

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Christophe VAYSSE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**Titre : Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires
contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés.**

Soutenue le 14 décembre 2001

Après avis de : **MM. D. JONES** Directeur de recherche Rapporteurs
J.-P. BESSE Directeur de recherche

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETourneau	Professeur	Président
D. JONES	Directeur de recherche	Rapporteur
J.-P. BESSE	Directeur de recherche	Rapporteur
R. CLEMENT	Professeur	Examineur
N. JOUINI	Maître de Conférences	Examineur
C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur
L. GUERLOU-DEMOURGUES	Maître de Conférences	Examineur
E. DUGUET	Maître de Conférences	Examineur

A mes parents

A Carole

A toute ma famille

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe « Ionique du Solide » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur B. Clin. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J. Etourneau pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame D. Jones, Directeur de Recherche au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (Montpellier) et à Monsieur J.-P. Besse, Directeur de recherche au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (Clermont-Ferrand), pour avoir bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences en tant que rapporteurs de ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur R. Clément, Professeur au Laboratoire de Chimie Inorganique (Orsay) et à Monsieur N. Jouini, Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse (Paris), qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, a suivi et dirigé ce travail durant ces trois années avec beaucoup d'enthousiasme, de compétence et de rigueur. Bien au-delà de mes remerciements, je lui témoigne toute ma gratitude pour les méthodes de travail qu'il m'a inculquées et ma sincère amitié.

Madame L. Guerlou-Demourgues, Maître de Conférences à l'ENSCP, a co-dirigé cette thèse avec une grande disponibilité et a largement contribué à sa réalisation. Je la remercie pour le grand intérêt qu'elle a manifesté dans ce travail, ainsi que pour ses grandes compétences et ses excellents conseils. Enfin je la remercie vivement pour sa disponibilité, ainsi que son calme et son sourire. Elle m'a été d'un très grand soutien durant ces trois années

Je tiens à remercier vivement Monsieur E. Duguet, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I, qui a également co-dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme. Il m'a fait profiter de ses larges compétences en polymères. Son enthousiasme et sa rigueur ont contribué à enrichir cette expérience, tant humainement (Ah ! La Russie, Moscou...) que scientifiquement. Je lui adresse ma sincère amitié.

Je remercie également Monsieur le Professeur A. Levasseur, co-responsable du groupe Ionique du Solide, pour les discussions que nous avons eu lors des pauses-café.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A. Demourgues, Chargé de recherche au CNRS, qui m'a fait profiter avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité de son expérience et de ses compétences dans le domaine de l'EXAFS. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Maité Basterreix pour m'avoir aidé dans ce travail, notamment pour la préparation des oxydes lamellaires de départ et Cathy Denage qui a également largement contribué à ce travail, en résolvant (en outre) tous nos petits problèmes quotidiens...

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail. Tous les nommer est un exercice trop périlleux, de part la peur d'en oublier...

Mes collègues du bureau des « chercheurs fous » ne sont pas oubliés dans ces remerciements. Je regretterai les bons moments et les fou-rires que nous avons partagé.

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier Dany et Stéphane, avec qui j'ai passé 3 ans formidables, tant au laboratoire que sur les terrains de sport (basket, squash...). Je salue également les autres membres du groupe, Marianne et les deux Fred, Reddy, Marie-Hélène (qui va t'embêter maintenant ?), Yang, Laurence, les deux Philippe, Brigitte, Sabine, Hervé, Bruno, Christine, Adeline, Smail et Abder, Maité, Cathy, Frieder, Robert, Astrid et les plus anciennes, qui nous avaient déjà quitté : Caroline, Gwénola, Cécile, Isabelle, et Vanessa pour la bonne ambiance qui a régné dans le groupe. Un petit coucou à tous les stagiaires venus dans le groupe, en particulier à ceux avec qui j'ai travaillé : Sandrine, Pierre-François (dit PIF), Malek, Hervé et Frieder.

Enfin, je salue mes amis dans les autres groupes de l'ICMCB, en particulier V. Jubéra, et P. Lalanne, avec qui je n'ai pas eu que des discussions scientifiques lors de nos repas !!!

SOMMAIRE

PARTIE A- INTRODUCTION GENERALE ET GENERALITES	15
A- I- INTRODUCTION GÉNÉRALE	17
A- II- GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	19
A- II- 1- Structure et applications des LDHs	19
A- II- 1- 1- Description structurale	19
A- II- 1- 1- 1- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}	19
A- II- 1- 1- 2- L'espace interfeuillet	21
A- II- 1- 2- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires	22
A- II- 1- 2- 1- Pourquoi les LDHs sont-ils utilisés en catalyse ?	22
A- II- 1- 2- 2- Différentes applications des LDHs	22
A- II- 2- Synthèse des composés	24
A- II- 2- 1- Méthodes de synthèse usuelles	24
A- II- 2- 1- 1- Coprécipitation directe	24
A- II- 2- 1- 2- Echange anionique	24
A- II- 2- 1- 3- Reconstruction	26
A- II- 2- 2- Méthode faisant appel à des réactions de "chimie douce"	26
A- II- 2- 2- 1- Synthèse de $NaNi_{1-y}LyO_2$	28
A- II- 2- 2- 2- Préparation des phases oxyhydroxydes γ	28
A- II- 2- 2- 3- Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires	29
A- II- 3- Méthodes usuelles de caractérisation des LDHs	30
A- II- 3- 1- Diffraction des rayons X	30
A- II- 3- 2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
A- II- 3- 3- Spectroscopie infrarouge	32
A- II- 3- 4- Analyse chimique élémentaire	32
A- II- 3- 5- Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse	32

A- II- 3- 6- Spectroscopie d'absorption X : XANES-EXAFS	33
A- II- 3- 7- Résonance magnétique nucléaire (RMN)	34
PARTIE B- LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES CONTENANT DES ENTITÉS OXOMETALLATES (Mo, W) INTERCALÉES	35
B- I- ETUDE DE NOUVEAUX LDHS CONTENANT DES ESPÈCES OXOMÉTALLATES (MO, W) INTERCALÉES.....	37
B- I- 1- Description de la préparation des LDHS.....	37
B- I- 1- 1- Préparation des LDHS par réduction directe	37
<i>B- I- 1- 1- 1- Préparation des LDHS par réduction de la phase oxyhydroxyde γ en présence de Na_2WO_4.....</i>	<i>37</i>
<i>B- I- 1- 1- 2- Préparation des LDHS par réduction de la phase oxyhydroxyde γ en présence de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$</i>	<i>38</i>
B- I- 1- 2- Préparation des LDHS par échange anionique à partir d'un LDH contenant des ions carbonate intercalés	39
<i>B- I- 1- 2- 1- Préparation de $LDH_{0.30}(CO_3)$</i>	<i>39</i>
<i>B- I- 1- 2- 2- Préparation de $LDH_{0.30}(W)$</i>	<i>39</i>
<i>B- I- 1- 2- 3- Préparation de $LDH_{0.30}(Mo)$.....</i>	<i>39</i>
B- I- 2- Caractérisation structurale et chimique des LDHS.....	39
B- I- 2- 1- Diffraction des rayons X sur les matériaux obtenus par réduction directe	40
B- I- 2- 2- Analyse chimique	44
<i>B- I- 2- 2- 1- $LDH_{0.30}(Mo)$</i>	<i>44</i>
<i>B- I- 2- 2- 2- $LDH_{0.30}(W)$.....</i>	<i>46</i>
B- I- 2- 3- Etude par spectroscopie infrarouge des matériaux obtenus par réduction directe	46
<i>B- I- 2- 3- 1- $LDH_y(Mo)$.....</i>	<i>49</i>
<i>B- I- 2- 3- 2- $LDH_y(W)$</i>	<i>49</i>
B- I- 2- 4- Etude par diffraction des rayons X et spectroscopie IR des matériaux obtenus par échange anionique.....	50
B- I- 2- 5- Absorption des rayons X	52

B- I- 2- 5- 1- Etude EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	52
B- I- 2- 5- 2- Etude de la phase LDH _{0.30} (Mo) au seuil K du molybdène	53
B- I- 2- 5- 3- Etude de la phase LDH _{0.30} (Mo) au seuil K du nickel	55
B- I- 2- 5- 4- Etude de la phase LDH _{0.30} (W) au seuil L(III) du tungstène	55
B- I- 2- 6- Présentation d'un modèle structural.....	58
B- I- 3- Conclusion	64
B- II- COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHASES LDH_{0.30}(MO) ET LDH_{0.30}(W) : ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE GREFFAGE	65
B- II- 1- Etude par diffraction des rayons X	65
B- II- 2- Analyse chimique	69
B- II- 3- Etude EXAFS	69
B- II- 3- 1- Etude de la phase LDH _{0.30} (Mo) au seuil K du molybdène.....	71
B- II- 3- 2- Etude de la phase LDH _{0.30} (W) au seuil L(III) du tungstène	73
B- II- 4- Stabilité thermique et greffage	75
B- II- 4- 1- Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse des phases LDH _{0.30} (Mo) et LDH _{0.30} (W)	75
B- II- 4- 2- Etude par diffraction des rayons X des phases LDH _{0.30} (Mo) et LDH _{0.30} (W) traitées à différentes températures	81
B- II- 5- Discussion générale.....	81
B- II- 6- Conclusion	88
PARTIE C- ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE PHASES LDHs CONTENANT DES ANIONS CARBONATE INTERCALÉS : MISE EN EVIDENCE DU GREFFAGE	91
C- I- INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	93
C- II- PRÉPARATION DES MATERIAUX LDH_{Ni,Fe}(CO₃) ET LDH_{Ni,Co}(CO₃)	94
C- III- ETUDE STRUCTURALE DES MATÉRIAUX INITIAUX	95
C- IV- ETUDE DE L'ÉVOLUTION THERMIQUE DES LDHs PAR DIFFRACTION DES RAYONS X IN SITU.....	95

C- V- ETUDE DU MATÉRIAU OBTENU APRÈS UN TRAITEMENT THERMIQUE À 200°C DE LA PHASE LDH_{Ni,Co}(CO₃)	101
C- V- 1- Etude par diffraction des rayons X <i>ex situ</i>	101
C- V- 2- Etude par spectroscopie infrarouge	103
C- V- 3- Analyse chimique	105
C- V- 4- Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse	108
C- VI- DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DE L'ESPACE INTERFEUILLET	113
C- VII- CONCLUSION	115
PARTIE D- INTERCALATION ET OLIGOMERISATION D'ANIONS ACRYLATE ENTRE LES FEUILLETS D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	117
D- I- CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	119
D- I- 1- Le contexte des matériaux hybrides organiques-inorganiques (MHOI) ..	119
D- I- 2- LDHs contenant des anions organiques intercalés	120
D- I- 2- 1- Les problèmes rencontrés lors de la synthèse.....	120
D- I- 2- 2- Bilan bibliographique sur l'intercalation et l'orientation de divers (poly)anions carboxylate dans les LDHs	121
D- II- ETUDE DE PHASES LDHs À FEUILLETS (Ni_{0.70}L_{0.30}) (L = Fe, Co) CONTENANT DES ANIONS ACRYLATE INTERCALÉS, PRÉPARÉES PAR « CHIMIE DOUCE » - POLYMÉRISATION <i>IN SITU</i>	125
D- II- 1- Préparation des phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-acrylate) (L = Fe, Co)	125
D- II- 2- Caractérisation de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate)	127
D- II- 2- 1- Diffraction des rayons X.....	127
D- II- 2- 2- Spectroscopie infrarouge	129
D- II- 3- Polymérisation <i>in situ</i> des monomères acrylate intercalés dans la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate)	132
D- II- 3- 1- Mode opératoire	132

D- II- 3- 2- Caractérisation de la phase obtenue par polymérisation <i>in situ</i> des anions acrylate	133
D- II- 4- Caractérisation de la phase LDH(Ni _{0.70} Co _{0.30} -polyacrylate)	135
D- III- ETUDE DE PHASES LDHS À FEUILLETS (Ni, Mn) OU (Ni, Co) CONTENANT DES ANIONS POLYACRYLATE INTERCALÉS, OBTENUES APRES UNE PREMIERE ETAPE DE COPRECIPITATION.....	140
D- III- 1- Préparation du matériau.....	140
D- III- 2- Caractérisation.....	142
D- III- 2- 1- Phases au manganèse	142
D- III- 2- 1- 1- Diffraction des rayons X.....	142
D- III- 2- 1- 2- Analyse chimique	144
D- III- 2- 1- 3- Spectroscopie infrarouge	144
D- III- 2- 2- Phases au cobalt	146
D- III- 2- 3- Etude texturale comparative des phases obtenues par les voies état solide/ <i>chimie douce</i> et coprécipitation/ <i>chimie douce</i>	148
D- IV- ETUDE DES MACROMOLÉCULES FORMÉES <i>IN SITU</i> – ARRANGEMENT DANS L’ESPACE INTERFEUILLET	150
D- IV- 1- Extraction des macromolécules et dérivatisation.....	150
D- IV- 2- Caractérisation des macromolécules.....	151
D- IV- 3- Arrangement dans l’espace interfeuilleet	151
D- V- PROPOSITION DE MÉCANISMES DE POLYMÉRISATION <i>IN SITU</i>	155
D- VI- CONCLUSION	160
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	161
BIBLIOGRAPHIE	167
LISTE DES TABLEAUX.....	177
LISTE DES FIGURES	181

PARTIE A-
INTRODUCTION GENERALE ET
GENERALITES

A- I- INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres (par exemple dans MPS_3 , $M = \text{Mn, Zn, Cd}$), soit cationiques (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires ou les sels basiques d'hydroxydes), soit anioniques (par exemple dans la montmorillonite ou les phosphates de type $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ; les espaces interfeuillets peuvent contenir des entités inorganiques ou organiques. Dans ce dernier cas, nous parlons alors de matériaux hybrides organiques-inorganiques (MHOI). Ces MHOI peuvent être obtenus pour les trois types de feuillets décrits ci-dessus, avec par exemple l'intercalation de chromophores dans MnPS_3 [1], d'anions oxalate dans des hydroxydes doubles lamellaires [2], et de polyéthylèneimine dans des phosphates de zirconium α et γ [3]. Récemment, des hydroxyacétates lamellaires $\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn, Co, Ni}$) ont été obtenus par hydrolyse en milieu polyol [4].

