spectroscopie UV-Visible est utilisée pour déterminer les concentrations de polluants présents en solution avant et après contact avec les HDLs hybrides (C_0 et C_e respectivement).

Les analyses sont réalisées sur un spectrophotomètre Agilent Technologies cary 6000i UV-VIS-PIR, réglé en simple faisceau. Quelques millilitres de surnageant sont filtrés puis introduit dans une cellule en quartz, et les spectres sont enregistrés de 200 à 800 nm. Un étalonnage a été réalisé pour chaque molécule organique à la longueur d'onde correspondant à

l'absorbance maximale (276 nm pour le naphtalène, 277 nm pour le 2,3-diméthylphénol et 274,5 nm pour le 4-tertbutylphénol), et les droites d'étalonnage obtenues sont présentés en **figure B-1**. Une mesure de l'absorbance des surnageant à la longueur d'onde d'intérêt permet ainsi d'accéder à la concentration de polluants présents en solution.

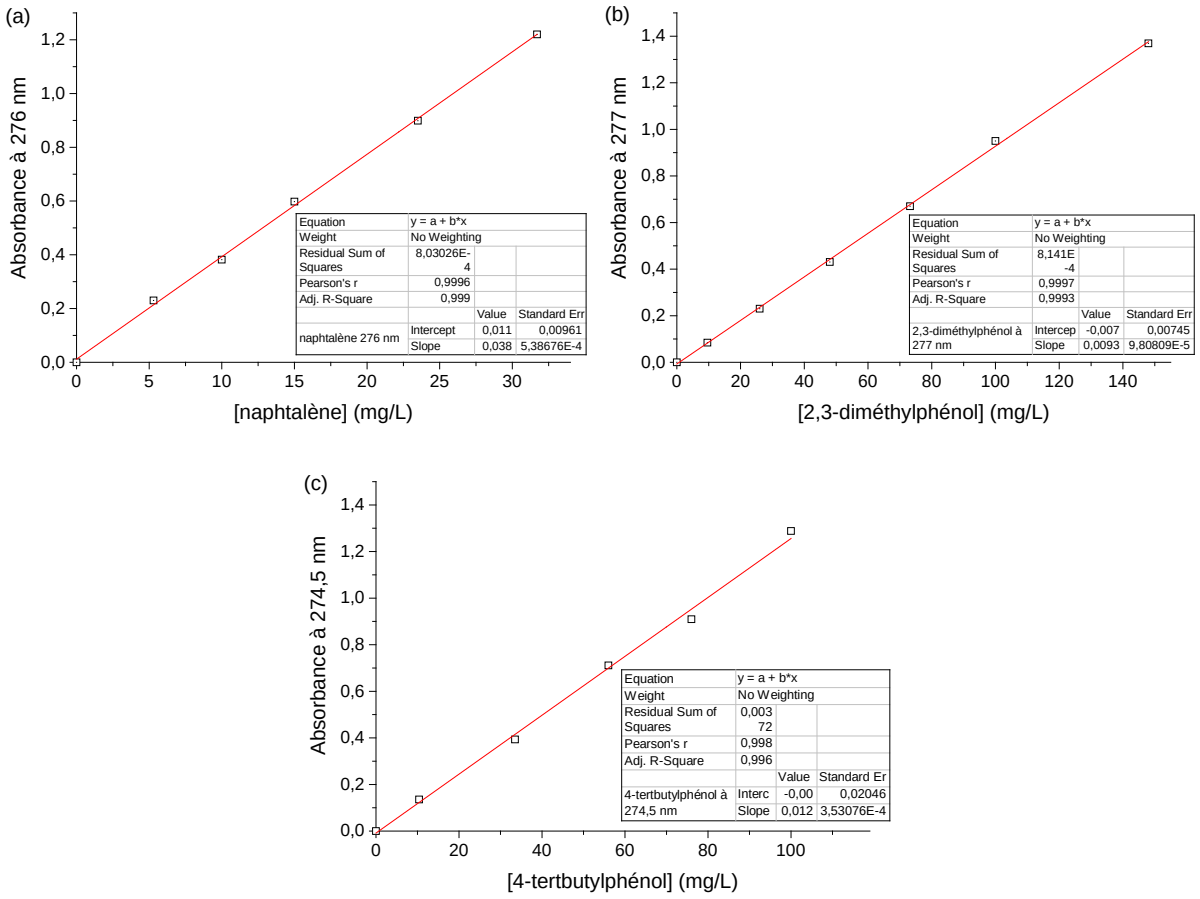


Figure B-1 : Droite d'étalonnage des différents polluants en solution aqueuse (a) naphtalène, (b) 2,3-diméthylphénol et (c) 4-tertbutylphénol.

B.10. Références

[1] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.

[2] Thurber, K. R.; Tycko, R. Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of ^{79}Br in KBr powder. *J. Magn. Reson.* **2009**, *196*, 84-87.

Annexe C : Préparation des HDLs

C.1. Produits utilisés

Tableau C-1 : Liste des produits utilisés dans ces travaux.

Produits	Pureté	Fournisseurs
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	98 %	Sigma-Aldrich
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$GaCl_3$	≥ 99,999 %	Sigma-Aldrich
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Na_2CO_3	99,5 %	Sigma-Aldrich
Na_2CO_3 ^{13}C	99 % ^{13}C	Sigma-Aldrich
$Na_2C_2O_4$	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
$Na_2C_2O_4$ ^{13}C	99 % ^{13}C	Sigma-Aldrich
Acide glutamique	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
Acide glutamique ^{13}C ^{15}N	97-99 % en ^{13}C et ^{15}N	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
Acide aspartique	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Acide aspartique ^{13}C ^{15}N	97-99 % en ^{13}C et ^{15}N	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
NaF	≥ 99,5 %	Fluka AG
$C_{42}H_{63}O_{30}(SO_3Na)_7$	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
$C_{42}H_{63}O_{30}(CH_2CO_2Na)_{3,9}$ et $C_{42}H_{63}O_{30}(CH_2CH_2CO_2Na)_{2,8}$	≥ 97 %	Cyclolab
Naphtalène	≥ 99 %	Fluka AG
2,3-diméthylphénol et 4-tertbutylphénol	≥ 99 %	Sigma-Aldrich

Tableau C-2 : Principaux acides utilisés pour les échanges anioniques.

Acides	% en masse ou concentration
HCl	37 %
HBr	48 %
HI	57 %
HNO_3	65 %
$[^{15}N]HNO_3$	10 N
$HClO_4$	60 %
H_2SO_4	99 %

C.2. Synthèse par coprécipitation à faible sursaturation

La synthèse des HDLs carbonatés de départ se fait par coprécipitation à faible sursaturation : une solution de sels métalliques $M^{II}Cl_2$ et $M^{III}Cl_3$ à 0,4 mol/L, dans le ratio M^{II}/M^{III} souhaité, est ajoutée lentement (0,3 mL/min) à une solution de carbonate de sodium à 0,25 mol/L. Le pH est maintenu à une valeur fixe par ajout lent de soude NaOH. Le protocole expérimental est présenté en **figure C-1**, et les quantités sont données dans le **tableau C-3**.

Dans le cas particulier des HDLs Zn^{II}/Al^{III}, des sels métalliques nitratés sont utilisés, et le carbonate de sodium est introduit dans la soude pour éviter la formation d'une phase annexe.

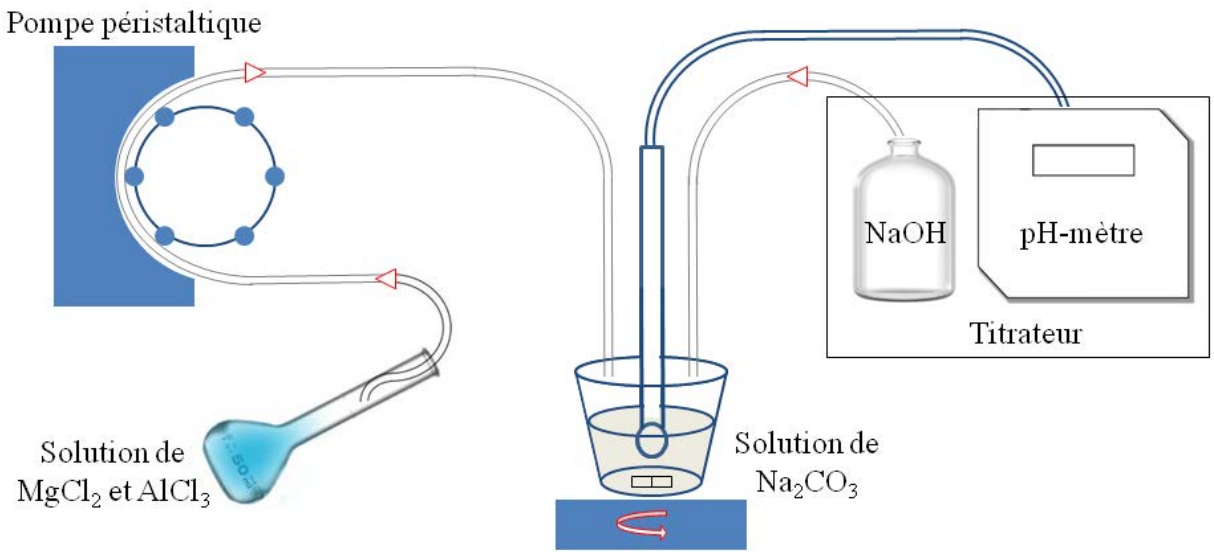


Figure C-1 : Synthèse d'HDLs carbonatés par coprécipitation à faible sursaturation.

Tableau C-3 : Conditions expérimentales pour les synthèses d'HDLs à divers x.

R	x	$[M^{II} + M^{III}]$ (mol/L)	V_{tot} (L)	$n(M^{III})$ (mol)	$n(M^{II})$ (mol)	n_{tot} (mol)
2	0,33	0,4	0,2	0,0267	0,0533	0,08
3	0,25	0,4	0,2	0,0200	0,0600	0,08
4	0,20	0,4	0,2	0,0160	0,0640	0,08

Le pH de synthèse doit être supérieur au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble. Il est ainsi déterminé par le cation divalent, puisque la précipitation de l'hydroxyde intervient à faibles pH pour les cations trivalents (Al^{3+}, Ga^{3+}), mais à pH plus élevés dans le cas des cations divalents (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Les produits de solubilité des divers hydroxydes sont donnés dans le **tableau C-4**. Le pH est ainsi fixé à 11 pour les synthèses de matériaux à base de cations Mg^{2+} et à 9 dans le cas des cations Ni^{2+}, Co^{2+} et Zn^{2+}. Dans le cas particulier de matériaux ternaires contenant des cations Mg^{2+} et d'autres cations divalents comme Ni^{2+} ou Co^{2+}, les synthèses seront réalisées à un pH intermédiaire de 10.

Tableau C-4 : Produit de solubilité (K_s) de différents hydroxydes métalliques $M(OH)_x$

Cations M^{x+}	K_s ($M(OH)_x$)
Mg^{2+}	$1,5 \times 10^{-11}$
Ni^{2+}	$2,8 \times 10^{-16}$
Co^{2+}	$2,5 \times 10^{-16}$
Zn^{2+}	$4,5 \times 10^{-17}$
Al^{3+}	$1,9 \times 10^{-33}$
Ga^{3+}	$7,3 \times 10^{-36}$

Les synthèses sont ensuite suivies d'un traitement hydrothermal pour améliorer la cristallinité et réduire de manière significative les défauts du matériau. Les conditions optimales du traitement dépendent des cations impliqués, mais nous utiliserons les mêmes conditions pour tous les matériaux afin d'avoir des protocoles de synthèses identiques. Les conditions retenues sont les suivantes : 100°C pendant 20h. A la suite de ce traitement, les échantillons sont centrifugés et lavés trois fois avec de l'eau distillée, puis séchés à l'air pendant 24h.

C.3. Echange anionique CO_3^{2-} → A^- en milieu acide/alcool

A la suite de la synthèse des HDLs carbonatés, un échange anionique du carbonate vers d'autres anions moins favorables aux matériaux est réalisé. La méthode retenue est celle proposée par Iyi *et al.*, *via* dispersion de l'HDL dans un milieu acide/alcool [1]. Les anions A^- tels que les espèces associés HA sont des acides forts, vont pouvoir être aisément intercalés dans les matériaux. Le protocole expérimental est exposé en **figure C-2**.

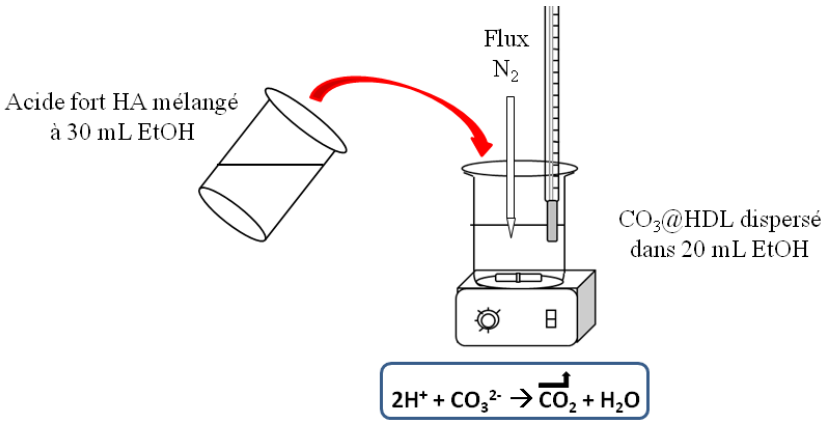


Figure C-2 : Echange anionique CO_3^{2-} → A^- *via* méthode acide/alcool.

Pour cela, une certaine quantité d'HDL carbonaté est dispersée dans 30 mL d'éthanol (solution 1). Dans un second bécher, on ajoute la quantité d'acide fort HA nécessaire dans 20 mL d'éthanol (solution 2). La solution 2 est alors versée dans la solution 1, ce qui permet d'éviter un contact brutal entre le matériau et l'acide (l'éthanol permet également de limiter la dissolution du matériau). Le mélange est porté à 50°C avec agitation vigoureuse pendant 1h sous flux d'azote (N_2) pour favoriser un échange total. Les échantillons sont ensuite centrifugés et lavés une fois à l'éthanol pour éliminer les espèces résiduelles, et sont ensuite séchés à 50°C pendant 15h. Le **tableau C-5** détaille les quantités et les volumes nécessaires pour effectuer les échanges.

Tableau C-5 : Conditions expérimentales pour la décarbonatation d'HDLs.

x	n(HDL) (mmol)	m(HDL) (mg)	V_{tot} (mL)	f_{opt} *	n(HA) (mmol) $A^- = Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_3^-$	T (°C)	t (min)
x = 0,33	0,662	161,3	50	1,5	1,986	50	60
x = 0,25	0,662	199,9	50	1,5	1,986	50	60
x = 0,20	0,662	238,4	50	1,5	1,986	50	60

* $f = ([A^-]) / (2[CO_3^{2-}])$.

C.4. Echange anionique A^- → Y^{m-} en solution aqueuse

Lorsque l'on souhaite intercaler des anions pour lesquels il n'existe pas d'acide fort associé, l'échange est réalisé en deux étapes : dans un premier temps, on échange les anions carbonate par des anions comme le nitrate ou le perchlorate *via* échange anionique en milieu acide/alcool (noté ex-A@HDL, voir partie **C.4.**). Dans un second temps, il est possible d'échanger aisément ces anions nitrate ou perchlorate de par la faible affinité des feuillets pour ces anions, *via* échange en solution aqueuse. On disperse alors une quantité d'HDL dans une solution aqueuse de sels (Na_mY) contenant l'anion à intercaler (Y^{m-}). Le mélange est chauffé et agité, et on obtient un produit final totalement échangé (noté ex-Y@HDL). L'eau utilisée doit être préalablement dégazée, et l'échange est réalisé sous flux d'azote pour éviter toute pollution au carbonate. Dans le cas particulier des acides aminés, on ne dispose pas des sels Na_mY associés. On dissout alors les acides aminés en solution, et le pH est ensuite fixé à une valeur de 10 pour favoriser la forme (doublement) chargée négativement des acides aspartique et glutamique. A la suite de l'échange, le mélange est filtré sur une membrane avec une taille de pores de 0,65 µm, et lavé avec de l'eau dégazée chaude. Les échantillons solides sont finalement séchés sous flux d'azote pendant 24h (dans des dessiccateurs).

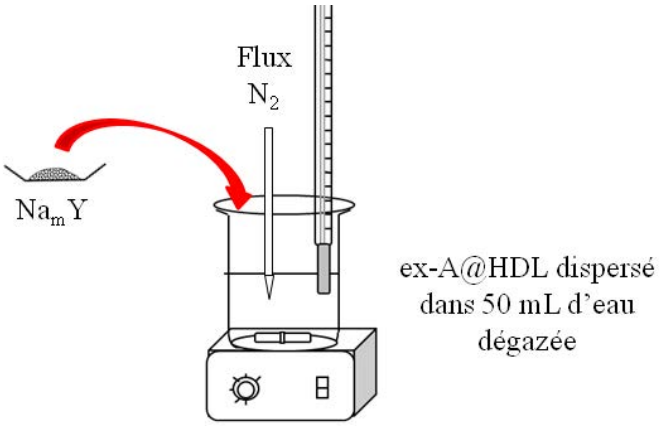


Figure C-3 : Echange anionique A^- → Y^{m-} en solution aqueuse.

Tableau C-6 : Conditions expérimentales pour les échanges anioniques en solution aqueuse.

Anion Y^{m-} à intercaler	Anion A^- de départ	n(HDL) (mmol)	f*	V (mL)	T (°C)	t
F^-	Br^-	0,662	1,5	50	25	60 min
CD^{m-}	ClO_4^- ou NO_3^-	2	2	50	60	24h
Oxa^{2-}	ClO_4^-	1	5	50	60	30 min
AA^{2-}	ClO_4^-	1	4	50	60	30 min

* $f = (m[Y^{m-}]) / ([A^-])$.

C.5. Enrichissement ^{13}C, ^{15}N et ^{2}H

Un enrichissement des échantillons est nécessaire pour des études par RMN dans le cas de noyaux peu sensibles et/ou peu abondants comme le ^{13}C. Par ailleurs, un enrichissement en ^{13}C peut permettre de sonder le processus de respiration des HDLs carbonatés (échange avec le CO_2 atmosphérique observé à travers la conversion $^{13}C \rightarrow {}^{12}C$). Pour cela, les échantillons sont préparés selon les protocoles exposés précédemment, mais avec des réactifs marqués.

- [^{13}C] CO_3@HDL : la synthèse d'HDLs carbonatés marqués ^{13}C est réalisée selon le protocole présenté en **figure C-1** : la solution contenant les anions à intercaler est une solution aqueuse de carbonate de sodium marqué ^{13}C ([^{13}C] Na_2CO_3), et la synthèse et le séchage sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2).
- [^{15}N] ex-NO_3@HDL : les échanges $CO_3^{2-} \rightarrow$ [^{15}N] NO_3^- sont réalisés par échange anionique (**figure C-2**) en milieu acide alcool, en utilisant un acide [^{15}N] HNO_3. L'échange et le séchage sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2).
- L'intercalation d'oxalate [^{13}C] et d'acides aminés [^{13}C-^{15}N] est réalisée par échange en solution aqueuse en utilisant un sel d'oxalate de sodium marqué ^{13}C ([^{13}C] $Na_2C_2O_4$) ou des acides aminés marqués ^{13}C et ^{15}N ([^{13}C-^{15}N] Glu et Asp). L'échange et le séchage sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2).
- Une deutération partielle des échantillons va quant à elle permettre de diluer les hydrogènes au sein du matériau, et ainsi de réduire les effets de réseau de couplages dipolaires homonucléaires. Pour cela, les échantillons sont synthétisés suivant le protocole de coprécipitation à faible sursaturation, et sont suivis d'un échange $^{1}H \rightarrow {}^{2}H$. Une masse de 120 mg d'HDL est alors dispersée dans 12 mL d'eau lourde chauffée à 100°C pendant 20h, sous atmosphère inerte (N_2) pour éviter au maximum la présence de vapeur d'eau. Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau lourde et séché sous azote (dans des dessiccateurs).

C.6. Référence

[1] Iyi, N.; Yamada, H.; Sasaki, T. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *54*, 132-137.

Annexe D : Compléments caractérisation d'HDLs de types Mg^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}

D.1. Compléments matériaux carbonatés

D.1.1. Efficacité de la deutération des échantillons CO_3@MgAl-x

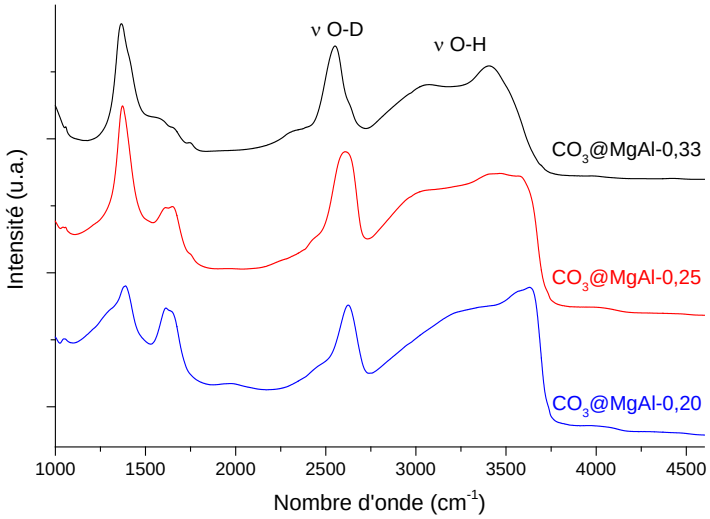


Figure D-1 : Spectres MIR (ATR) des échantillons CO_3@MgAl-x partiellement deutérés pour x = 0,33, 0,25 et 0,20.

L'apparition de modes d'élongation O-D dans les spectres infrarouge confirme la deutération des échantillons. Cependant, il reste une quantité importante d'hydrogènes dans le matériau, comme l'atteste la large bande résiduelle liée aux élongations O-H. La deutération n'est donc que partielle, avec un rendement inférieur à 50%.