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxides) ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [5,6] ou d'échange anionique [7] par exemple. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace interfeuille entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau. Un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets, via la création de liaisons iono-covalentes fortes entre les anions intercalés et les feuillets hydroxylés, créant ainsi des structures lamellaires à piliers. Besse et coll. ont ainsi étudié la possibilité de créer des piliers dans des LDHs contenant des oxoanions ou des anions organiques intercalés [8-12].

L'hydroxyde de nickel substitué par un cation trivalent tel que Fe^{3+} ou Co^{3+} de type α , utilisable comme électrode positive dans les batteries alcalines et étudié depuis une quinzaine d'années dans notre groupe [5,6,13], est en fait un LDH. Les méthodes originales de préparation utilisant des réactions redox et topotactiques mises au point au laboratoire à l'occasion de l'étude de ce matériau [14], ont été adaptées et transposées à la préparation d'autres phases LDHs, toujours à base de feuillets contenant du nickel [15]. De nouveaux LDHs contenant des chaînes métavanadate avaient ainsi été obtenus et caractérisés il y a quelques années [16].

C'est dans cet axe de recherche que se situe la 1^{ère} partie de nos travaux. Nous avons ainsi préparé des LDHs constitués de feuillets à base de nickel et de cobalt, contenant des anions oxométallates (Mo, W) intercalés, et étudié leur structure. En effet, il est connu que les espèces molybdate et tungstate présentent un intérêt certain dans le domaine de la catalyse hétérogène, tout comme les LDHs, plus particulièrement lorsque ceux-ci sont traités thermiquement à certaines températures [17]. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à caractériser l'évolution et la stabilité thermique de nos LDHs intercalés par les anions oxométallates (Mo, W). Le greffage d'oxoanions tels que CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ aux feuillets lors de traitements thermiques modérés a déjà été mis en évidence dans des études antérieures [8-11,16] ; nous avons étudié cette possibilité pour nos matériaux. Nous avons été amenés à nous intéresser en détail au comportement thermique de LDHs contenant des anions carbonate intercalés, concernant lesquels la littérature est très contradictoire, afin d'établir une comparaison avec les LDHs intercalés par des anions oxométallates.

La 2^{ème} partie de ce mémoire est consacrée à la préparation et à l'étude de LDHs hybrides organiques-inorganiques, contenant des anions acrylate intercalés. L'idée était d'utiliser l'espace interfeuillelet comme un nano-réacteur pour la polymérisation *in situ* au sein de l'espace interfeuillelet des monomères acrylate initialement intercalés. Les entités polymériques interlamellaires obtenues ont été récupérées et caractérisées du point de vue de leur morphologie (longueur de chaînes, tacticité...). L'influence du cation substituant dans les couples (Ni, Fe), (Ni, Co) et (Ni, Mn) a également été étudiée, dans le but de comprendre les différents mécanismes mis en jeu lors de l'intercalation des anions et de leur polymérisation.

A- II- GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES

LAMELLAIRES

A- II- 1- STRUCTURE ET APPLICATIONS DES LDHS

Depuis la fin des années soixante, les LDHs font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [18]. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

A- II- 1- 1- Description structurale

Les LDHs s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents. La formule générale d'un LDH est donc : $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_{y/n} [H_2O]_z$.

La structure est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite $(M, L)(OH)_2$ formés d'octaèdres $(M, L)(OH)_6$ à arêtes communes (Fig. 1). La substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $y = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace interfeuillelet, conjointement à des molécules d'eau. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

A- II- 1- 1- 1- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des LDHs.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

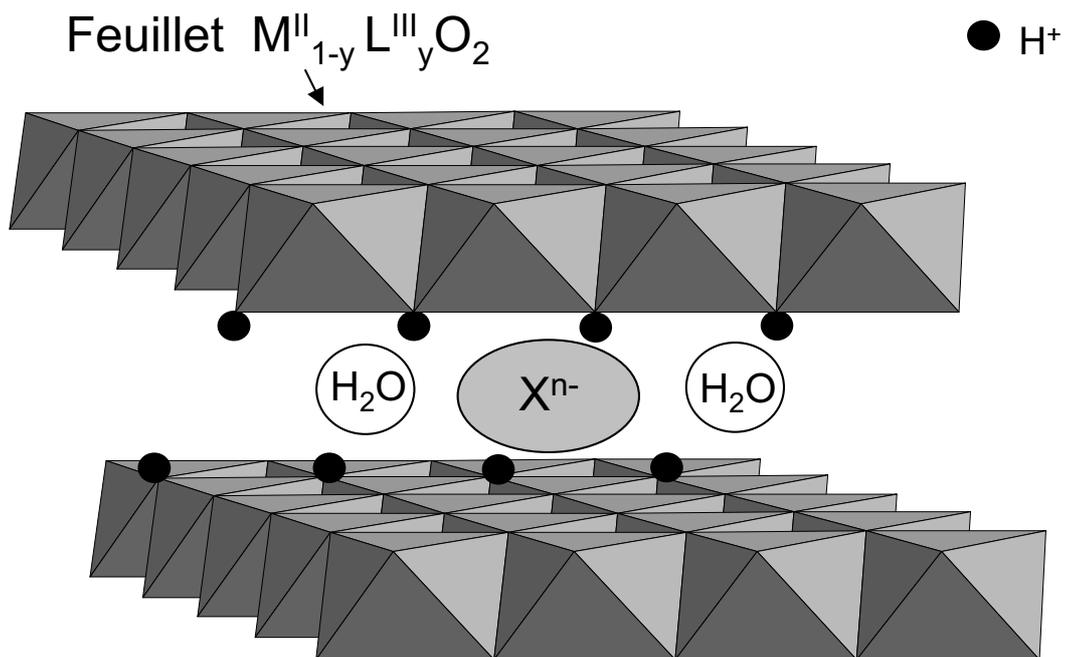


Fig. 1 : Représentation schématique de la structure d'une phase LDH

- métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

A- II- 1- 1- 2- L'espace interfeuillet

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [19,20].

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [17]:

- anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- halocomplexes : $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$...
- cyanocomplexes : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$...
- oxocomplexes : $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)_4C_4H_2O_6]^{4-}$...
- ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- hétéropolyoxometalates : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...
- anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

A- II- 1- 2- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires

A- II- 1- 2- 1- Pourquoi les LDHs sont-ils utilisés en catalyse ?

Les composés utilisés en catalyse sont issus des LDHs calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes [21] :

- basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- non stœchiométrie des phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase LDH de départ. Cette non stœchiométrie est due à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}L^{III}_2O_4$.
- formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.
- effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

A- II- 1- 2- 2- Différentes applications des LDHs

Les LDHs, tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés [18,22] (Fig. 2):

- Catalyse basique (anionique ou cationique) : elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols.
- Catalyse redox : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux LDH intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir de LDHs à base de nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation.
- Supports de catalyseurs : les LDHs sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA.

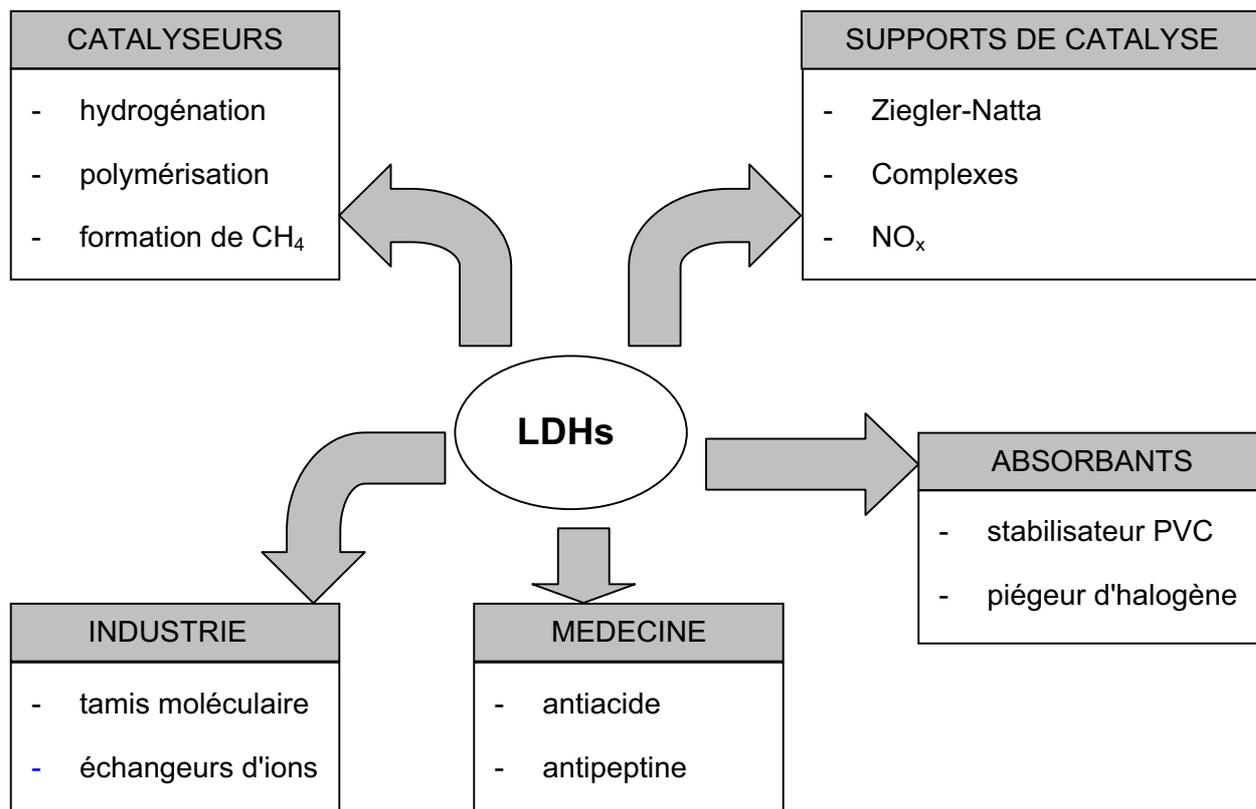


Fig. 2 : Divers domaines d'applications des LDHs [22]

A- II- 2- SYNTHÈSE DES COMPOSES

A- II- 2- 1- Méthodes de synthèse usuelles

Elles sont au nombre de trois, et sont résumées sur la Fig. 3 [23]. Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

A- II- 2- 1- 1- Coprécipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un LDH. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [24].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains LDHs ne peuvent être obtenus par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [25]. La préparation se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique.

A- II- 2- 1- 2- Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des LDHs. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un LDH précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement [26].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure

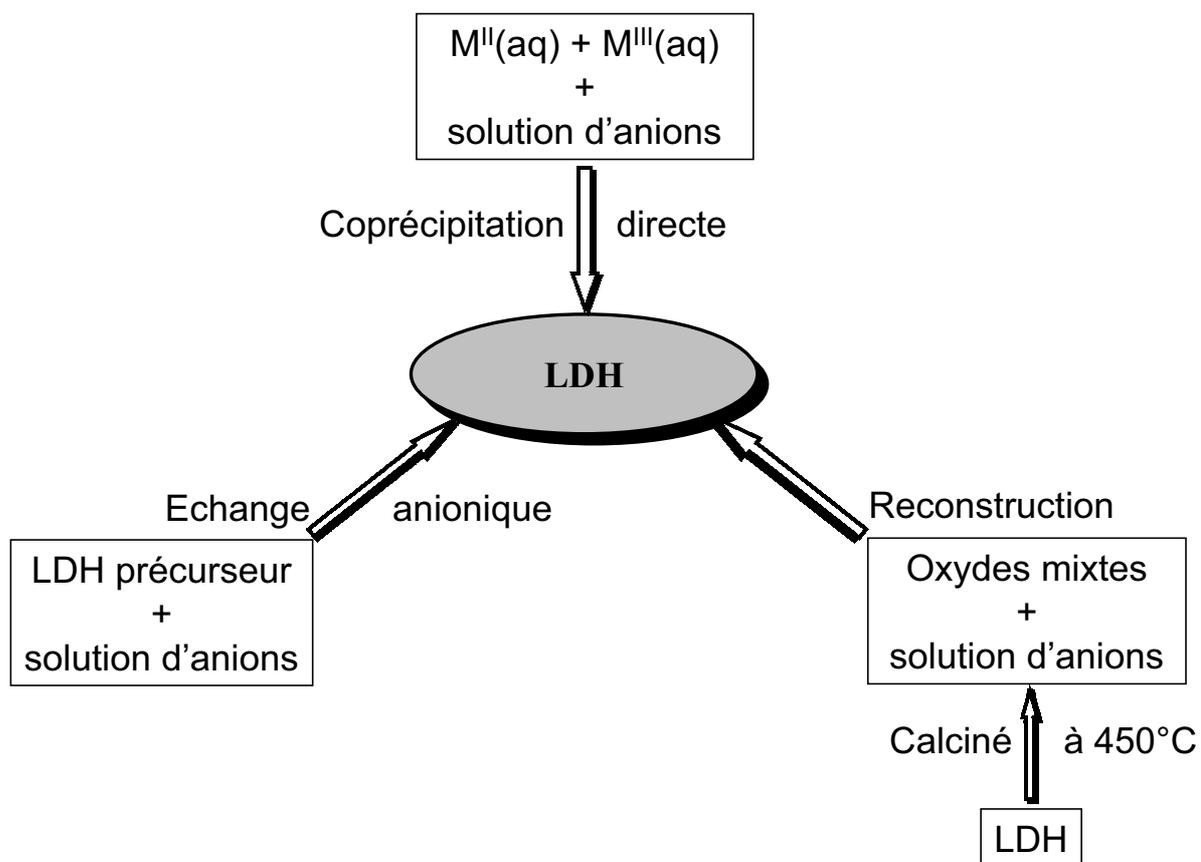
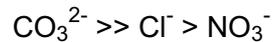


Fig. 3 : Méthodes usuelles de synthèse des LDHs (d'après Carlino [23])

intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [26]. Cette affinité diminue en effet dans la série :