D.1.2. Suivi mise à l'air des échantillons CO_3@MgAl-x par Raman et IR

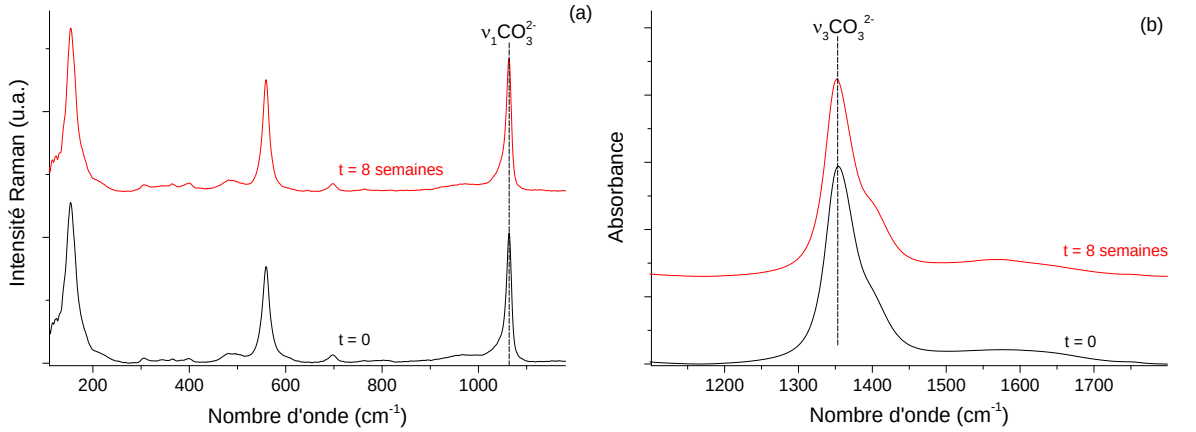


Figure D-2 : Mise à l'air de CO_3@MgAl-0,33 suivie par (a) Raman et (b) IR (ATR).

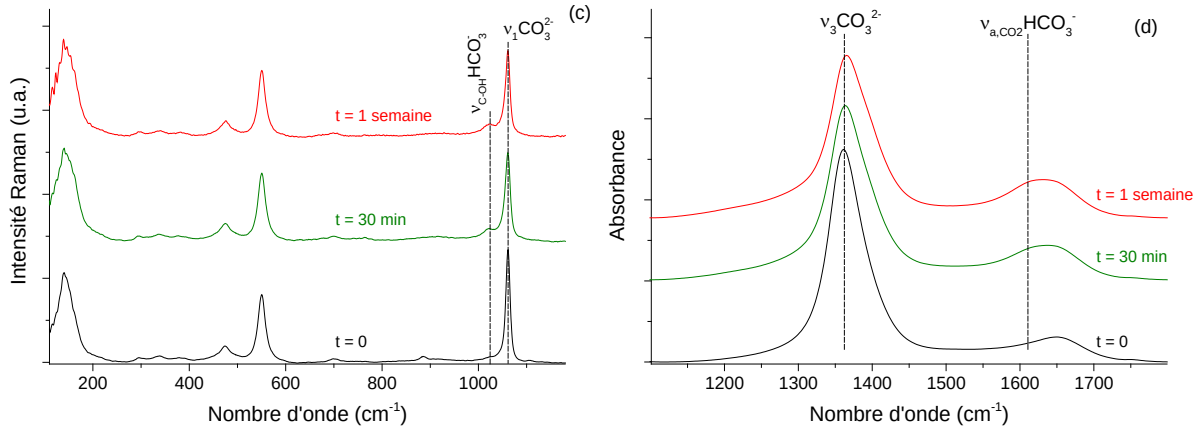


Figure D-3 : Mise à l'air de CO_3@MgAl-0,25 suivie par (c) Raman et (d) IR (ATR).

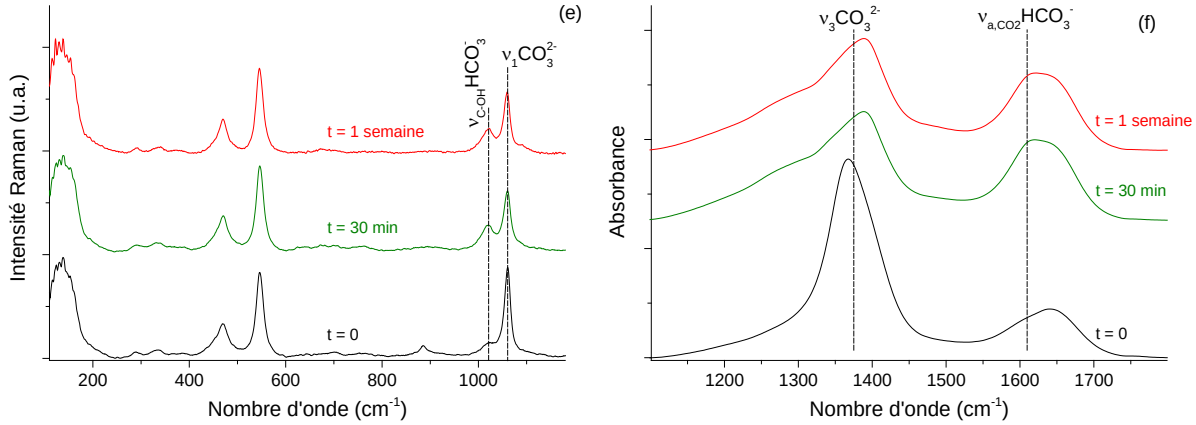


Figure D-4 : Mise à l'air de CO_3@MgAl-0,20 suivie par (e) Raman et (f) IR (ATR).

D.1.3. Contrôle des échanges anioniques $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^- \rightarrow CO_3^{2-}$

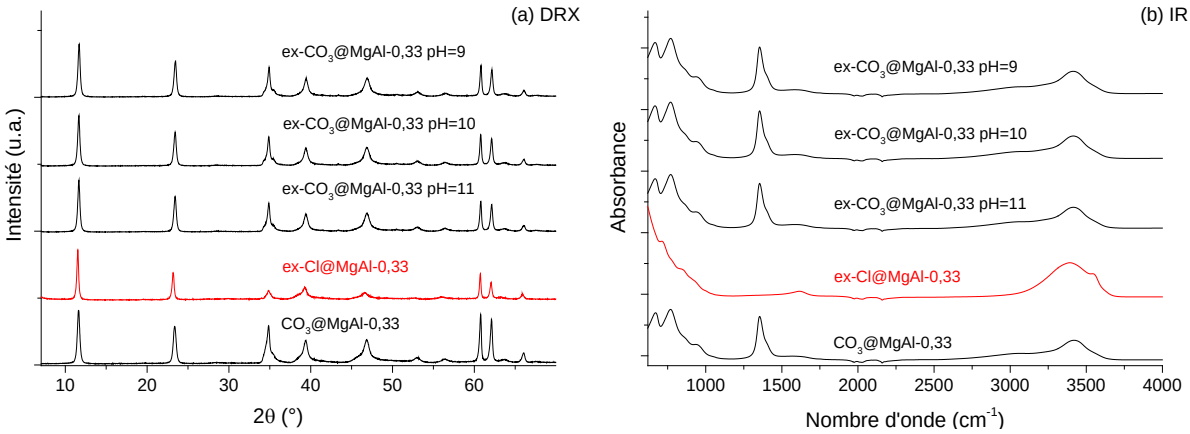


Figure D-5 : Contrôle des échanges pour ex-CO_3@MgAl-0,33 par (a) DRX et (b) IR (ATR).

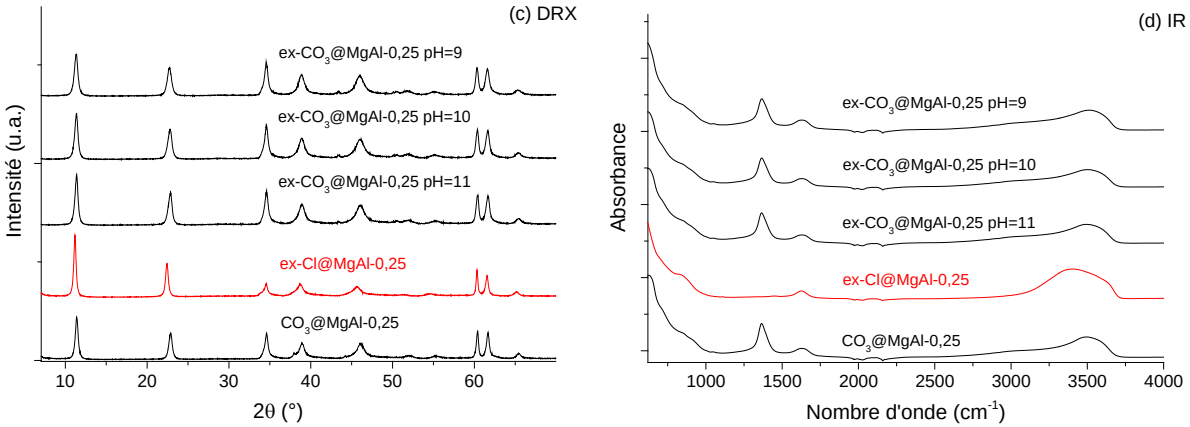


Figure D-6 : Contrôle des échanges pour ex-CO_3@MgAl-0,25 par (c) DRX et (d) IR (ATR).

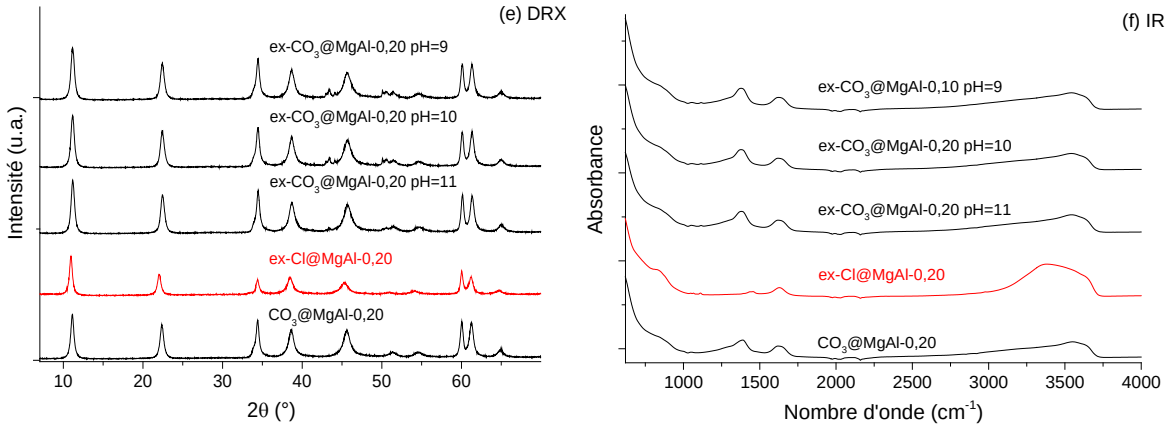


Figure D-7 : Contrôle des échanges pour ex-CO_3@MgAl-0,20 par (e) DRX et (f) IR (ATR).

Tableau D-1 : Contrôle du ratio R (= $[Mg^{II}]/[Al^{III}]$) et de la densité de charge des feuillets x (= $[Al^{III}]/([Al^{III}] + [Mg^{II}])$) après échange anionique.

Echantillon	$R_{théo}$	$x_{théo}$	R_{exp}	x_{exp}
CO_3@MgAl-0,33	2	0,33	2,02	0,33
ex-Cl@MgAl-0,33	2	0,33	1,98	0,33
ex-CO_3@MgAl-0,33 pH=11	2	0,33	2,07	0,33
ex-CO_3@MgAl-0,33 pH=10	2	0,33	2,07	0,33
ex-CO_3@MgAl-0,33 pH=9	2	0,33	2,07	0,33
CO_3@MgAl-0,25	3	0,25	3,03	0,25
ex-Cl@MgAl-0,25	3	0,25	2,96	0,25
ex-CO_3@MgAl-0,25 pH=11	3	0,25	3,06	0,25
ex-CO_3@MgAl-0,25 pH=10	3	0,25	3,06	0,25
ex-CO_3@MgAl-0,25 pH=9	3	0,25	3,07	0,25
CO_3@MgAl-0,20	4	0,20	3,98	0,20
ex-Cl@MgAl-0,20	4	0,20	3,82	0,21
ex-CO_3@MgAl-0,20 pH=11	4	0,20	3,82	0,21
ex-CO_3@MgAl-0,20 pH=10	4	0,20	3,87	0,20
ex-CO_3@MgAl-0,20 pH=9	4	0,20	3,83	0,21

D.1.4. Suivi de l'échange avec CO_2 atmosphérique par spectroscopie Raman

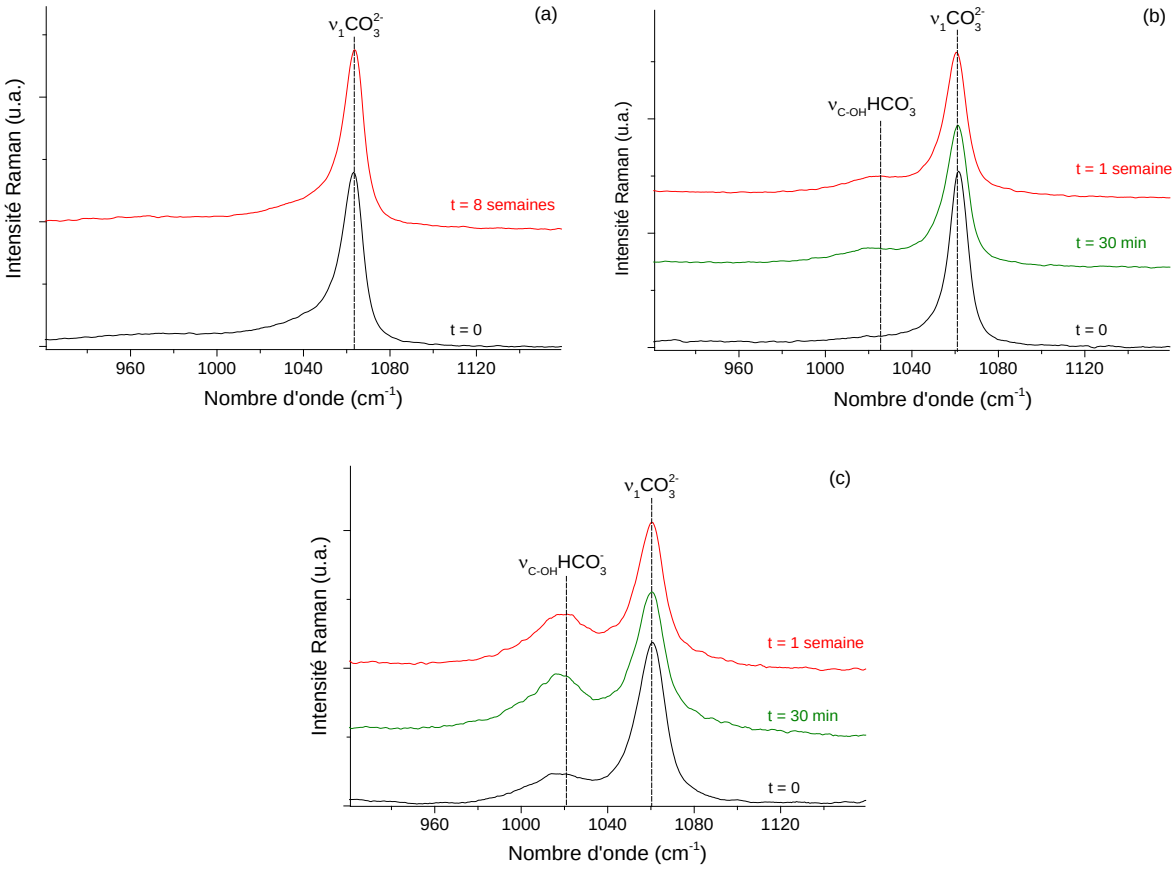


Figure D-8 : Mise à l'air (CO_2 ~ 500 ppm, RH ~ 30 %) suivie par spectroscopie Raman pour (a) $^{13}CO_3$@MgAl-0,33 (b) $^{13}CO_3$@MgAl-0,25 et (c) $^{13}CO_3$@MgAl-0,20.

D.2. Compléments matériaux nitratés

D.2.1. Vérification de l'intercalation des anions $^{15}NO_3^-$

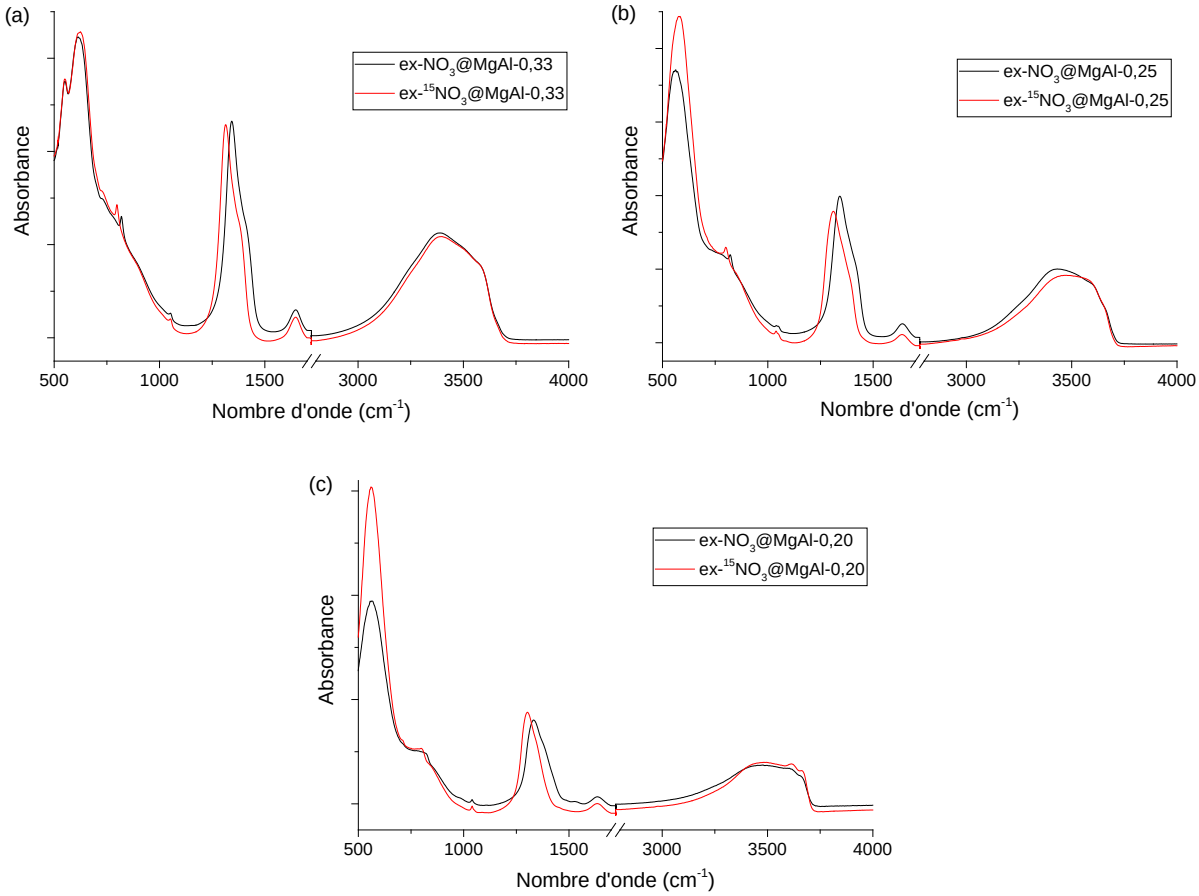


Figure D-9 : Spectres MIR (ATR) des échantillons ex-NO_3@MgAl-x et ex-$^{15}NO_3$@MgAl-x pour (a) x = 0,33, (b) x = 0,25 et (c) x = 0,20.

Le décalage d'environ 30 cm^{-1} des modes d'élongation antisymétrique des anions NO_3^- est causé par le passage de l'isotope ^{14}N à ^{15}N.

D.2.2. Déshydratation de ex-NO_3@MgAl-0,33 suivie par infrarouge

La déshydratation a été suivie par spectroscopie infrarouge pour ex-NO_3@MgAl-0,33. Une simple mise sous vide pendant quelques minutes est suffisante pour déshydrater le composé, comme l'atteste la disparition du mode de déformation de l'eau (δH-O-H). L'éclatement du mode d'élongation antisymétrique des anions NO_3^- est nettement plus faible après déshydratation, et aucun motif pouvant attester d'un greffage des anions aux feuillets n'est observé.

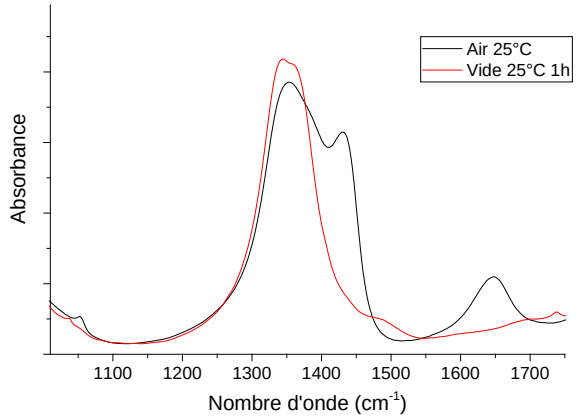


Figure D-10 : Déshydratation de l'échantillon ex-NO_3@MgAl-0,33 suivie par spectroscopie MIR (en transmission, dépôt sur Si).

D.3. Compléments matériaux contenant des anions oxalate

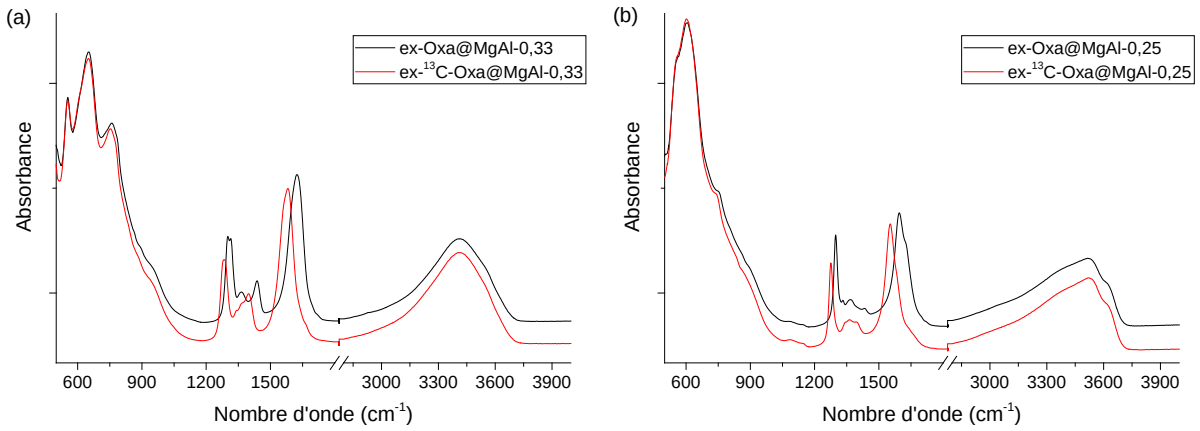


Figure D-11 : Spectres MIR (ATR) des échantillons ex-Oxa@MgAl-x et ex-^{13}C-Oxa@MgAl-x pour (a) x = 0,33 et (b) x = 0,25.