A- II- 2- 1- 3- Reconstruction

Les LDHs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des LDHs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des LDHs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinent pour former une nouvelle phase LDH. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase MgAl-CO_3 , Carlino [23] préconise une calcination lente de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

A- II- 2- 2- Méthode faisant appel à des réactions de "*chimie douce*"

Cette méthode, mise au point au laboratoire il y a quelques années [14,16,27,28], permet, à la différence des autres méthodes usuelles, de découpler la construction des feuillets de l'intercalation anionique proprement dite, et de moduler ainsi plus ou moins aisément la quantité d'anions insérés, via le contrôle du taux de cation trivalent lors de l'élaboration de feuillet. Ainsi que le schématise la Fig. 4, la première étape consiste à préparer l'oxyde lamellaire $\text{NaM}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ par synthèse classique de chimie du solide à haute température. Dans une deuxième étape, les LDHs désirés sont obtenus à partir de ces précurseurs par des réactions de « *chimie douce* » (hydrolyse oxydante suivie d'une réduction). En supposant que le choix des éléments M et L soit approprié, lors de la réduction, M est réduit à l'état divalent alors que L reste dans un degré d'oxydation supérieur à deux. La quantité d'anions intercalés est ainsi directement liée au degré d'oxydation et à la concentration de l'élément L. Ainsi, un plus large domaine de composition peut être obtenu par *chimie douce*, presque indépendamment de la stabilité du produit final. Des travaux antérieurs ont montré que les LDHs mixtes de nickel et de cobalt ou de fer peuvent être synthétisés par de telles réactions de *chimie douce* respectivement à partir des matériaux $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.2 \leq y \leq 0.5$) [14] ou $\text{NaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($0.2 \leq y \leq 0.7$) [28]. Ils sont alors

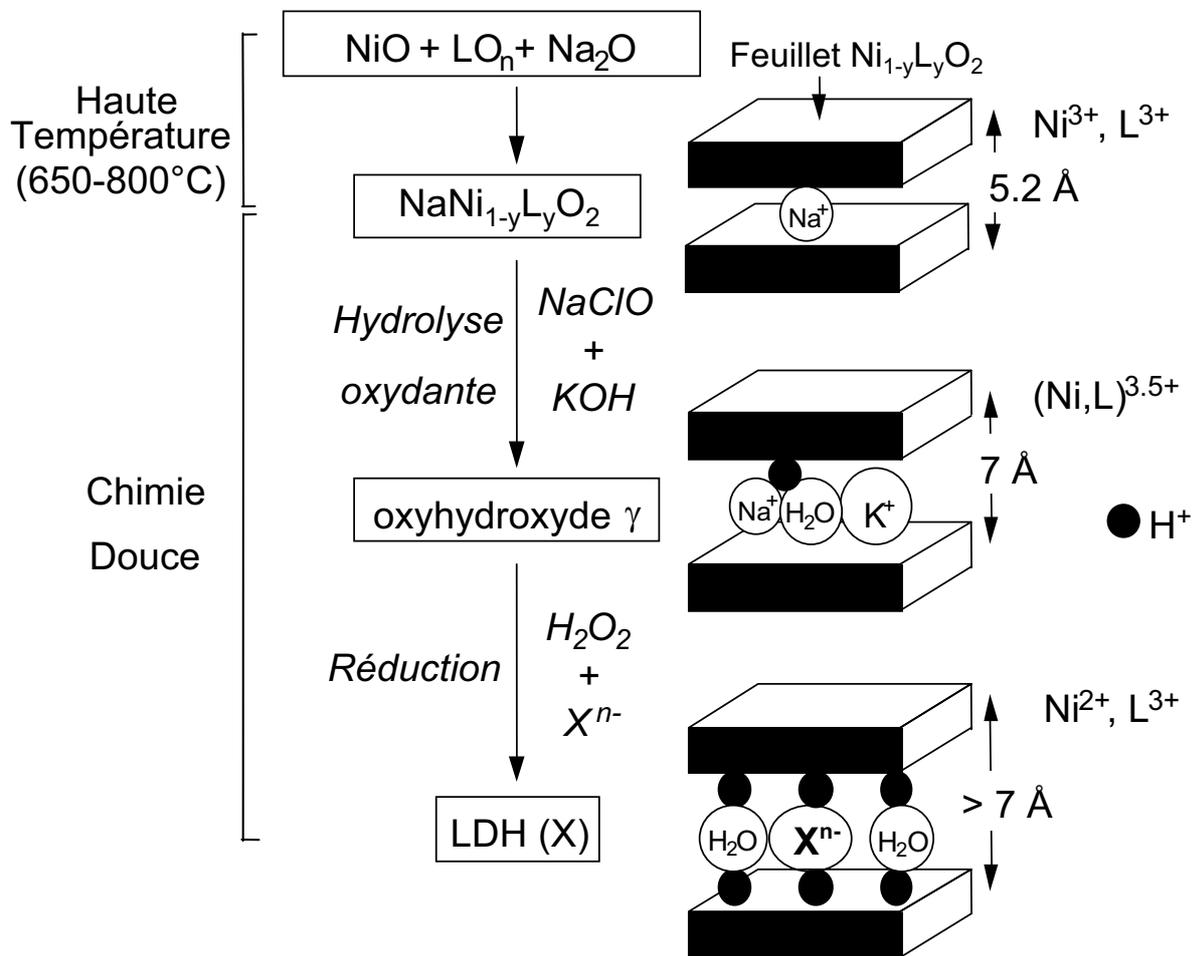


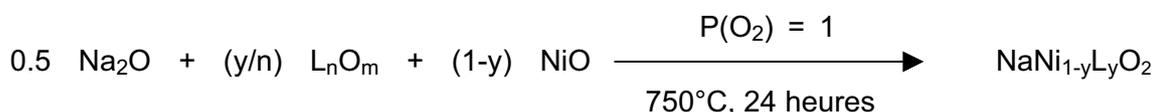
Fig. 4 : Elaboration des LDHs par une méthode utilisant plusieurs réactions de chimie douce

utilisables comme matériaux d'électrode positive dans les batteries nickel-cadmium, nickel-hydrogène ou nickel-hydrure métallique. Néanmoins, cette méthode connaît également des limitations, car elle exige : (i) l'existence de cations 3d présentant plusieurs états d'oxydation, (ii) l'existence de l'oxyde lamellaire de départ.

A- II- 2- 2- 1- Synthèse de $\text{NaNi}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$

Les oxydes lamellaires de type $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ou $\text{NaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ sont hygroscopiques et doivent donc être synthétisés en boîte sèche. Tous ces oxydes sont de couleur noire.

Les nickelates de sodium substitués au cobalt ou au fer sont préparés par synthèse directe à partir des oxydes selon la réaction :



Un excès de Na_2O (19% massique) est ajouté dans le mélange initial afin d'éviter un éventuel déficit en sodium dans le produit final, en raison de la grande volatilité de cet oxyde.

Le mélange de tous les oxydes est finement broyé dans la boîte sèche, puis tassé dans une nacelle en alumine que l'on porte ensuite à 750°C pendant 24 heures avec une montée de 1°C par minute, sous circulation d'oxygène.

On observe que pour $y \geq 20\%$ on a disparition de l'effet coopératif Jahn-Teller des ions Ni^{3+} responsables d'une distorsion monoclinique du matériau, comme cela avait été montré auparavant [29]. Ainsi, pour $y \geq 0.2$, l'oxyde lamellaire cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace : $R\bar{3}m$), avec une structure de type $\text{O}3^1$ [30]. La distance interfeuille est de l'ordre de 5.2 \AA pour ces matériaux.

A- II- 2- 2- 2- Préparation des phases oxyhydroxydes γ

L'oxyde $\text{NaNi}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ est mis en suspension dans une solution oxydante de KOH (5M) et NaClO (0.8M), dans les proportions suivantes :

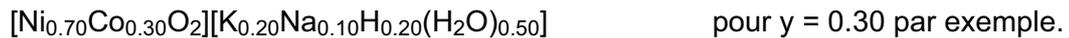
1g de $\text{NaNi}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ pour 80 mL KOH 5N + 20 mL NaClO

¹ Dans un empilement de type $\text{O}3$ (AB CA BC), le site interfeuille est un octaèdre qui partage deux fois trois arêtes avec les octaèdres des feuillets voisins.

Les quantités de solution oxydante utilisées sont sensiblement égales à 10 fois la quantité nécessaire pour amener le degré d'oxydation de la phase de départ de +3 à +3,5.

La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 1 jour à température ambiante. Le matériau est ensuite filtré, lavé et séché à l'étuve à 40°C.

Toutes les phases obtenues sont de couleur noire, caractéristique des ions nickel dans un degré d'oxydation supérieur ou égal à +3. Des études précédentes réalisées sur ces matériaux ont mis en évidence une formule du type [27 ,31] :



Le degré d'oxydation des ions métalliques dans le feuillet est voisin de +3,5, ce qui est caractéristique de tous les oxyhydroxydes de nickel substitués au cobalt ou au fer. Il semble que le degré d'oxydation soit imposé par la structure des matériaux et non par le taux de substitution en élément cobalt ou fer [32].

Les oxyhydroxydes de nickel substitués au cobalt ou au fer cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace : $R3m$), avec une structure de type $P3^2$. A l'issue de cette étape d'hydrolyse oxydante, l'oxyhydroxyde obtenu contient donc de l'eau et des ions potassium et sodium interlamellaires, qui conduisent à un pré-écartement des feuillets, préliminaire à l'insertion d'anions organiques ou inorganiques plus volumineux. De ce fait, la distance interfeuillet passe de 5.2 Å dans l'oxyde de départ à environ 7 Å dans les phases oxyhydroxydes.

A- II- 2- 2- 3- Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Le but de cette étape est de réduire les ions nickel à l'état divalent tout en maintenant le degré d'oxydation du cobalt et du fer à +3. Cet excès de charge dans le feuillet est ensuite contrebalancé par l'insertion d'anions dans l'espace interlamellaire du matériau. Pour ce faire, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est requise. En effet, dans ce cas précis, H_2O_2 est un réducteur, qui réduit les ions nickel de l'état d'oxydation +3 et +4 à +2, alors que les ions fer sont réduits de l'état d'oxydation +4 à +3, et que les ions cobalt restent à l'état d'oxydation +3.

² Dans un empilement de type $P3$ (AB BC CA), l'espace interfeuillet est constitué de sites prismatiques, partageant une face avec l'octaèdre d'un feuillet et une arête avec chacun des trois octaèdres de l'autre feuillet.

Les méthodes de préparation particulières des LDHs contenant des intercalats oxométallates (Mo, W) et acrylate seront développées ultérieurement.

A- II- 3- METHODES USUELLES DE CARACTERISATION DES LDHS

Dans le cas des composés LDHs, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées (Fig. 5). Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [33].

A- II- 3- 1- Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet. Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation des diagrammes.

Dans cette étude, les diffractogrammes X des phases LDHs contenant des anions oxométallates (Mo, W) intercalés ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre INEL équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur avant et d'un détecteur courbe CPS 120. Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition d'une nuit. Les diffractogrammes X des phases LDHs contenant des anions carbonate ou acrylate intercalés ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 (raie $K\alpha$ du cuivre) avec un monochromateur arrière en graphite. Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition de 15 s par pas de 0.04° (2θ).

Les mesures *in situ* ont été réalisées dans la gamme de température 30-300°C à l'aide du diffractomètre INEL décrit précédemment, équipé d'une chambre haute température Furcap. Les diagrammes ont été enregistrés pendant 1 heure après une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et 10 min de stabilisation en température.

A- II- 3- 2- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

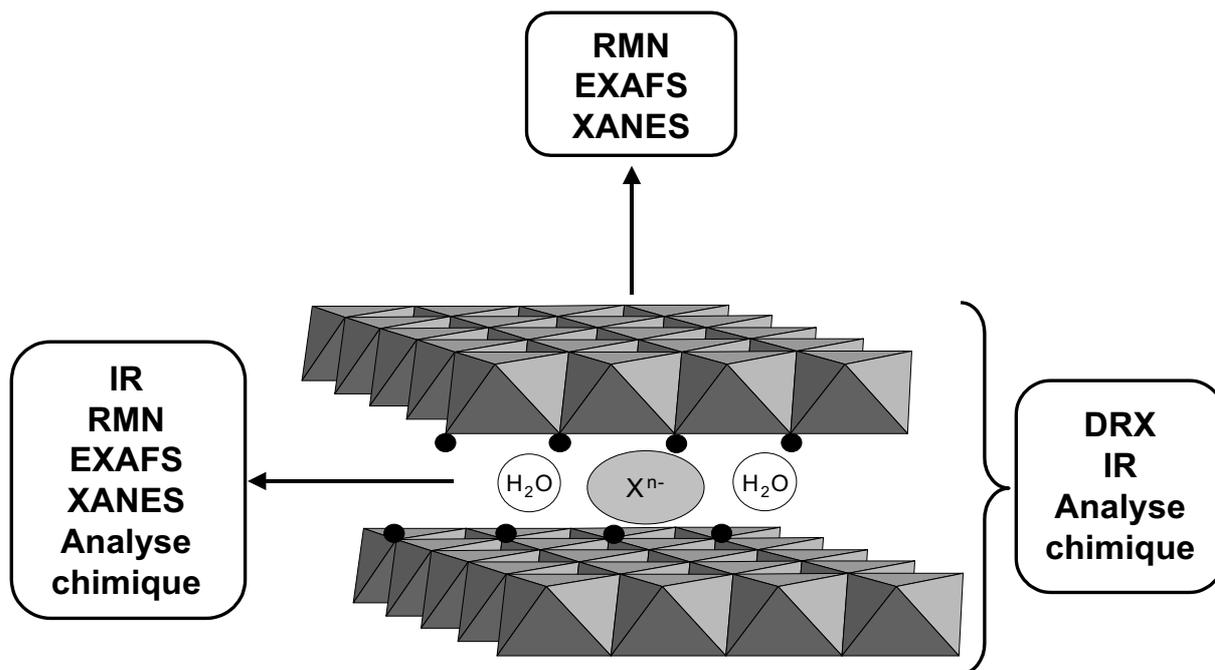


Fig. 5 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des LDHs

Les clichés de MEB présentés dans ce travail ont été réalisés par C. Denage à l'aide d'un microscope à émission de champ Hitachi S4500. Une couche de 2 nm d'épaisseur de platine et de palladium a préalablement été déposée cathodiquement sur les échantillons.