Les spectres des matériaux marqués ^{13}C sont identiques à ceux des matériaux non marqués, à la seule différence que les modes d'élongations symétrique et antisymétrique des carboxylates sont décalés vers les bas nombres d'onde à cause du passage d'un isotope ^{12}C à ^{13}C.

D.4. Compléments matériaux contenant des anions glutamate et aspartate

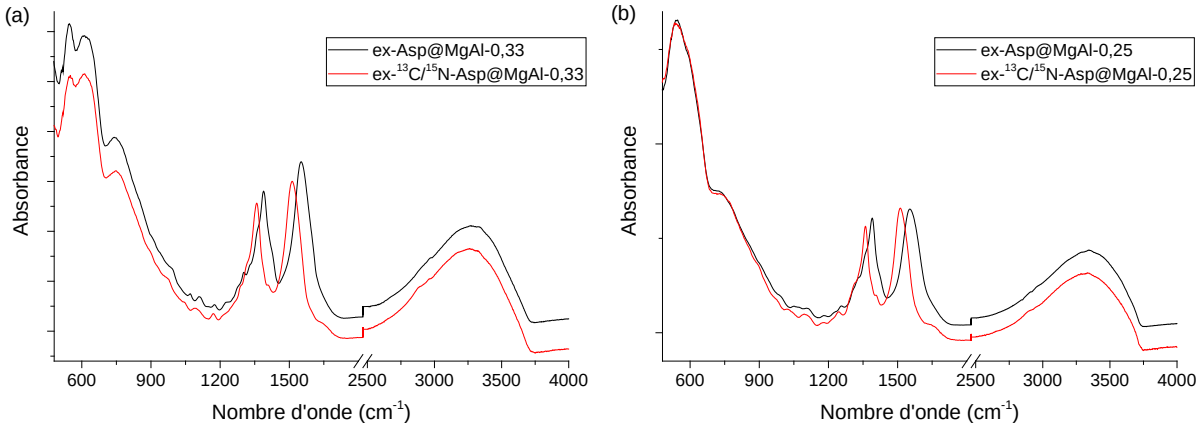


Figure D-12 : Spectres MIR (ATR) des échantillons ex-Asp@MgAl-x et ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-x pour (a) x = 0,33 et (b) x = 0,25.

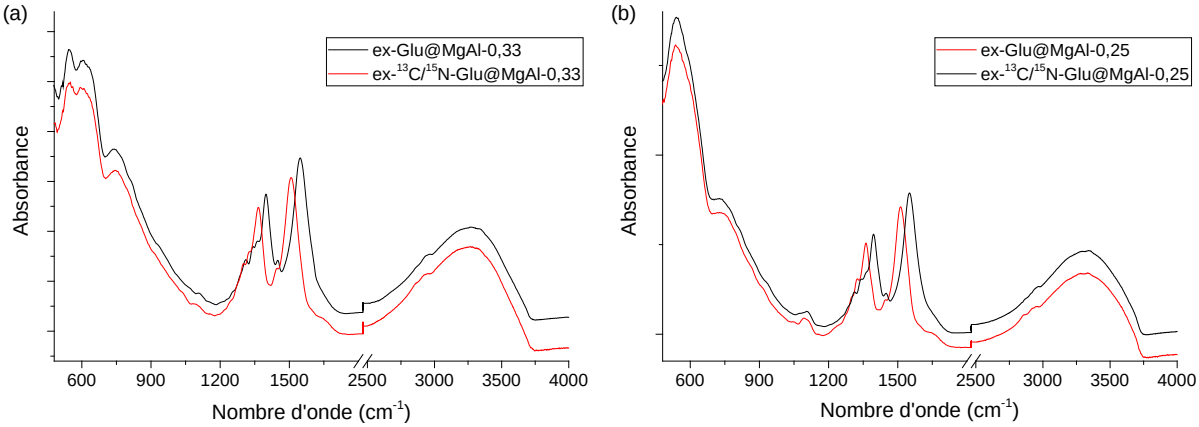


Figure D-13 : Spectres MIR (ATR) des échantillons ex-Glu@MgAl-x et ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-x pour (a) x = 0,33 et (b) x = 0,25.

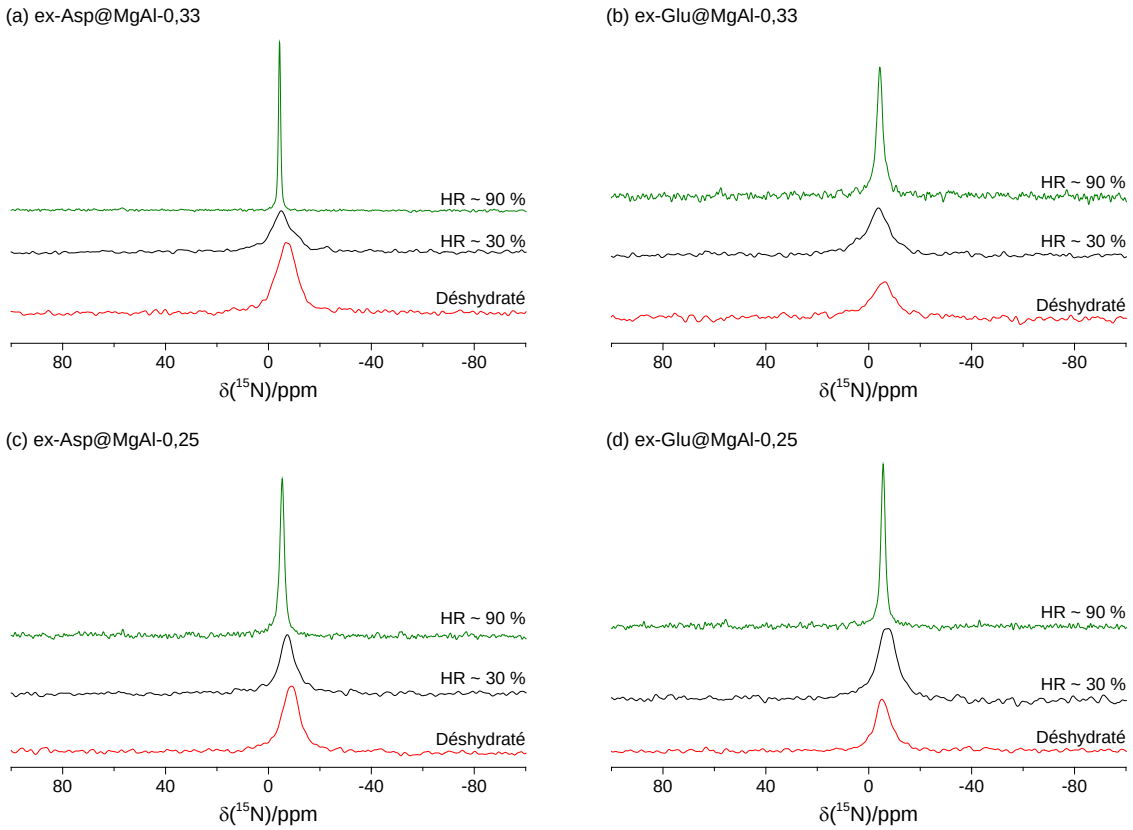


Figure D-14 : Spectres RMN MAS ^{15}N de l'échantillon (a) ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-0,33, (b) ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-0,33, (c) ex-$^{13}C/^{15}N$-Asp@MgAl-0,25 et (d) ex-$^{13}C/^{15}N$-Glu@MgAl-0,25 pour différentes HR (ν_{MAS} = 12,5 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K).

D.5. Compléments matériaux contenant des cyclodextrines anioniques

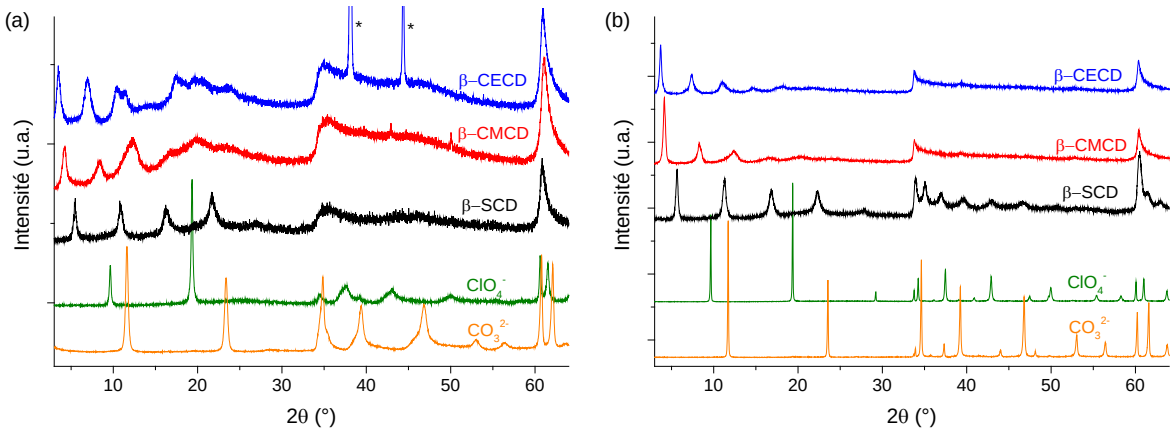


Figure D-15 : Diffractogrammes X (Cu Kα_1) des échantillons contenant des cyclodextrines et des matériaux précurseurs (intensité/3) pour les couples cationiques (a) Mg^{II}/Al^{III} et (b) Zn^{II}/Al^{III}.

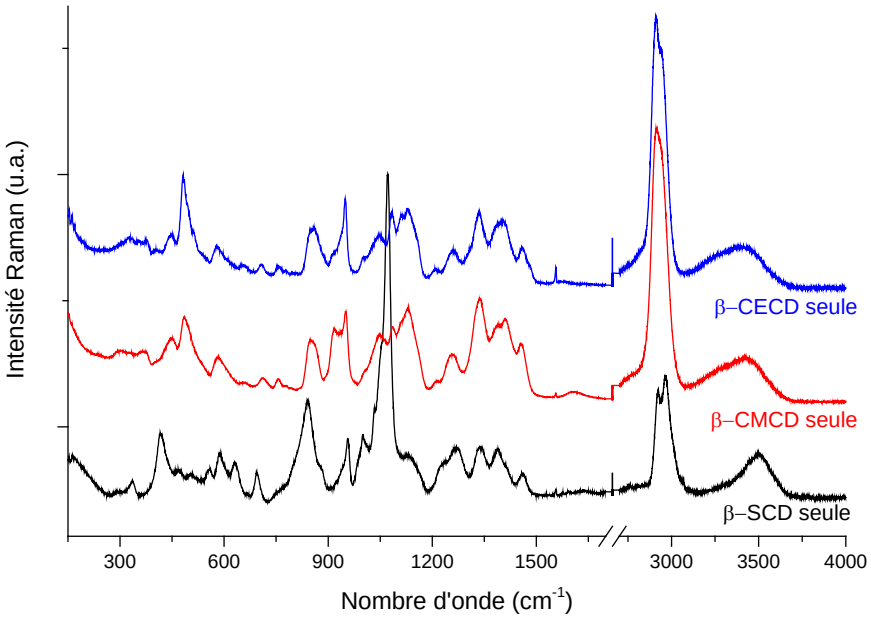


Figure D-16 : Spectres Raman des cyclodextrines commerciales (à l'état solide, contre ion Na^+).

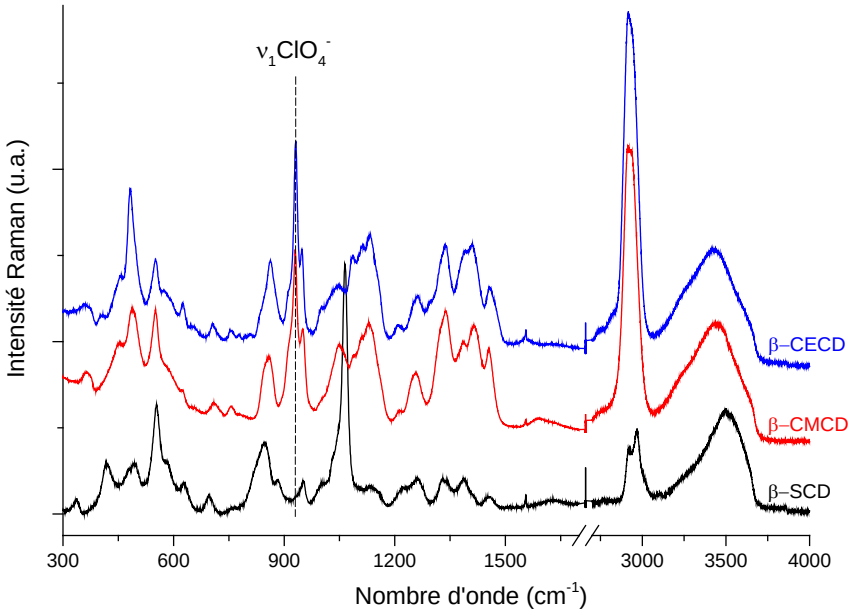


Figure D-17 : Spectres Raman des matériaux hybrides contenant des cyclodextrines pour le couple Mg^{II}/Al^{III} avec x = 0,33.

Annexe E : Compléments RMN ^{27}Al

E.1. Spectres RMN ^{27}Al (ajustement et détermination de C_Q et η_Q) pour CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x

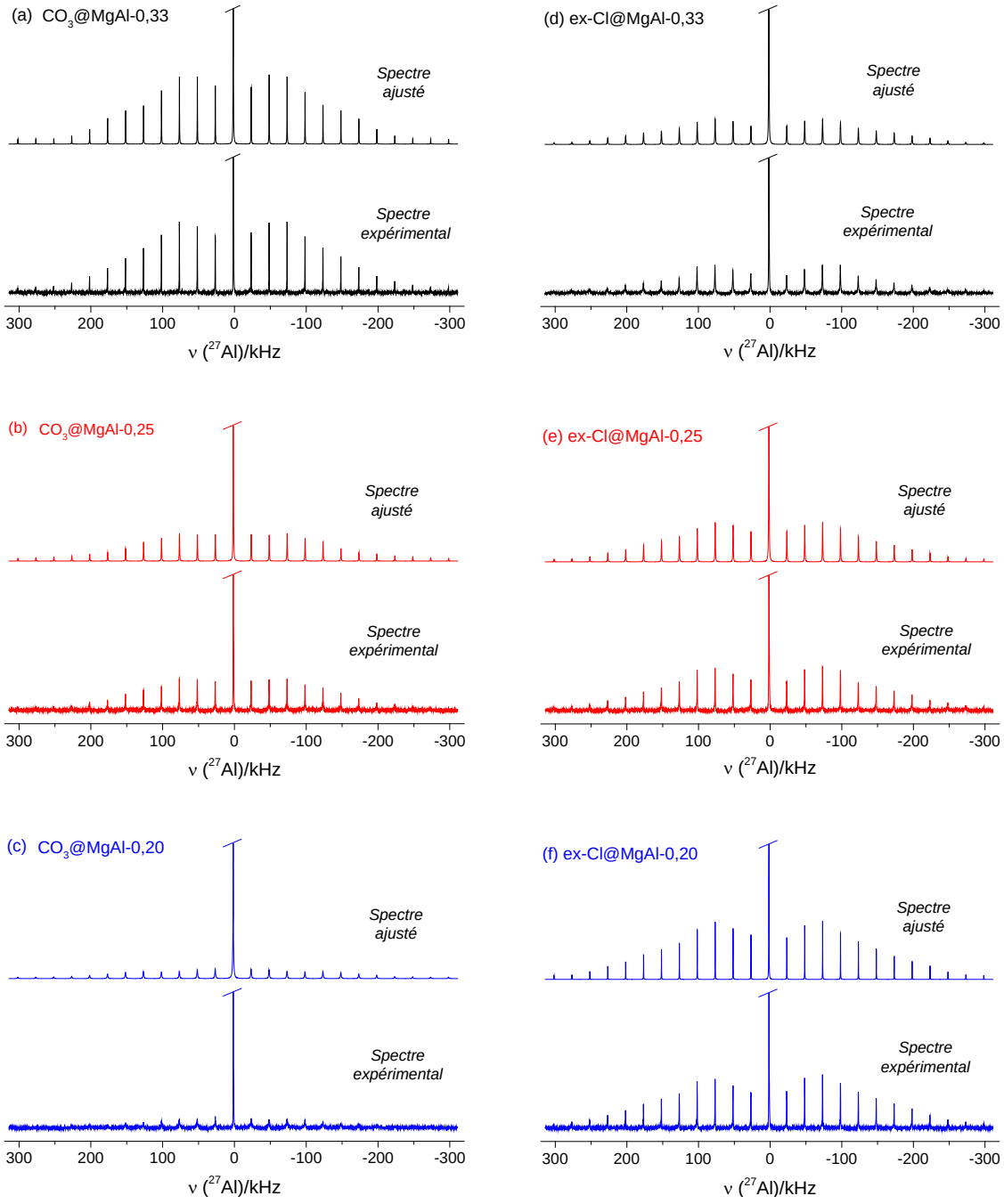


Figure E-1 : Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux et ajustés sur DMFit pour les échantillons hydratés CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K, $T_{éch}$ = 311 K).

Tableau E-1 : Paramètres de couplages quadrupolaires extraits sur DMFit pour les échantillons hydratés CO_3@MgAl-x et ex-Cl@MgAl-x à différentes températures (n.c. = non convergé).

T_{sonde} (K)	$T_{éch}$ (K)	Paramètres	CO_3@MgAl-x			ex-Cl@MgAl-x		
			x = 0,33	x = 0,25	x = 0,20	x = 0,33	x = 0,25	x = 0,20
210	216	C_Q (MHz)				~1,40		
		η_Q				~0,15		
214	220	C_Q (MHz)				~1,40		
		η_Q				~0,15		
220	226	C_Q (MHz)				~1,40		
		η_Q				~0,15		
230	237	C_Q (MHz)				n.c.		
		η_Q				n.c.		
240	248	C_Q (MHz)				n.c.		
		η_Q				n.c.		
258	267	C_Q (MHz)	1,26	1,28	1,28	1,38	1,38	1,37
		η_Q	0,21	0,26	0,26	0,10	0,35	0,21
271	281	C_Q (MHz)	1,26	1,28	1,29	1,47	1,37	1,40
		η_Q	0,21	0,25	0,41	0,20	0,28	0,20
282	293	C_Q (MHz)	1,28	1,28	1,25	1,53	1,39	1,43
		η_Q	0,21	0,29	0,54	0,21	0,24	0,27
298	311	C_Q (MHz)	1,27	1,28	1,48	1,45	1,41	1,43
		η_Q	0,21	0,49	0,73	0,27	0,26	0,27
315	327	C_Q (MHz)	1,27	1,28	n.c.	1,45	1,40	1,41
		η_Q	0,20	0,56	n.c.	0,24	0,20	0,21
325	340	C_Q (MHz)	1,27	1,33	n.c.	1,50	1,40	1,40
		η_Q	0,21	0,62	n.c.	0,13	0,22	0,15

E.2. Caractérisation et spectres RMN ^{27}Al (ajustement et détermination de C_Q et η_Q) des échantillons CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33

Tableau E-2 : Composition des matériaux ternaires CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33 (par ICP-AES).

Formule théorique	Formule simplifiée	x (± 0.01)	%Al (1-y) (± 2 %)	%Ga (y) (± 2 %)
$Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@MgAl-0,33	0,33	100	0
$Mg_2Al_{0,75}Ga_{0,25}(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@$MgAl_{0,75}Ga_{0,25}$-0,33	0,32	78	22
$Mg_2Al_{0,5}Ga_{0,5}(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@$MgAl_{0,50}Ga_{0,50}$-0,33	0,32	52	48
$Mg_2Al_{0,25}Ga_{0,75}(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@$MgAl_{0,25}Ga_{0,75}$-0,33	0,32	27	73
$Mg_2Al_{0,1}Ga_{0,9}(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@$MgAl_{0,10}Ga_{0,90}$-0,33	0,32	11	89
$Mg_2Ga(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	CO_3@MgGa-0,33	0,32	0	100

avec $y = [Ga^{III}] / ([Ga^{III}] + [Al^{III}])$.

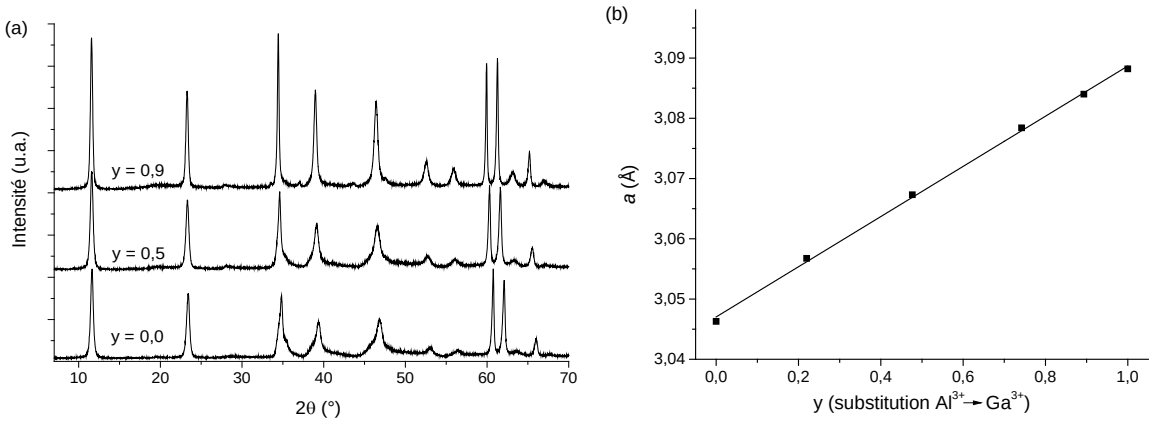


Figure E-2 : (a) Diffractogrammes X (Cu Kα_1) et (b) évolution du paramètre a en fonction de y (= [Ga^{III}] / ([Ga^{III}] + [Al^{III}])) pour CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33.