A- II- 3- 3- Spectroscopie infrarouge

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} .

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ sur un appareil PERKIN ELMER SPECTRUM ONE équipé d'une sphère de réflexion diffuse. Les matériaux sont dispersés dans de la poudre de bromure de potassium (KBr) séchée à l'étuve, puis sont analysés.

A- II- 3- 4- Analyse chimique élémentaire

Elle est effectuée par spectrométrie d'émission ICP et par microanalyse organique élémentaire pour le carbone et l'hydrogène au Service Central d'Analyses de Vernaison (CNRS). L'analyse chimique nous permet de proposer une formulation du matériau et de confirmer le taux d'anions intercalés.

A- II- 3- 5- Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

De plus, l'ATG peut être couplée à un spectromètre de masse, afin d'avoir des renseignements sur les produits issus de la décomposition thermique du matériau. Pour la spectrométrie de masse, cela consiste à amener un capillaire à proximité de l'échantillon, ce

dernier étant dans le four de l'ATG. En même temps que s'effectue la décomposition chimique du matériau, les gaz sont introduits dans le spectromètre, ionisés, fractionnés et séparés au moyen de combinaisons variées de champs électriques et magnétiques en fonction de leur rapport masse/charge (par exemple H_2O , OH , H_2 , CO_2 ...).

L'étude couplée ATG / spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de destruction des LDHs et donc de connaître l'évolution thermique des matériaux, en vue d'une utilisation en catalyse par exemple. Elle permet également d'avoir une approche de la stabilité des feuillets.

A- II- 3- 6- Spectroscopie d'absorption X : XANES-EXAFS

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons des niveaux de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Lorsque l'énergie du rayonnement incident atteint une valeur E_0 dite énergie de seuil, le coefficient d'absorption augmente brutalement. On atteint alors le seuil d'absorption.

Au voisinage immédiat du seuil, on observe la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui provient des transitions entre orbitales au sein de l'atome absorbeur. Elle reflète la symétrie du site et l'état électronique de l'élément excité qui nous renseignent sur les liaisons chimiques dans lesquelles est impliqué cet atome [34].

Au-delà de cette région, le photoélectron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique. On a alors des oscillations provenant du fait que l'onde associée aux électrons éjectés de l'atome absorbeur est « rétrodiffusée » par les atomes voisins. Ces oscillations sont dites EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dans la courbe d'absorption.

Cette technique fournit donc des informations sur les distances interatomiques, l'identification chimique, la coordination et également le désordre thermique. On a donc des informations sur l'environnement local, tant sur les atomes constituant les feuillets que sur l'atome central de l'anion intercalé. Cette technique nous permet ainsi de confirmer ou d'infirmer différentes hypothèses concernant la structure et la géométrie des entités insérées dans l'espace interlamellaire. Elle est fréquemment utilisée par les auteurs pour caractériser les anions insérés, leur disposition dans l'espace interfeuillelet, leur interaction avec les feuillets minéraux... [8,9,35,36]

A- II- 3- 7- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans la littérature, cette technique est décrite comme permettant de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillets. Elle peut être également utilisée pour caractériser l'espèce intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN du ^{13}C [33]. De manière générale, peu de modifications du spectre de RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé. Toutefois, cette technique s'est avérée excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation / greffage mis en jeu lors de l'obtention des LDHs ou lors de traitements thermiques [37].

PARTIE B-
LES HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES CONTENANT DES
ENTITES OXOMETALLATES
(Mo, W) INTERCALEES

B- I- ETUDE DE NOUVEAUX LDHs CONTENANT DES ESPECES OXOMETALLATES (Mo, W) INTERCALEES

Le principal objectif de ce travail concerne l'insertion d'entités anioniques volumineuses dans l'espace interfeuillelet des LDHs, afin de créer de larges cavités susceptibles d'être utilisées en catalyse. Les espèces molybdate et tungstate, qui présentent un intérêt certain dans le domaine des applications catalytiques, semblent être d'excellents candidats pour être intercalées dans les LDHs, comme l'ont rapporté Sels et al. [38,39], Gardner et al. [40], et Tatsumi et al. [41], pour les anions WO_4^{2-} , $W_7O_{24}^{6-}$ et $W_{12}O_{40}^{10-}$, ainsi que plusieurs auteurs pour l'anion $Mo_7O_{24}^{6-}$ [42-44]. Les LDHs contenant de telles entités intercalées sont préparés par des réactions d'échange anionique à partir de LDHs dont les feuillettes sont constitués de magnésium et d'aluminium ou bien de zinc et d'aluminium, et présentant des anions téréphtalate interlamellaires. L'échange des anions téréphtalate est effectué dans une solution aqueuse contenant les anions tungstate ou molybdate, à un pH de l'ordre de 4-5.

Ce travail concerne l'intercalation d'anions molybdate et tungstate dans des matériaux constitués de feuillettes $Ni_{1-y}Co_y(OH)_2$ ($y = 0.10$ à 0.40). Une étude poussée de la structure des espèces interlamellaires sera menée pour les matériaux présentant un taux $y = 0.30$.

B- I- 1- DESCRIPTION DE LA PREPARATION DES LDHs

B- I- 1- 1- Préparation des LDHs par réduction directe

La méthode de préparation des LDHs par la voie « *chimie douce* » a été présentée dans la partie A. Nous ne présentons donc ici que l'étape de réduction qui conduit à l'obtention des LDHs contenant des anions molybdate ou tungstate intercalés.

B- I- 1- 1- 1- Préparation des LDHs par réduction de la phase oxyhydroxyde γ en présence de Na_2WO_4

La réduction de la phase oxyhydroxyde γ est effectuée avec H_2O_2 , qui permet la réduction sélective du nickel à l'état divalent et du cobalt à l'état trivalent [45]. Le rôle de Na_2WO_4 est de fournir au milieu réactionnel les entités tungstate à intercaler afin de compenser l'excès de charge positive du feuillet.

1 g de phase oxyhydroxyde γ est dispersé dans 500 mL d'eau distillée contenant 4 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. La réduction est effectuée en ajoutant goutte à goutte 50 mL de H_2O_2 (5M).

Etant donné que la solution possède un pH basique ($\text{pH} \approx 10$), des espèces peroxotungstate $[\text{W}(\text{O}_2)_4]^{2-}$, très instables, se forment dans le milieu réactionnel. Afin d'obtenir des espèces anioniques stables contenant du tungstène, il est nécessaire de diminuer le pH. L'acide acétique, CH_3COOH , a été choisi comme agent acidifiant ($\text{pH} \approx 5$), parce que son insertion parasite dans le LDH final s'est avérée être négligeable. En effet, des expériences préliminaires ont montré que l'utilisation d' HCl , par exemple, conduisait à une intercalation non désirée d'ions Cl^- . Après 24 heures d'agitation, le matériau obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à 40°C . Les phases LDHs obtenues en présence de Na_2WO_4 sont notées $\text{LDH}_y(\text{W})$, y étant le taux de cobalt dans le feuillet.

D'une manière générale, lorsque l'étape de réduction est effectuée à l'air, les anions carbonate sont présents dans le milieu réactionnel et ont tendance à s'intercaler préférentiellement dans l'espace interfeuillet des LDHs, aux dépens des autres espèces présentes en solution, telles que SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , CH_3COO^- [14,26]. Dans ce travail, l'étape de réduction a été effectuée à l'air, mais aucune insertion parasite d'anions carbonate n'a été néanmoins observée. Ce comportement, surprenant au premier abord, sera commenté dans un paragraphe ultérieur.

B- I- 1- 1- 2- Préparation des LDHs par réduction de la phase oxyhydroxyde γ en présence de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

Dans ce cas, la réduction doit absolument être réalisée à l'abri de l'air (dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d'argon), afin de s'affranchir de tout risque d'intercalation parasite d'anions carbonate. 3 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 100 mL d'eau bidistillée, et 1 g de phase oxyhydroxyde γ est ensuite dispersé dans la solution. Puis 20 mL de H_2O_2 (5M) sont ajoutés goutte à goutte. Contrairement aux phases contenant des anions tungstate intercalés, aucune acidification du milieu réactionnel n'est nécessaire dans ce cas-là, car les espèces peroxomolybdate sont stables en solution. Après 24 heures d'agitation, le matériau obtenu est filtré, lavé et séché à 40°C sous argon. Les phases LDHs obtenues sont notées $\text{LDH}_y(\text{Mo})$.

B- I- 1- 2- Préparation des LDHs par échange anionique à partir d'un LDH contenant des ions carbonate intercalés

B- I- 1- 2- 1- Préparation de LDH_{0.30}(CO₃)

4 g de Na₂CO₃ sont dissous dans 100 mL d'eau distillée, et 1 g de phase oxyhydroxyde γ est ensuite dispersé dans la solution. Puis 20 mL de H₂O₂ (5M) sont ajoutés goutte à goutte. Le matériau est maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures, filtré, lavé et séché à l'air. Ce matériau est utilisé comme précurseur pour les réactions d'échange anionique.

B- I- 1- 2- 2- Préparation de LDH_{0.30}(W)

1 g de LDH_{0.30}(CO₃) est mis en suspension dans 250 mL d'eau distillée. 4 g de Na₂WO₄·2H₂O sont dissous dans la solution, et le pH est ramené à une valeur de 5 par ajout d'acide acétique. 50 mL de H₂O₂ (5M) sont ensuite ajoutés, afin de former les mêmes entités peroxotungstate que celles obtenues pour le matériau préparé par réduction directe de la phase γ -oxyhydroxyde. Le matériau est maintenu sous agitation pendant 24 heures, filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air.

B- I- 1- 2- 3- Préparation de LDH_{0.30}(Mo)

1 g de LDH_{0.30}(CO₃) est mis en suspension dans 100 mL d'eau bidistillée. 3 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·2H₂O sont dissous dans la solution, et 20 mL de H₂O₂ (5M) sont ensuite ajoutés. Le matériau est maintenu sous agitation pendant 48 heures, filtré, lavé à l'eau bidistillée et séché sous argon.

B- I- 2- CARACTERISATION STRUCTURALE ET CHIMIQUE DES LDHs

Les phases LDH_y(Mo) et LDH_y(W) sont caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge (IR), analyse chimique et EXAFS, afin de déterminer la structure et l'arrangement de l'espèce intercalée.

B-1-2-1- Diffraction des rayons X sur les matériaux obtenus par réduction directe

Les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ et oxyhydroxyde γ ont été présentées auparavant. Nous ne nous intéressons dans ce paragraphe qu'aux phases réduites.

Les diffractogrammes X des phases $\text{LDH}_y(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_y(\text{W})$ sont présentés aux Fig. 6 et Fig. 7. Le diffractogramme X de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$ est également présenté à la Fig. 6 pour comparaison. Cette dernière cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace : $R3m$), avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuillets, comme dans le cas des phases oxyhydroxydes γ . L'indexation du diagramme des rayons X peut être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille, comme cela est reporté à la Fig. 6. La distance interréticulaire de la raie (003) correspond à la distance interfeuillelet, alors que la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillelet.

D'une manière générale, les diffractogrammes X des phases $\text{LDH}_y(\text{Mo})$ semblent mieux résolus que ceux des phases $\text{LDH}_y(\text{W})$, ceci suggérant un meilleur état de cristallinité des phases $\text{LDH}_y(\text{Mo})$. Les séries de raies (10 ℓ) et (11 ℓ) observées pour $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$ sont remplacées pour les phases $\text{LDH}_y(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_y(\text{W})$ par deux larges bandes asymétriques dans les régions 30-45° et 60-65° ($2\theta_{\text{Cu}}$). Ces larges bandes sont caractéristiques d'un certain désordre dans la périodicité des plans. Un tel phénomène peut être dû à des distorsions locales dans les feuillets, comme cela a déjà été démontré dans des LDHs contenant des ions vanadate intercalés [16] et des ions acrylate intercalés [46], ou bien à un effet turbostratique, c'est-à-dire à une rotation aléatoire des feuillets les uns par rapport aux autres le long de l'axe c. La turbostraticité est induite par une grande distance interfeuillelet, qui affaiblit les interactions entre les espèces interfeuillets et le réseau-hôte. Par conséquent, aucune indexation de nos diffractogrammes X n'est possible. Cependant, par analogie avec le diffractogramme X de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$, la distance correspondant à la première raie de diffraction peut être considérée comme caractéristique de la distance interfeuillelet, alors que la raie de diffraction vers 60° est caractéristique de la demi-distance métal-métal dans le feuillelet.

L'absence de raie à 7.7 Å, qui serait la signature d'une phase parasite $\text{LDH}_y(\text{CO}_3)$, doit être soulignée. Ce phénomène est surprenant dans le cas des phases $\text{LDH}_y(\text{W})$, étant donné que la préparation des matériaux est effectuée à l'air, ce qui conduit habituellement à l'intercalation préférentielle d'anions carbonate [26]. Ce résultat obtenu pour les phases $\text{LDH}_y(\text{W})$ doit être attribué au pH acide du milieu réactionnel (pH = 5), qui n'est

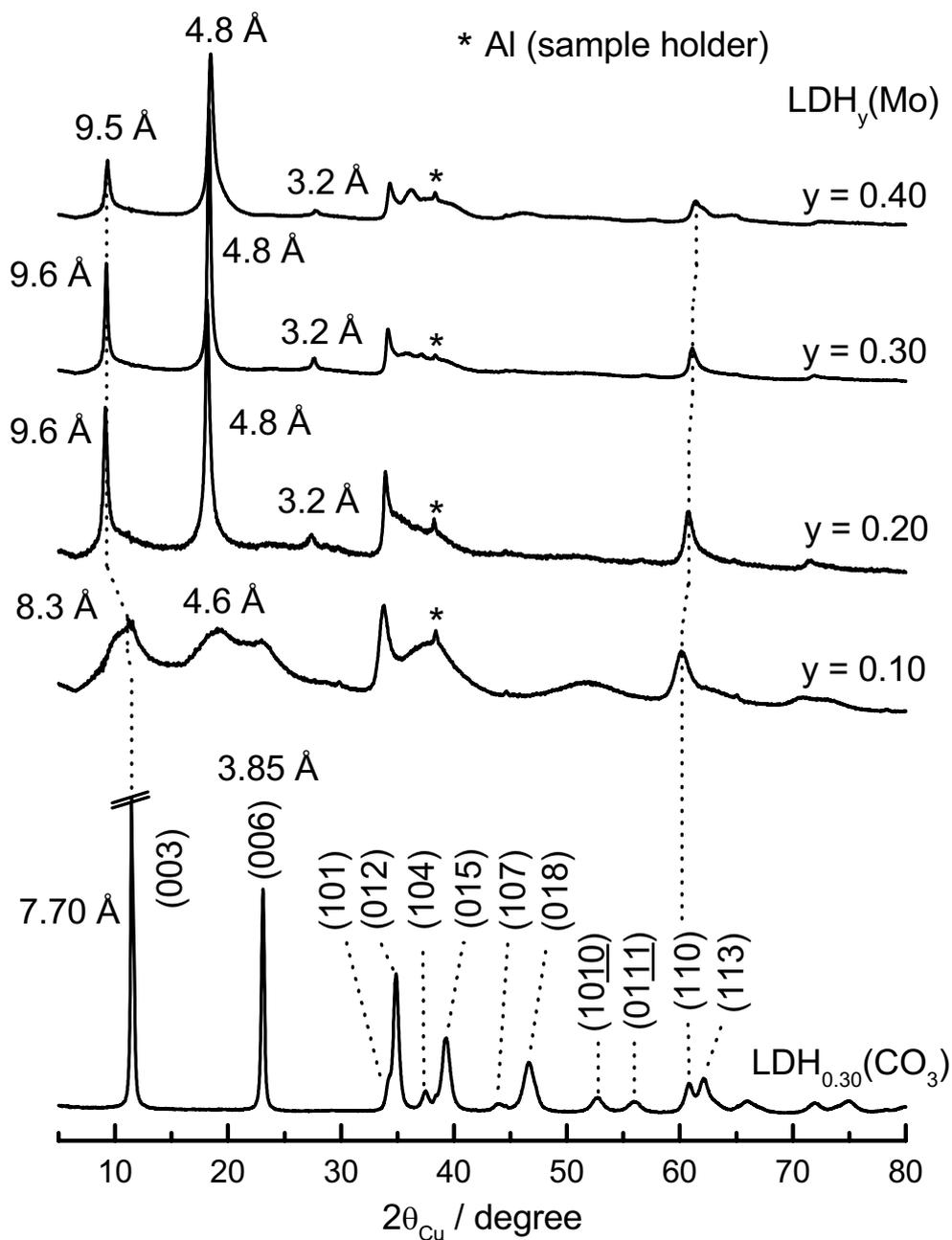


Fig. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $LDH_y(Mo)$ ($y = 0.10$ à 0.40). Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $LDH_{0.30}(CO_3)$ est donné pour comparaison. Les pics de l'aluminium sont dus au porte-échantillon.

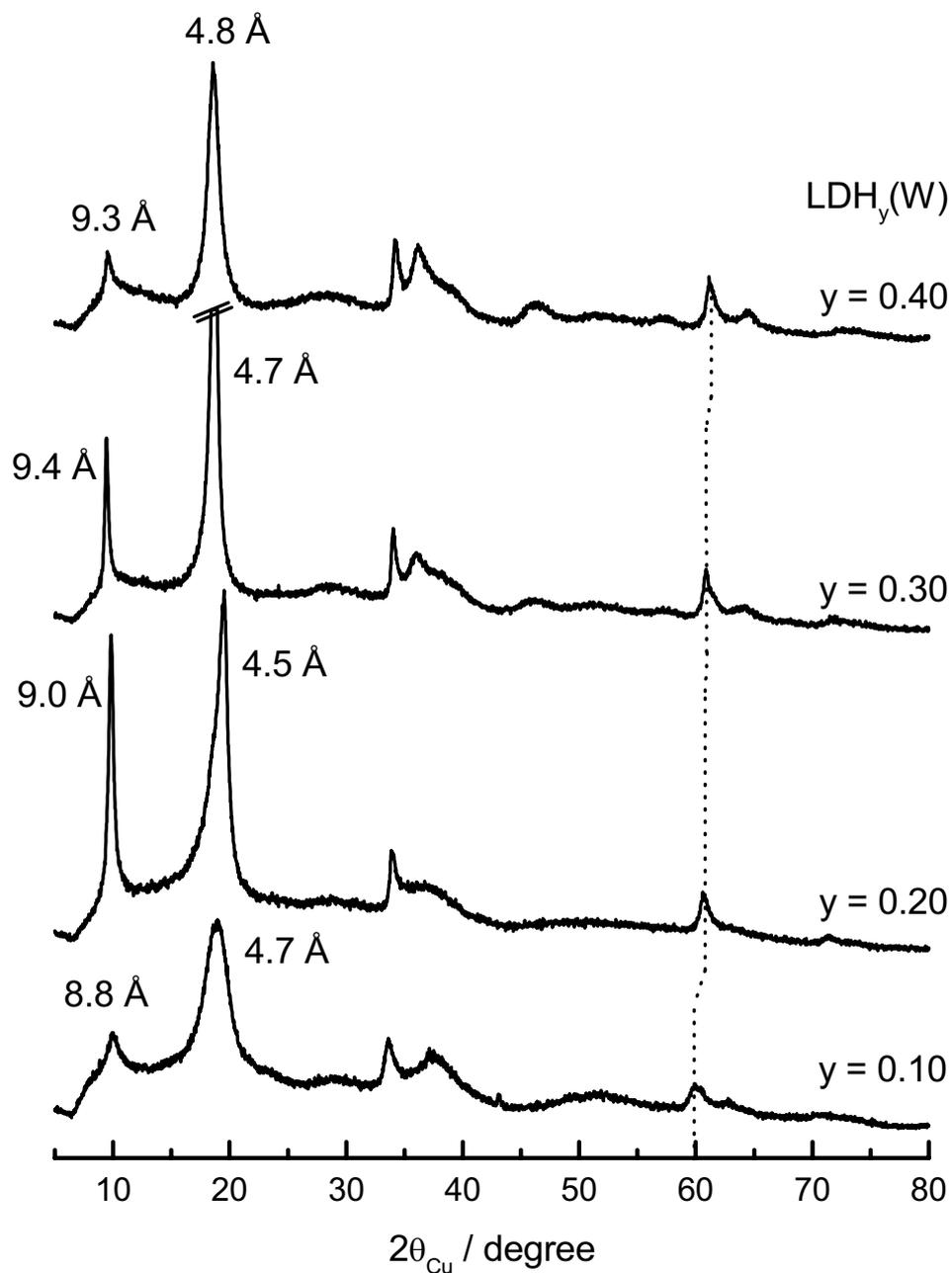


Fig. 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases LDH_y(W) (y = 0.10 à 0.40).

pas favorable à la présence d'anions carbonate, et au fait que les anions carbonate pourraient être piégés dans la solution. En effet, il est vraisemblable que les anions peroxotungstate s'associent aux anions carbonate afin de former l'espèce $[W_4O_8(O_2)_6(CO_3)]^{6-}$, qui a été rapportée par Stomberg [47]. Les anions carbonate sont ainsi piégés dans de telles entités, et ces dernières ne peuvent être intercalées du fait de leur taille trop importante.

Sur les diffractogrammes X des matériaux $LDH_y(Mo)$ et $LDH_y(W)$ ($y = 0.20$ et 0.30), et sur le diffractogramme X de $LDH_{0.40}(Mo)$, ainsi que sur celui de $LDH_{0.30}(CO_3)$, les distances interréticulaires relatives aux deux premières raies sont doubles l'une de l'autre, ce qui signifie que les feuillet de nickel sont régulièrement espacés le long de l'axe c, avec une distance interfeuillelet fixe (variant de 9.0 à 9.6 Å selon les matériaux). Il est à noter que les distances rapportées dans la littérature pour des LDHs contenant des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$ ou $W_7O_{24}^{6-}$ intercalés (12-12.5 Å) sont significativement plus grandes que celles trouvées dans cette étude, suggérant que la nature et/ou l'arrangement des entités oxométallates insérées sont différents [40,42-44]. Dans le cas de $LDH_{0.10}(Mo)$, $LDH_{0.10}(W)$ et $LDH_{0.40}(W)$, les distances interplanaires relatives aux premières raies ne sont pas doubles l'une de l'autre, ce qui est caractéristique d'un phénomène d'interstratification. Ce comportement, déjà observé pour des hydroxydes de nickel substitués au manganèse [48,49], correspond à un empilement statistique le long de l'axe c, de différents motifs, impliquant des occupations irrégulières et non périodiques de l'espace interfeuillelet. Pour $y = 0.10$, le faible taux d'espèces intercalées doit les amener à ségréguer dans certains domaines, caractérisés par une distance interfeuillelet proche de 9.0-9.6 Å, alors que les autres domaines interlamellaires sont « vides », avec une distance interfeuillelet proche de 4.6 Å (comme dans $\beta(II)-Ni(OH)_2$). Pour $y = 0.40$, l'intercalation de toutes les entités tungstate requises pour la compensation des charges est impossible pour des raisons stériques, ce qui conduit à la cointercalation d'espèces plus petites, telles que les ions OH^- . Ces deux espèces différentes ont tendance à ségréguer en divers domaines, ceci se traduisant par le phénomène d'interstratification. Ce comportement a été rapporté précédemment dans le cas de LDHs contenant des anions carbonate intercalés [50]. De plus, ceci est confirmé par les analyses chimiques qui montrent que le rapport molaire $W / (Ni + Co)$ est limité à 0.36, et ce, quelle que soit la valeur de y , alors que le rapport $H / (Ni + Co)$ augmente avec y .

De plus, comparés au diffractogramme X de la phase $LDH_{0.30}(CO_3)$, les diffractogrammes X des phases $LDH_y(Mo)$ et $LDH_y(W)$ présentent une inversion des intensités des deux premières raies de diffraction. Ce comportement sera commenté par ailleurs, et corrélé à la structure et la position des espèces intercalées.

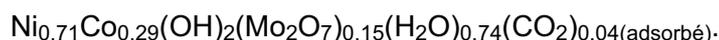
B- I- 2- 2- Analyse chimique

Afin d'identifier les espèces molybdate ou tungstate intercalées, des analyses chimiques ont été effectuées. Les matériaux LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) ont été étudiés, car ils ne présentent pas de structure interstratifiée.

Les rapports A / (Ni + Co) (où A désigne un élément donné), calculés sur la base des pourcentages en masse, sont reportés dans le Tableau I pour les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W). Les valeurs des rapports molaires Mo / (Ni + Co) et W / (Ni + Co) (respectivement 0.30 et 0.26) confirment l'insertion effective des espèces molybdate et tungstate dans les LDHs, comme la diffraction des rayons X l'a suggérée auparavant.

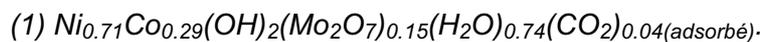
B- I- 2- 2- 1- LDH_{0.30}(Mo)

Nous rappelons que, dans cette famille de matériaux, les ions nickel sont à l'état divalent, alors que les ions cobalt sont à l'état trivalent [31]. Sur la base des rapports Mo / (Ni + Co), Ni / (Ni + Co) et Co / (Ni + Co), le respect de l'électroneutralité dans le matériau requiert que 0.29 charges négatives doivent être amenées par les anions oxomolybdate, ce qui correspond approximativement à une charge négative par atome de molybdène. Ceci suggère la présence d'entités Mo₂O₇²⁻, qui ont déjà été mises en évidence dans MgMo₂O₇ [51]. Cette entité est constituée de deux tétraèdres MoO₄ qui partagent un sommet, sur le modèle de l'anion Cr₂O₇²⁻. Les hypothèses faites sur les entités MoO₄²⁻, Mo₃O₁₀²⁻ or Mo₃O₉ doivent être abandonnées pour des considérations de charge. Le très faible taux de carbone relevé est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, qui n'avaient révélé aucune trace de phase LDH_{0.30}(CO₃) additionnelle, qui aurait été caractérisée par un pic de diffraction à 7.7 Å. L'étude infrarouge, présentée au paragraphe suivant, révèle une très faible bande de vibration ν₃(CO₃), indiquant la présence de quelques anions carbonate. L'élément C sera par conséquent considéré par la suite comme présent dans des espèces « carbonate » adsorbées, qui ne seront pas prises en considération pour la compensation de charge, d'autant plus qu'elles doivent être protonées ou physisorbées sous forme de CO₂. La formule chimique peut alors s'écrire :



Les pourcentages des divers éléments, calculés d'après la formule ci-dessus, sont en bon accord avec les pourcentages expérimentaux, comme cela est montré dans le Tableau I.

Tableau I : Valeurs expérimentales et calculées des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W). Les valeurs calculées correspondent à la formule hypothétique, déduite des résultats expérimentaux :



LDH _{0.30} (Mo)	A	Ni	Co	Mo	C	H
	Weight %	26.03	10.93	18.10	0.32	2.18
	A / (Ni+Co) molar	0.71	0.29	0.30	0.04	3.47
	Calculated weight % (1)	27.04	11.09	18.68	0.31	2.27
LDH _{0.30} (W)	A	Ni	Co	W	C	H
	Weight %	23.90	9.02	26.75	0.66	2.00
	A / (Ni+Co) molar	0.72	0.28	0.26	0.10	3.57
	Calculated weight % (2)	24.72	9.65	27.97	0.70	2.10

B- I- 2- 2- 2- LDH_{0.30}(W)

Sur la base des rapports molaires rassemblés dans le Tableau I, il ressort que 0.28 charges négatives, nécessaires pour avoir l'électroneutralité, sont apportées par les ions tungstate, ce qui correspond approximativement à une charge négative par atome de tungstène et nous amène à proposer l'entité $W_2O_7^{2-}$, similaire à $Mo_2O_7^{2-}$. La valeur du rapport molaire C / (Ni + Co) (0.10) est notable. L'absence de la bande de vibration $\nu_3(CO_3)$ sur le spectre IR de la phase LDH_{0.30}(W), présenté à la Fig. 9 et discuté dans la partie suivante, suggère que l'élément C ne peut pas être attribué à des ions carbonate cointercalés ou adsorbés. Il doit être dû à des anions acétate provenant du milieu réactionnel, où l'acide acétique avait été ajouté afin de diminuer le pH de la solution. Une fraction de ces anions (0.02) doit être cointercalée avec les entités tungstate afin de compenser les 0.02 charges négatives manquantes. L'autre fraction (0.03) doit être adsorbée à la surface des grains et ne sera pas prise en considération pour la compensation des charges, d'autant plus que ces espèces doivent être protonées ou physisorbées sous forme de CH_3COOH . Cette séparation en deux types d'ions acétate, bien que discutable, permet d'écrire la formule chimique suivante :



Les pourcentages des éléments, calculés à partir de cette formule, sont en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau I).