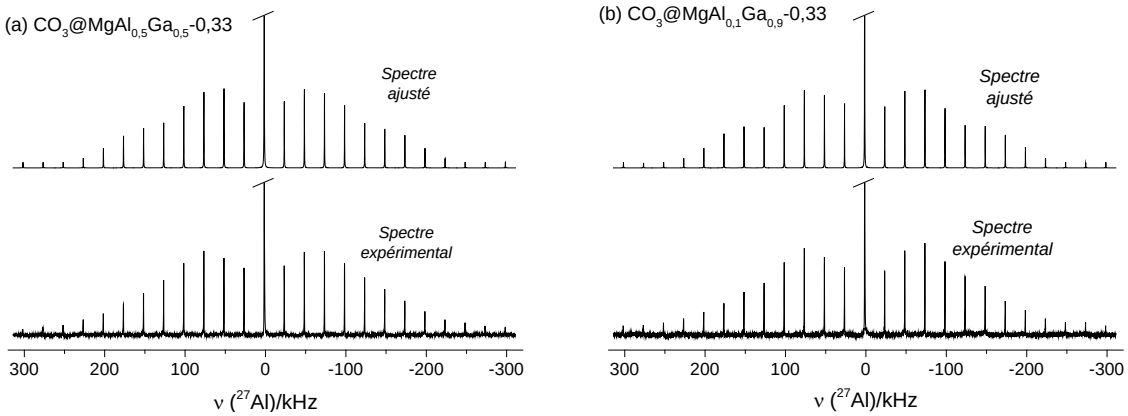


Figure E-3 : Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux et ajustés sur DMFit pour (a) CO_3@$MgAl_{0,5}Ga_{0,5}$-0,33 et (b) CO_3@$MgAl_{0,1}Ga_{0,9}$-0,33 (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 298 K, $T_{éch}$ = 311 K).

Tableau E-3 : Paramètres de couplages quadrupolaires extraits sur DMFit pour les échantillons hydratés CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33.

T_{sonde} (K)	$T_{éch}$ (K)	Paramètres	CO_3@$MgAl_{1-y}Ga_y$-0,33		
			y = 0,0	y = 0,5	y = 0,9
298	311	C_Q (MHz)	1,27	1,31	1,33
		η_Q	0,21	0,16	0,12

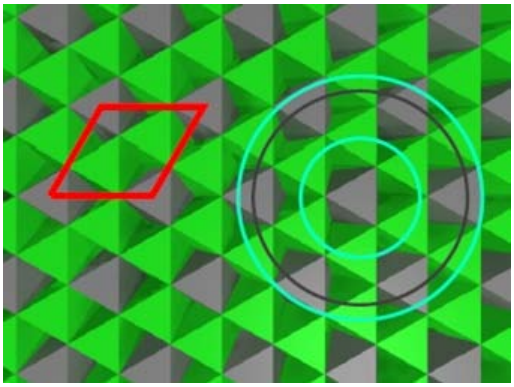


Figure E-4 : Distribution cationique dans le cas d'une densité de charge x = 0,33, en supposant l'absence de contact entre cations trivalents. Les cations Mg^{2+} sont en vert, Al^{3+} et Ga^{3+} en gris. La maille rouge représente la supermaille existant pour cette structure ordonnée, les cercles représentent quant à eux les sphères de coordination autour d'un aluminium (en bleu : Mg^{2+} seulement, en noir : Mg^{2+}, Al^{3+} et Ga^{3+}).

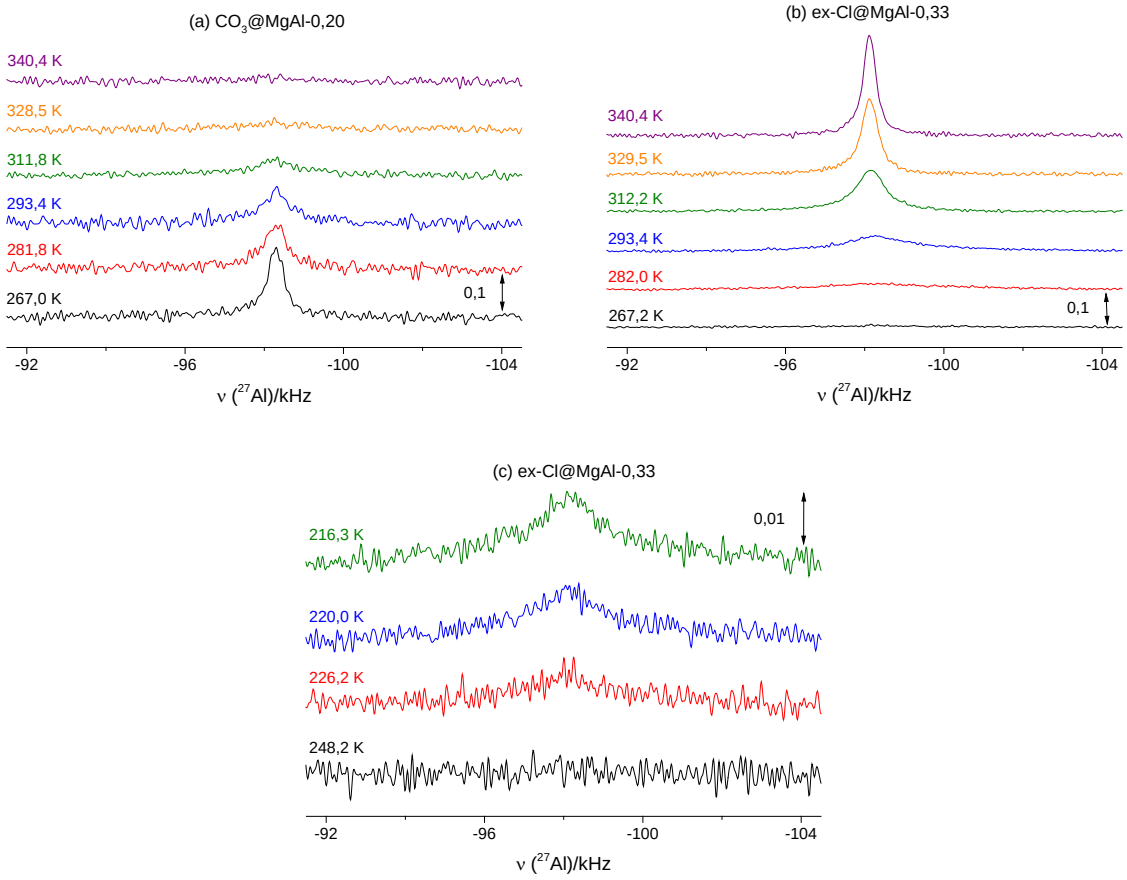


Figure E-5 : Influence de la température de l'échantillon sur une bande de rotation des satellites pour (a) CO_3@MgAl-0,20 dans la gamme 267-340 K, (b) ex-Cl@MgAl-033 dans la gamme 267-340 K et (c) ex-Cl@MgAl-0,33 dans la gamme 216-248 K (ν_{MAS} = 25 kHz, B_0 = 14,1 T).

Annexe F : Vers les matériaux paramagnétiques

F.1. Formules simplifiées et vérification des quantités métalliques

Les HDLs ternaires pour x = 0,33 ont été synthétisés par coprécipitation à pH = 10 en suivant le protocole présenté en **annexe C**. Les échantillons sont décrits par les formules simplifiées $CO_3@Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33 et $CO_3@Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33, où y représente la fraction molaire en cation divalent paramagnétique ($y = [Co^{II}] / ([Co^{II}] + [Mg^{II}])$ et $y = [Ni^{II}] / ([Ni^{II}] + [Mg^{II}])$ respectivement).

Tableau F-1 : Composition des matériaux ternaires $CO_3@Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33 (ICP-AES).

Formule théorique	Formule simplifiée $CO_3@Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33	x (± 0,01)	%Mg (1-y) (± 2 %)	%Co (y) (± 2 %)
$Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@MgAl$-0,33	0,33	100	0
$Mg_{1,5}Co_{0,5}Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,75}Co_{0,25}Al$-0,33	0,33	76	24
$MgCoAl(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,50}Co_{0,50}Al$-0,33	0,33	52	48
$Mg_{0,5}Co_{1,5}Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,25}Co_{0,75}Al$-0,33	0,33	25	75
$Co_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@CoAl$-0,33	0,33	0	100

$y = [Co^{II}] / ([Co^{II}] + [Mg^{II}])$.

Tableau F-2 : Composition des matériaux ternaires $CO_3@Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33 (ICP-AES).

Formule théorique	Formule simplifiée $CO_3@Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33	x (± 0,01)	%Mg (1-y) (± 2 %)	%Ni (y) (± 2 %)
$Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@MgAl$-0,33	0,33	100	0
$Mg_{1,5}Ni_{0,5}Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,75}Ni_{0,25}Al$-0,33	0,33	77	23
$MgNiAl(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,50}Ni_{0,50}Al$-0,33	0,33	50	50
$Mg_{0,5}Ni_{1,5}Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@Mg_{0,25}Ni_{0,75}Al$-0,33	0,33	22	78
$Ni_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot z\ H_2O$	$CO_3@NiAl$-0,33	0,33	0	100

$y = [Ni^{II}] / ([Ni^{II}] + [Mg^{II}])$.

F.2. Diffraction des rayons X

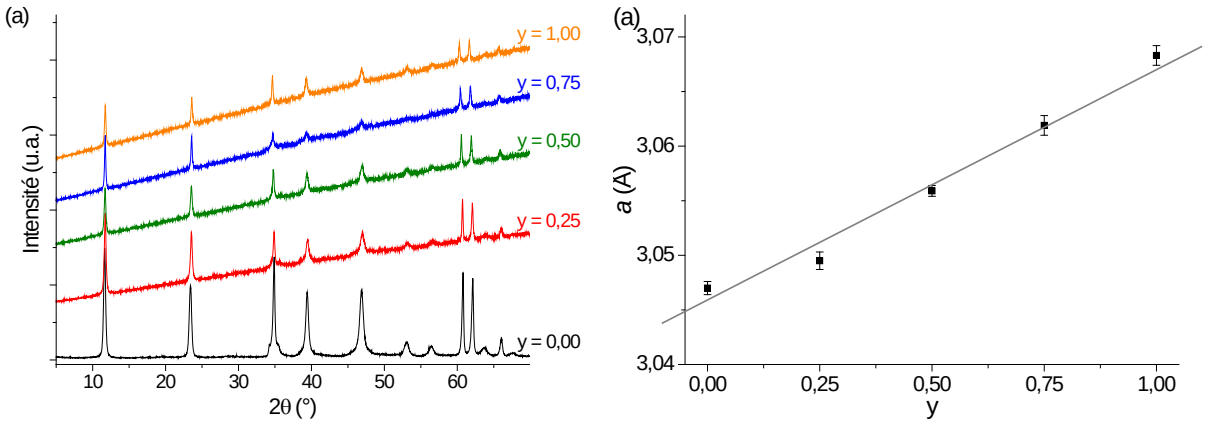


Figure F-1 : (a) Diffractogrammes X (Cu Kα_1) et (b) évolution du paramètre *a* des matériaux CO_3@$Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33 en fonction de y.

L'évolution du paramètre de maille *a* indique l'obtention de solutions solides avec une répartition homogène des différents cations. La cristallinité ne semble pas être affectée par l'incorporation du cobalt.