Afin de vérifier la présence des anions $Mo_2O_7^{2-}$ et $W_2O_7^{2-}$ intercalés dans les LDHs, une étude IR a été effectuée sur les deux séries de matériaux.

B- I- 2- 3- Etude par spectroscopie infrarouge des matériaux obtenus par réduction directe

Les spectres IR des phases LDH_y(Mo) et LDH_y(W), pour y variant de 0.10 à 0.40, sont présentés aux Fig. 8 et Fig. 9. L'allure générale des spectres des phases LDH_y(Mo) et LDH_y(W) est similaire à celle des phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés, qui a été largement discutée par ailleurs [15,52]. La large bande aux environs de 3400 cm^{-1} correspond au mode de vibration $\nu(H_2O)$ des molécules d'eau, principalement intercalées dans l'espace interfeuillet.

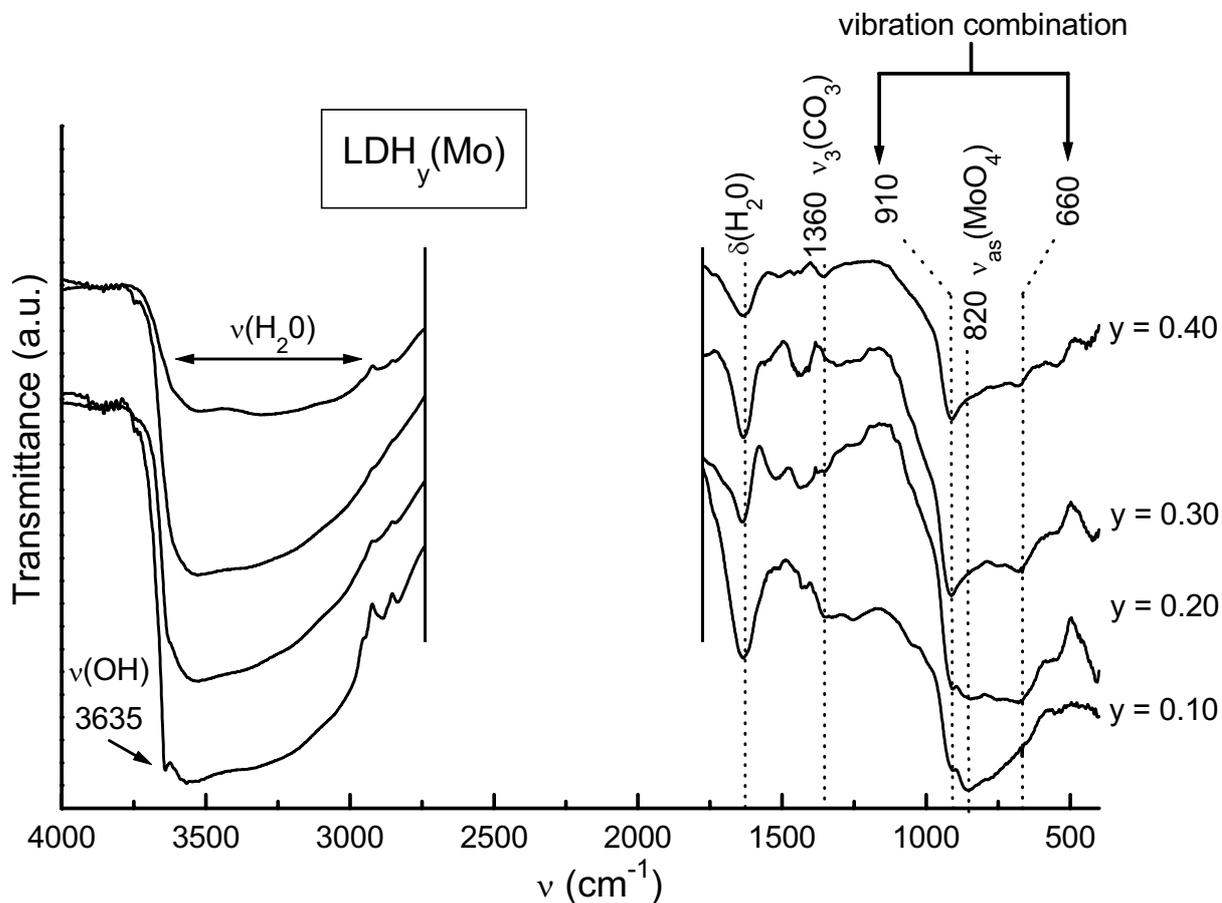


Fig. 8 : Spectres IR des phases LDH_y(Mo) (y = 0.10 à 0.40). Les bandes de vibrations entre 1750 et 2750 cm⁻¹, qui sont dues à des artefacts provenant de la technique de réflexion diffuse et ne correspondant pas à des bandes de vibration des matériaux, sont occultées.

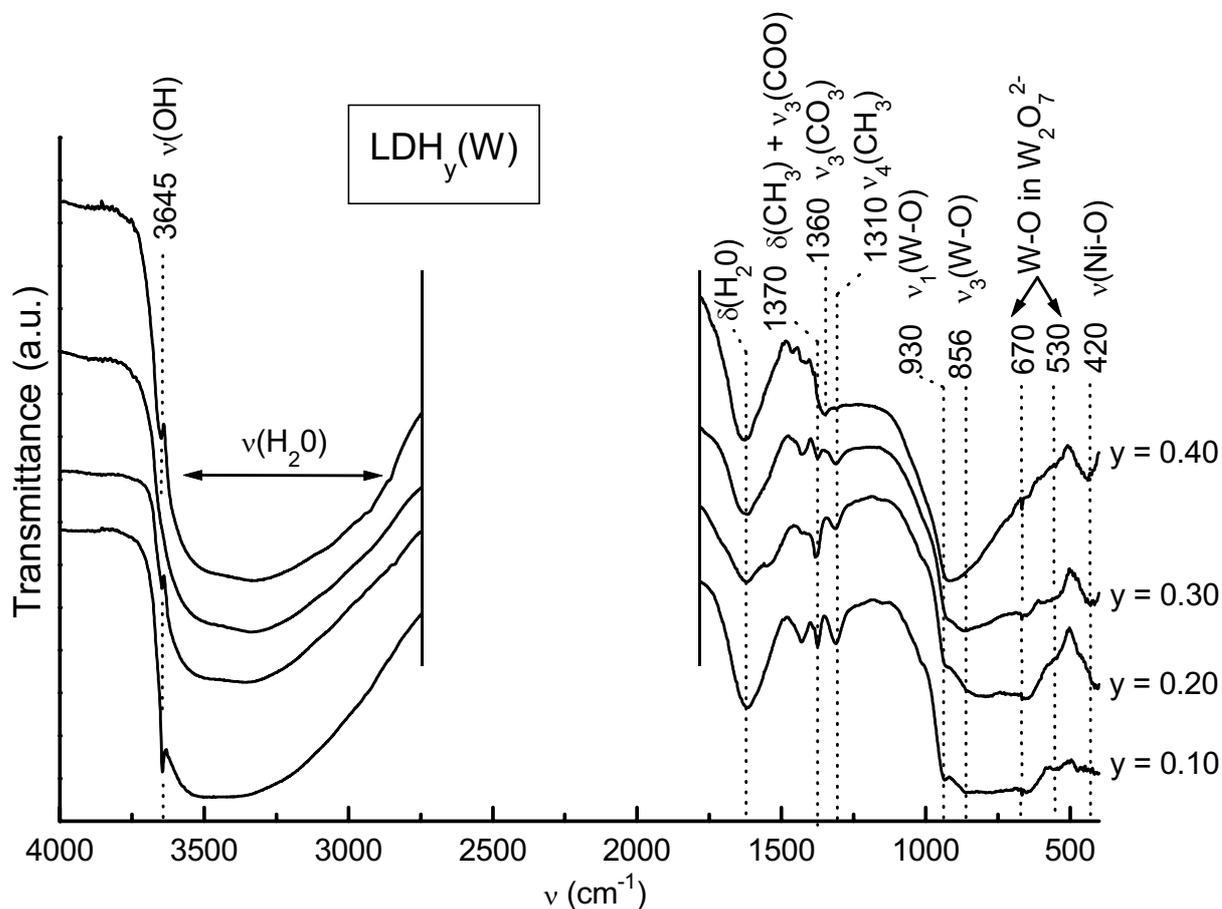


Fig. 9 : Spectres IR des phases LDH_y(W) (y = 0.10 à 0.40). Les bandes de vibrations entre 1750 et 2750 cm⁻¹, qui sont dues à des artefacts provenant de la technique de réflexion diffuse et ne correspondent pas à des bandes de vibration des matériaux, sont occultées.

B- I- 2- 3- 1- LDH_y(Mo)

Dans ce cas, la Fig. 8 montre que seul le spectre de LDH_{0.10}(Mo) présente l'étroite bande $\nu(\text{OH})$ à 3635 cm^{-1} , qui caractérise des groupes OH libres [53]. Ce résultat est en accord avec la diffraction des rayons X, qui a montré une interstratification pour ce matériau. Tous les spectres des phases LDH_y(Mo) présentent une très faible bande à 1360 cm^{-1} , qui est caractéristique d'anions carbonate en symétrie D_{3h} . Néanmoins, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour les LDH(CO₃), suggère que le nombre d'anions carbonate dans l'espace interfeuille peut être considéré comme négligeable, d'autant plus qu'une grande partie d'entre eux doit être adsorbée à la surface des grains. La bande à 820 cm^{-1} , rapportée dans la littérature, caractérise l'existence d'atomes de molybdène qui sont entourés de quatre atomes d'oxygène dans une configuration tétraédrique [54-56]. Les bandes à 910 et 660 cm^{-1} sont attribuées dans la littérature à des combinaisons de vibrations, dues aux espèces MoO₄ [57].

B- I- 2- 3- 2- LDH_y(W)

Comme le montre la Fig. 9, pour $y = 0.10$ à $y = 0.30$, l'absence de bande à 1360 cm^{-1} , qui serait caractéristique de la présence d'anions carbonate en symétrie D_{3h} , indique qu'aucun anion carbonate parasite n'a été intercalé, ce qui confirme les résultats de la diffraction des rayons X et de l'analyse chimique, présentés dans des paragraphes précédents. L'étroite bande $\nu(\text{OH})$ à 3645 cm^{-1} , qui caractérise des groupes OH libres, est présente dans tous les spectres, excepté pour la composition $y = 0.30$. Ce résultat est en accord total avec l'interstratification des matériaux, révélée précédemment par diffraction des rayons X. Pour $y = 0.30$, l'espace interfeuille est totalement et régulièrement rempli par les entités tungstate et les molécules d'eau ; tous les groupes OH sont donc liés par liaison hydrogène aux molécules d'eau, ce qui explique que la bande $\nu(\text{OH})$ est considérablement élargie et donc non détectable. La présence de deux bandes à 1370 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} , qui correspondent aux modes $\delta(\text{CH}_3)$ et $\nu_3(\text{COO})$ pour la première et au mode $\nu_4(\text{CH}_3)$ pour la dernière [58], confirme le fait que certains anions acétates sont intercalés dans l'espace interfeuille ou bien adsorbés à la surface des particules, comme nous l'avons montré auparavant dans la partie « analyse chimique » (B- I- 2- 2). Entre 1000 et 400 cm^{-1} , quatre bandes, rapportées dans la littérature, sont observées :

- deux bandes à 930 cm^{-1} et 856 cm^{-1} correspondent aux vibrations $\nu_1(\text{W-O})$ et $\nu_3(\text{W-O})$ et sont caractéristiques de la présence de groupements WO_4 tétraédriques [59,60].
- deux bandes peu intenses à 670 cm^{-1} et 530 cm^{-1} pourraient être attribuées à des vibrations W-O dans les entités $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ [61].

Une telle entité serait le résultat de l'association de deux tétraèdres WO_4 , liés par un oxygène pontant, comme dans le cas de l'anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Ces résultats en IR ne nous permettent pas de conclure sans ambiguïté sur la nature exacte des entités molybdate ou tungstate intercalées, mais montrent clairement que les entités insérées dans les LDH par *chimie douce*, sont basées sur l'organisation de motifs tétraédriques MoO_4 ou WO_4 .

B- I- 2- 4- Etude par diffraction des rayons X et spectroscopie IR des matériaux obtenus par échange anionique

Une étude comparative par diffraction des rayons X et par IR des matériaux préparés par échange anionique des anions carbonate par des ions oxométallates (Mo, W), à partir de $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$, est présentée ci-dessous.

La réaction d'échange des anions carbonate par des anions molybdate ou tungstate a été concluante, comme le montre l'évolution des diffractogrammes X et des spectres IR (Fig. 10). La raie de diffraction relative à la distance interréticulaire de 7.7 \AA disparaît au profit d'une autre à 9.5 \AA , qui montre l'obtention des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$. Cet échange est confirmé par l'évolution des spectres IR, qui montrent la disparition de la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$, et l'apparition des bandes caractéristiques des entités molybdate ou tungstate. Dans le cas du tungstène, cet échange est plus rapide (1 jour au lieu de 2), et peut être attribué au pH du milieu réactionnel ($\text{pH} = 5$), et au piégeage des anions carbonate dans les espèces $[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)]^{6-}$ [47].