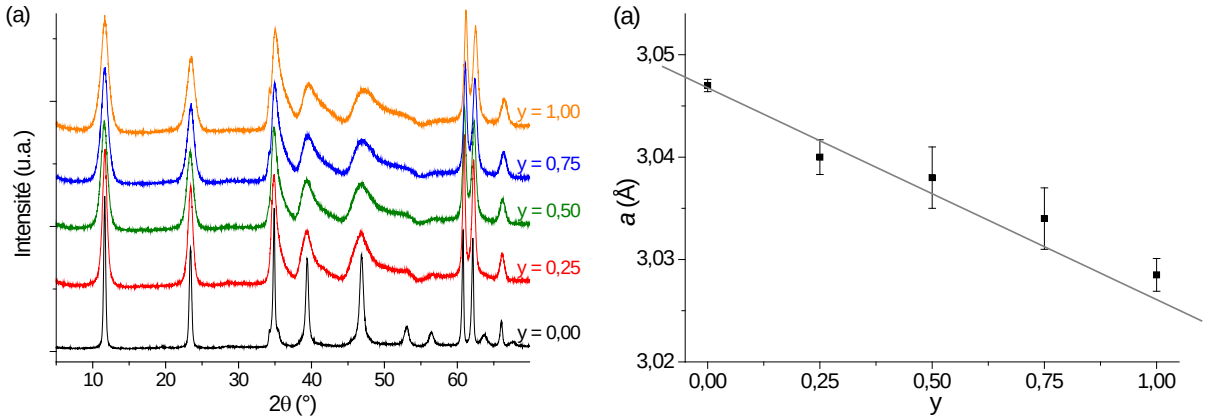
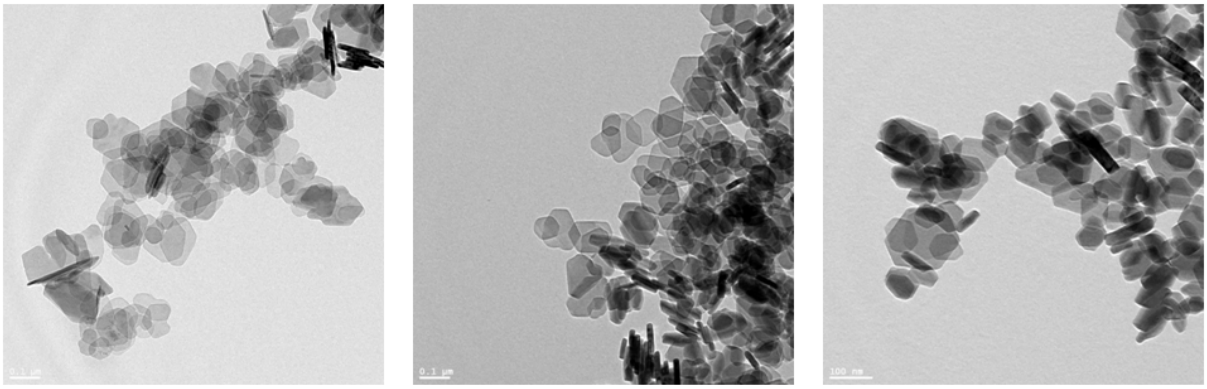


Figure F-2 : (a) Diffractogrammes X (Cu Kα_1) et (b) évolution du paramètre *a* des matériaux CO_3@$Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33 en fonction de y.

De nouveau, l'évolution du paramètre de maille *a* montre que l'on est dans le cas de solutions solides avec une répartition homogène des différents cations. La cristallinité est cette fois-ci nettement moins bonne après incorporation du nickel (réflexions bien plus larges), ce qui peut être expliqué par le choix de la méthode de synthèse : un protocole dans lequel la solution contenant les cations métalliques est très rapidement mélangée à la solution contenant les anions conduit à une meilleure cristallinité des matériaux [1].

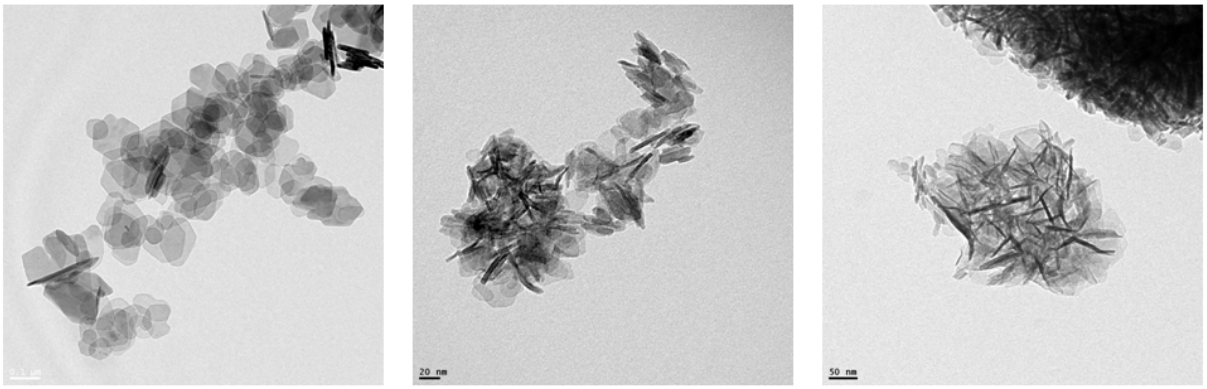
F.3. Microscopie électronique en transmission



y = 0,00 y = 0,50 y = 1,00

Figure F-3 : Images MET des matériaux CO_3@$Mg_{1-y}Co_yAl$-0,33 en fonction du paramètre y.

L'incorporation du cobalt ne semble pas avoir d'influence majeure sur les propriétés morphologiques des particules d'HDLs. Notons tout de même que la forme des particules contenant du cobalt semble plus régulière.



y = 0,00 y = 0,50 y = 1,00

Figure F-4 : Images MET des matériaux CO_3@$Mg_{1-y}Ni_yAl$-0,33 en fonction du paramètre y.

En revanche, l'incorporation du nickel influe fortement sur les propriétés morphologiques des différentes particules : leur taille diminue, et leur forme est bien moins régulière. De nouveau, la méthode de synthèse adoptée ici ne semble pas être la plus efficace dans le cas de matériaux contenant du nickel.

F.4. RMN du solide

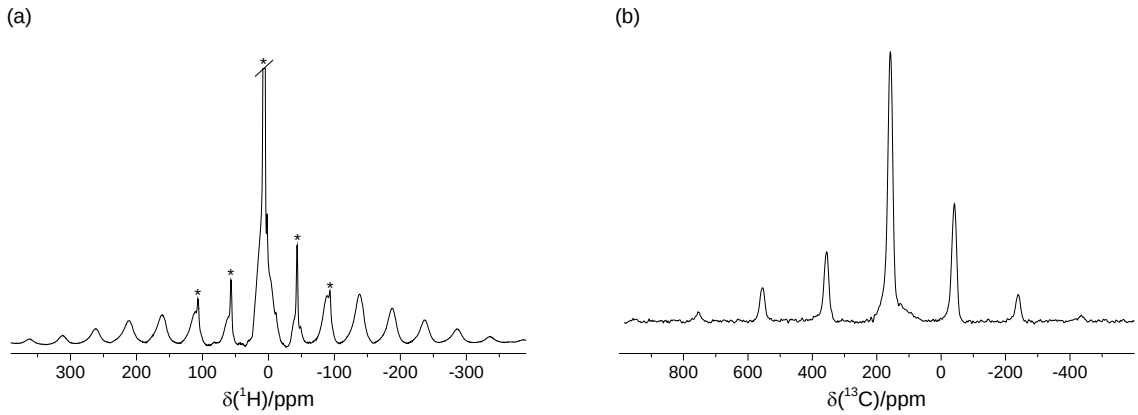


Figure F-5 : Spectres RMN MAS (a) ^{1}H et (b) ^{13}C des matériaux CO_3@NiAl-0,33 (signal diamagnétique à vide marqué d'une étoile*, ν_{MAS} = 30 kHz, B_0 = 14,1 T, T_{sonde} = 295 K).

Des spectres RMN MAS ^{1}H et ^{13}C ont pu être enregistrés dans le cas de l'incorporation du nickel (Ni^{2+}) dans les feuillets. Comme attendu, on observe un léger déplacement du pic central mais surtout un net élargissement des signaux (anisotropie très importante) dus aux interactions dipolaires électroniques et de contact de Fermi [2].

En revanche, aucun spectre n'a pu être pour l'instant enregistré dans le cas des matériaux contenant des cations Co^{2+}.

F.5. Références

[1] Grégoire, B. *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Université de Lorraine, 2012.

[2] Ishihara, S.; Deguchi, K.; Sato, H.; Takegawa, M.; Nii, E.; Ohki, S.; Hashi, K.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Ariga, K.; et al. Multinuclear solid-state NMR spectroscopy of a paramagnetic layered double hydroxide. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19857-19860.

Etude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux.

Résumé :

Ce travail de thèse s'articule autour de la synthèse et de la caractérisation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) par une approche combinant spectroscopie vibrationnelle, RMN du solide et diffraction des rayons X. Les objectifs portent sur la description de la distribution cationique dans les feuillets ainsi que sur l'étude des propriétés structurales et dynamiques des espèces interfoliaires. Les investigations sont principalement menées pour des HDLs de type Mg^{II}/Al^{III} (ratio compris entre 2 et 4) avec une complexification progressive des espèces intercalées : de l'anion carbonate pour lequel les matériaux possèdent une affinité préférentielle, à d'autres anions inorganiques comme les halogénures, le perchlorate et le nitrate, pour finir sur des hybrides organo-minéraux formés par intercalation d'anions organiques/biomolécules (acides aminés et cyclodextrines).

Les recherches effectuées ont permis de mettre en évidence un ordre cationique local au sein des feuillets, conservé après échange anionique. Par ailleurs, il a été possible de rationaliser les comportements propres à chaque espèce anionique dans l'espace interfoliaire, qui dépendent fortement de la densité de charge des feuillets, ainsi que du taux d'hydratation des composés. En particulier, la coexistence des anions carbonate et hydrogénocarbonate dans l'espace interfoliaire et leur dynamique d'échange avec le dioxyde de carbone atmosphérique sont révélées. D'autre part, une nouvelle sonde de dynamique interfoliaire par RMN ^{27}Al est proposée. Enfin, l'étude pas à pas des HDLs intercalant tout d'abord l'oxalate puis des acides aminés a permis le transfert des connaissances obtenues pour les HDLs inorganiques aux hybrides organo-minéraux. Le manuscrit se termine sur une application des hybrides contenant des cyclodextrines pour le traitement d'eaux polluées par des composés organiques polycycliques.

Structural and dynamic study of layered double hydroxides: from carbonated material to organo-mineral hybrids.

Summary:

This thesis work is based on the synthesis and the characterization of layered double hydroxides (LDHs) by an approach combining vibrational spectroscopy, solid-state NMR and X-ray diffraction. The objectives include a description of the cations distribution in the layers, as well as a study of the structural and dynamic properties of the interlayer species. Investigations are mainly carried out for Mg^{II}/Al^{III} LDHs (ratio between 2 and 4) with an increased complexity of the intercalated species: from carbonate for which the materials have a preferential affinity, to other inorganic anions such as halides, perchlorate and nitrate, to finish with organo-mineral hybrids obtained by intercalation of organic anions/biomolecules (amino acids and cyclodextrins).

The research carried out highlighted a local cationic order in the layers, preserved after anionic exchange. Furthermore, it has been possible to rationalize the behaviour of each anion in the interlayer space, which strongly depends on the layers charge density, as well as on the hydration state of the compounds. In particular, the coexistence between carbonate and hydrogenocarbonate anions in the interlayer space and their dynamic exchange with atmospheric carbon dioxide are revealed. On the other hand, a new interlayer dynamics probe by ^{27}Al NMR is proposed. Finally, the step-by-step study of LDHs, first intercalating oxalate and then amino acids, allowed the transfer of the knowledge obtained for inorganic LDHs to organo-mineral hybrids. The manuscript ends with an application of cyclodextrins-containing hybrids for the treatment of water polluted with polycyclic organic compounds.