Ces résultats vont dans le même sens que des travaux effectués par El Malki et al., Mendiboure et al., Kooli et al. et Han et al. sur d'autres systèmes, lesquels ont rapporté l'échange fructueux d'anions carbonate par des anions sulfate, nitrate, acétate [26,62] et vanadate [63-65] en milieu acide.

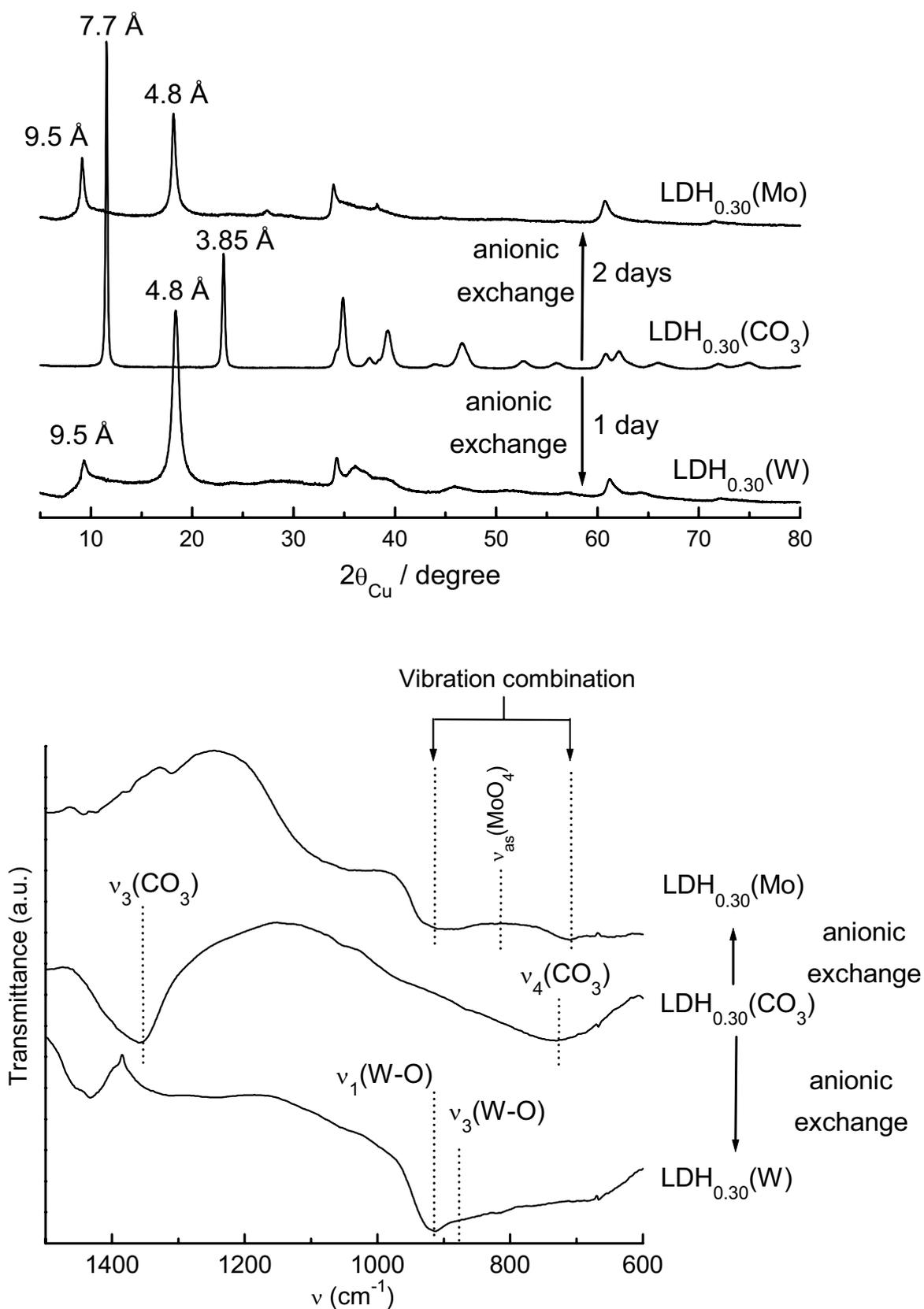


Fig. 10 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X et (b) spectres IR de la phase $LDH_{0.30}(CO_3)$ et des phases $LDH_{0.30}(Mo)$ et $LDH_{0.30}(W)$, obtenues par réaction d'échange anionique à partir de la phase $LDH_{0.30}(CO_3)$.

B- I- 2- 5- Absorption des rayons X*B- I- 2- 5- 1- Etude EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)*

Afin d'identifier la structure des espèces intercalées, l'étude est dorénavant focalisée sur les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W), qui ne sont pas interstratifiées, comme nous l'avons vu auparavant par diffraction des rayons X et spectroscopie IR. Les résultats de l'analyse chimique ont suggéré que les entités oxométallates sont M₂O₇²⁻ (M = Mo, W). L'étude par absorption des rayons X au seuil K du nickel, au seuil K du molybdène pour la phase LDH_{0.30}(Mo) et au seuil L(III) du tungstène pour la phase LDH_{0.30}(W) est présentée ci-après, afin de valider l'hypothèse faite sur les espèces oxométallates intercalées et de préciser leurs géométrie et arrangement (environnement local du molybdène et du tungstène) dans l'espace interfeuillet. Cette étude EXAFS a été menée en collaboration avec A. Demourgues.

L'ensemble des spectres a été traité à l'aide de la chaîne de programmes EXCALIB-EXCURV92 développée au laboratoire de Daresbury (CLRC). Les oscillations pondérées, $k^3\chi(k)$, ont été déduites des spectres d'absorption X. Le facteur R donne la qualité de l'affinement. Il est défini par :

$$\sum_i [(1 - \sigma_i)(\chi_{i,\text{exp}} - \chi_{i,\text{theor}})]^2 * 100,$$

où i recouvre tous les points du spectre ; σ_i est donné par :

$$1/\sigma_i = k_i^3 / \sum_j k_j^3 |\chi_{j,\text{exp}}|,$$

où χ_i représente la fonction EXAFS réduite.

Nous avons réalisé l'affinement des données EXAFS en considérant systématiquement dans un premier temps une première couche d'atomes d'oxygène autour des ions métalliques (nickel, molybdène ou tungstène). Nous avons ensuite perfectionné l'affinement en ajoutant progressivement les couches suivantes. Excepté dans des cas particuliers, nous avons fixé le nombre de coordination à des valeurs données, alors que les distances et les facteurs de Debye-Waller ont été affinés. Les résultats obtenus pour les distances ainsi que les valeurs des facteurs de Debye-Waller nous ont permis de valider les modèles que nous avons choisis.

B- I- 2- 5- 2- Etude de la phase LDH_{0.30}(Mo) au seuil K du molybdène

Le signal EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil K du molybdène ainsi que la transformée de Fourier correspondante sont représentés à la Fig. 11. Deux couches, correspondant aux premiers et deuxièmes voisins oxygène, ainsi qu'une couche correspondant aux voisins molybdène sont clairement mises en évidence sur la transformée de Fourier. Les divers paramètres obtenus lors de l'affinement sont rassemblés dans le Tableau II.

Dans un premier temps, l'affinement de la première couche a été effectué en fixant le nombre de coordination du molybdène à six voisins oxygène, puis à quatre voisins oxygène. Lorsque le nombre de coordination est fixé à six, l'affinement n'est pas bon, et le facteur de Debye-Waller est trop important ($2\sigma^2 = 0.017 \text{ \AA}^2$). Quand le nombre de coordination est fixé à quatre voisins, l'accord entre les données expérimentales et calculées est meilleur, et la valeur du facteur de Debye-Waller est plus raisonnable ($2\sigma^2 = 0.011 \text{ \AA}^2$). Dans un deuxième temps et sur cette base de 4 voisins oxygène, l'affinement a été effectué en considérant un tétraèdre distordu, avec trois courtes liaisons Mo-O identiques, et une dernière plus longue ; le résultat a été ainsi singulièrement amélioré du point de vue des facteurs R et Debye-Waller ($2\sigma^2 = 0.011 \text{ \AA}^2$ pour le tétraèdre régulier, $2\sigma^2 = 0.007 \text{ \AA}^2$ et $2\sigma^2 = 0.008 \text{ \AA}^2$ pour le tétraèdre distordu). La première couche est donc bien constituée de trois atomes d'oxygène à 1.72 Å et d'un atome d'oxygène à 1.93 Å, ce qui correspond à un environnement tétraédrique oxygéné distordu pour le molybdène. Les distances expérimentales sont en accord avec les distances Mo-O dans l'entité $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, identifiée dans le composé MgMo_2O_7 (1.74 Å et 1.88 Å) [51].

L'affinement de la deuxième couche conduit à deux voisins oxygène à une distance Mo-O de 2.23 Å.

Le calcul montre que la troisième couche est constituée d'un voisin molybdène. La distance Mo-Mo obtenu par simulation (3.25 Å) est en accord avec la distance Mo-Mo dans MgMo_2O_7 (3.31 Å). Dans ce matériau, l'anion $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ résulte de l'association de deux tétraèdres MoO_4 liés par un atome d'oxygène. Notons la très faible valeur du facteur de Debye-Waller obtenu pour cette couche de molybdène ($2\sigma^2 = 0.005 \text{ \AA}^2$), qui indique l'existence d'une distance Mo-Mo fixe, confirmant ainsi la présence d'entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$.

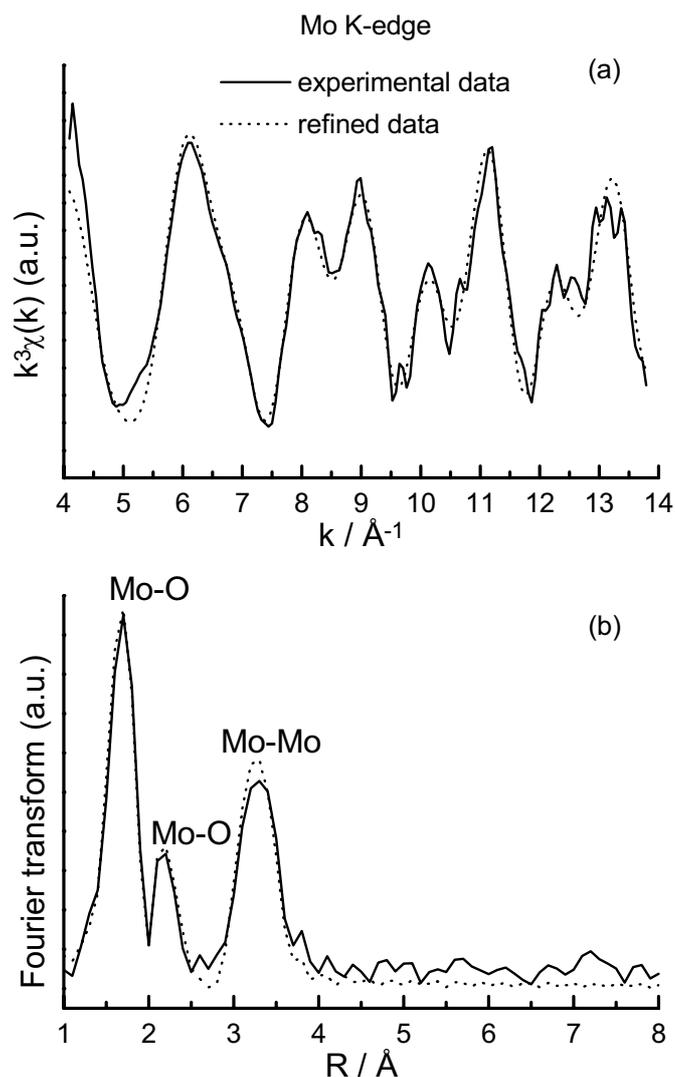


Fig. 11 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du molybdène et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$.

Tableau II : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS aux seuils K du molybdène et du nickel pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$.

Edge	Shell	CN	R (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
Mo K-edge	Mo-O	3.0	1.72(1)	0.007(1)
	Mo-O	1.0	1.93(1)	0.008(1)
	Mo-O	2.0	2.23(1)	0.012(1)
	Mo-Mo	1.0	3.25(2)	0.0050(6)
Ni K-edge	Ni-O	6.0	2.03(1)	0.013(1)
	Ni-Ni	6.0	3.01(2)	0.017(1)
	Ni-Ni	6.0	5.17(4)	0.035(4)
	Ni-Ni	6.0	6.19(6)	0.018(2)

En résumé, les anions molybdate intercalés dans la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ sont des entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, constituées de deux tétraèdres distordus MoO_4 , avec trois courtes liaisons Mo-O (1.72 Å) et une plus longue pontante (1.93 Å). Aucune sphère Mo-Ni n'a été détectée.

B- I- 2- 5- 3- Etude de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ au seuil K du nickel

Les oscillations EXAFS obtenues au seuil K du nickel ainsi que la transformée de Fourier correspondante sont représentées à la Fig. 12. La transformée de Fourier montre 4 couches principales. Les résultats des affinements sont rassemblés dans le Tableau II. La première couche est constituée de 6 voisins oxygène à 2.03 Å, et les trois couches suivantes sont constituées chacune de 6 voisins nickel, respectivement à 3.01 Å, 5.17 Å et 6.19 Å. Ces distances sont caractéristiques de cations nickel divalents localisés dans des octaèdres à arêtes communes du feuillet ; elles sont en bon accord d'une part avec les distances Ni-Ni calculées à partir du paramètre a_{hex} ($d_{\text{Ni-Ni}} = 3.04$ Å, 5.26 Å et 6.08 Å), et d'autre part avec les études précédentes sur l'hydroxyde de nickel, substitué ou non [66-69].

La détection de la sphère de nickel à 6.19 Å, malgré la distance importante, résulte d'un effet de diffusion multiple très prononcé, dû à la présence d'une chaîne linéaire Ni-Ni-Ni, qui implique une augmentation significative de l'amplitude de la transformée de Fourier pour la distance Ni-Ni qui est environ double du paramètre de maille a_{hex} .

De plus, l'affinement n'a pas permis de mettre en évidence l'existence de voisin molybdène autour du nickel. Ce comportement est en accord avec le fait que, réciproquement, aucun atome de nickel n'a été détecté comme voisin du molybdène au seuil K du molybdène. Ceci pourrait être attribué au fait que les atomes de molybdène ne sont pas localisés dans un site parfaitement défini de l'espace interfeuillet. Ce point sera commenté dans la partie discussion.

B- I- 2- 5- 4- Etude de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ au seuil L(III) du tungstène

Les oscillations EXAFS réalisées au seuil L(III) du tungstène, ainsi que la transformée de Fourier correspondante sont représentées à la Fig. 13. Les données EXAFS collectées pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ sont de moins bonne qualité que celles obtenues pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$; ceci explique que l'adéquation entre les données expérimentales et calculées est moins bonne que dans le cas de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$. L'affinement basé sur 6 voisins oxygène pour la première sphère n'est pas probant, alors que le résultat est plus satisfaisant

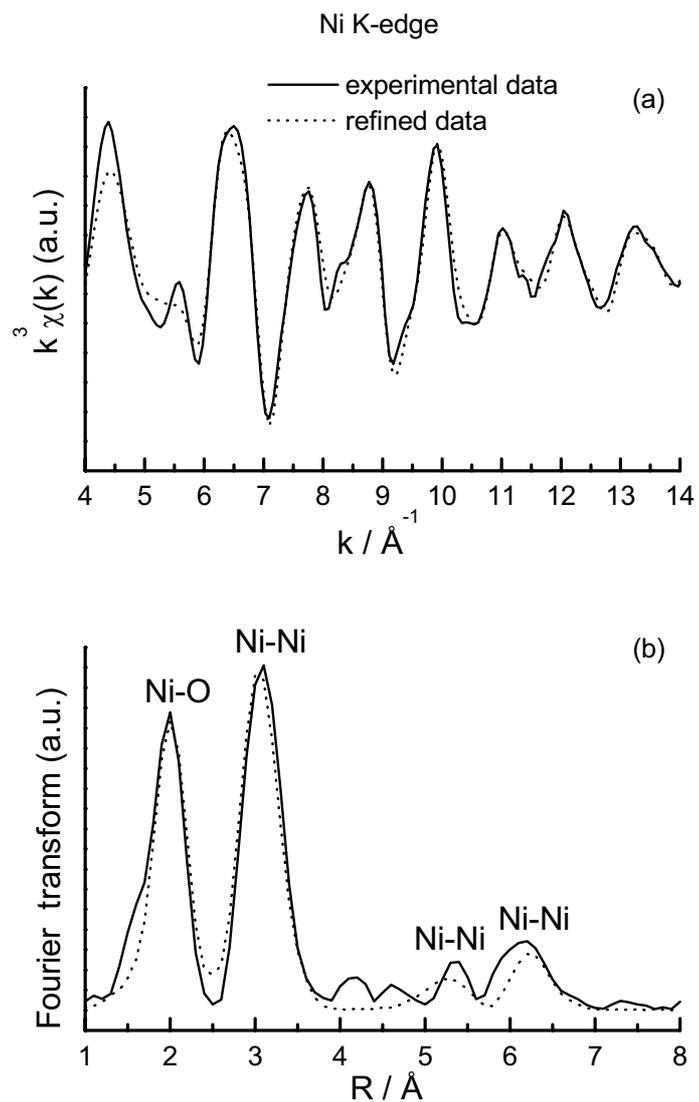


Fig. 12 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du nickel et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$.

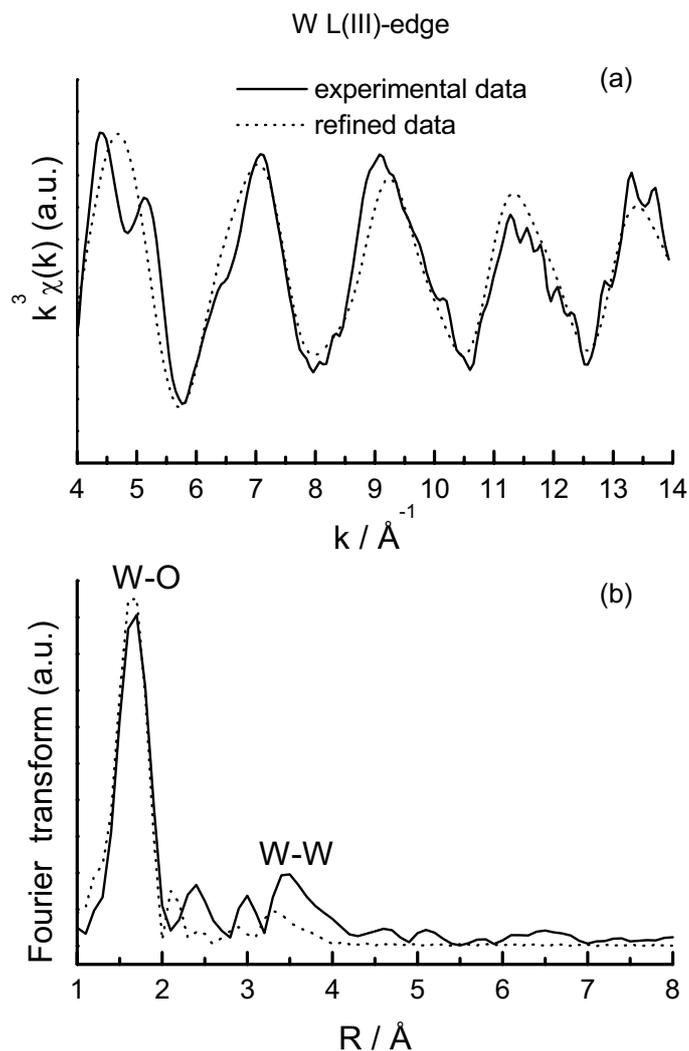


Fig. 13 : (a) Spectre EXAFS au seuil L(III) du tungstène et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase $LDH_{0.30}(W)$.

Tableau III : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil L(III) du tungstène pour la phase $LDH_{0.30}(W)$.

Edge	Shell	CN	R (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
W L(III)-edge	W-O	3.0	1.74(1)	0.007(1)
		1.0	1.95(1)	0.006(1)
	W-W	1.0	3.20(2)	0.019(1)

lorsque l'on prend un environnement tétraédrique (R baisse de façon significative, et $2\sigma^2$ décroît de 0.020 \AA^2 à 0.011 \AA^2). Comme dans le cas de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$, l'affinement des données EXAFS a permis de mettre en évidence que la première couche autour du tungstène est constituée de trois atomes d'oxygène à 1.74 \AA , et d'un quatrième oxygène situé à une distance de 1.95 \AA (Tableau III). Les facteurs R et de Debye-Waller sont assez bons (le facteur de Debye-Waller est respectivement $2\sigma^2 = 0.007 \text{ \AA}^2$ pour les trois atomes d'oxygène à 1.74 \AA et $2\sigma^2 = 0.006 \text{ \AA}^2$ pour celui à 1.95 \AA). Ces résultats suggèrent que le tungstène est situé dans un environnement tétraédrique distordu, comme dans le cas de $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$. Ces distances sont proches de celles rapportées pour le tungstène en environnement tétraédrique dans le composé $\text{Ag}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (1.72 \AA et 1.92 \AA) [70]. De plus, l'affinement montre que chaque atome de tungstène possède un voisin tungstène avec une courte distance W-W de 3.20 \AA . L'ensemble de ces résultats suggère que la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ contient des entités $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ intercalées, similaires à $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, c'est-à-dire deux tétraèdres WO_4 distordus reliés par un atome d'oxygène. Il est à noter que le facteur de Debye-Waller est assez important ($2\sigma^2 = 0.019 \text{ \AA}^2$) pour la couche relative à la distance W-W, nous amenant à conclure à l'existence d'un grand désordre dans l'espace interfeuille. De plus, l'adéquation entre les oscillations EXAFS expérimentales et calculées (Fig. 13) peut être améliorée en introduisant un nombre important d'atomes d'oxygène (10 à 12), situés à grande distance du tungstène ($\approx 3.50 \text{ \AA}$). Cela permet de prendre en considération l'épaule dans les oscillations EXAFS dans le domaine $4\text{-}5.5 \text{ \AA}^{-1}$. Ces atomes d'oxygène peuvent appartenir au feuillet, à l'eau interlamellaire ou aux anions acétates qui ont été insérés lors de la synthèse du matériau. Néanmoins, probablement à cause du désordre existant entre les espèces présentes dans le domaine interfeuille, les données expérimentales ne sont pas assez bonnes pour fournir un affinement significatif et précis du nombre de coordination et des distances W-O.

En conclusion, comme dans le cas de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$, les données EXAFS montrent que les anions tungstate insérés dans la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ sont des entités $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ formées de deux tétraèdres WO_4 distordus, avec une liaison longue W-O (1.95 \AA) et trois plus courtes (1.74 \AA).

B- I- 2- 6- Présentation d'un modèle structural

L'ensemble des résultats provenant des diverses techniques de caractérisation a montré que les phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ contiennent des entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) intercalées dans l'espace interfeuille.

En particulier, l'étude de l'environnement local des entités oxométallates par absorption des rayons X a révélé la présence d'entités tétraédriques dans les deux cas. La distance M-M relativement courte montre que ces tétraèdres doivent partager un atome d'oxygène, en accord avec la spectroscopie IR et l'analyse chimique, qui suggèrent également l'existence d'entités $M_2O_7^{2-}$. L'angle M-O-M, proche de 115° dans les deux cas, nous amène à proposer le dessin présenté à la Fig. 14, qui montre que les entités $M_2O_7^{2-}$ peuvent être considérées comme des cylindres.

Ces cylindres peuvent tourner autour de leur axe de révolution, et les entités $M_2O_7^{2-}$ peuvent ainsi adopter plusieurs orientations dans l'espace interfeuillelet. Néanmoins, en première approximation, l'épaisseur de ces entités correspond toujours à deux couches d'atomes d'oxygène. L'orientation des espèces insérées est donc en très bon accord avec les distances données par la diffraction des rayons X, 9.4 Å pour la phase $LDH_{0.30}(W)$ et 9.6 Å pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$, qui sont compatibles avec la présence de deux couches d'atomes d'oxygène dans l'espace interfeuillelet. Des résultats similaires ont été proposés par Malherbe et al. dans leur étude de LDHs contenant des ions $Cr_2O_7^{2-}$ intercalés [11].

Lors de l'étude EXAFS de la phase $LDH_{0.30}(Mo)$, une seconde couche composée de 2 atomes d'oxygène situés à 2.23 Å autour du molybdène a été mise en évidence. Comme nous l'avons précédemment mentionné, on peut supposer que ces atomes d'oxygène pointent vers les faces triangulaires des tétraèdres MoO_4 . Ces atomes d'oxygène peuvent appartenir soit au feuillelet $(Ni, Co)O_2$, soit à une molécule d'eau. La première hypothèse est à exclure, car cela fixerait l'orientation des tétraèdres MoO_4 par rapport aux octaèdres $(Ni, Co)O_6$ et conduirait donc à avoir une structure ordonnée. La seconde hypothèse faisant intervenir les molécules d'eau semble plus probable, d'autant plus que les molécules d'eau n'occupent pas une position bien définie dans l'espace interfeuillelet. De plus, l'analyse chimique a montré qu'il y avait 0.74 molécules d'eau pour 0.15 entités $Mo_2O_7^{2-}$ dans l'espace interlamellaire, ce qui est en bon accord avec le nombre d'atomes d'oxygène autour du molybdène, trouvé lors de l'affinement de la deuxième couche.

Comme nous l'avons vu dans les Fig. 6 et Fig. 7, les intensités des deux premières raies de diffraction des LDHs contenant des anions oxométallates (Mo, W) intercalés sont inversées par rapport à celles observées pour la phase $LDH_{0.30}(CO_3)$. Afin de comprendre ce comportement, une simulation des diffractogrammes X des phases LDHs a été effectuée en fonction du taux de molybdène ou de tungstène dans l'espace interfeuillelet, à l'aide du programme DIFFaX [71]. Pour la simulation, un feuillelet centrosymétrique NiO_2 a été construit en utilisant les opérations de symétrie $-3m$, et les positions des atomes de

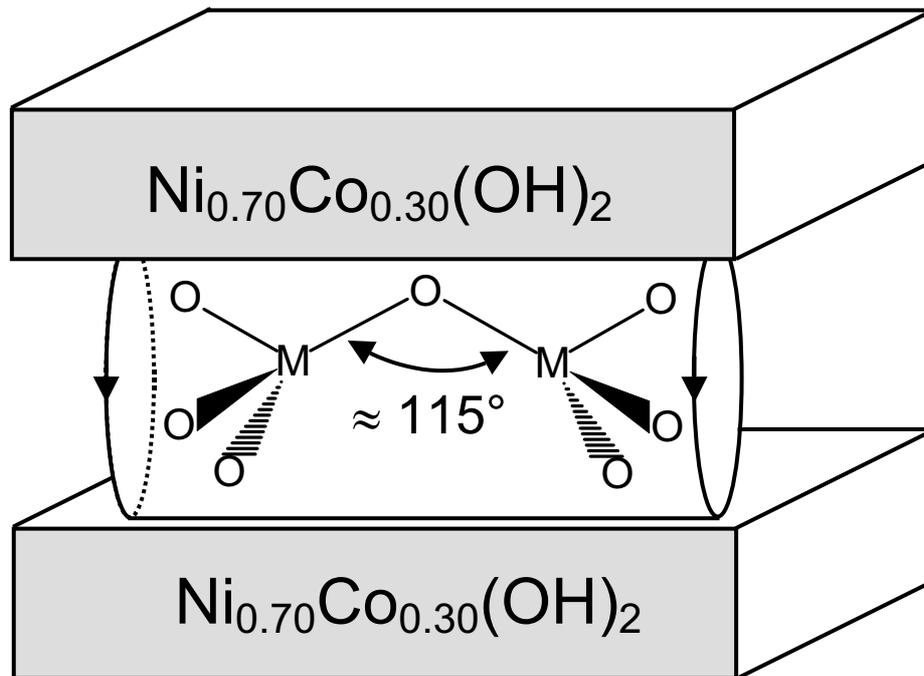


Fig. 14 : Schéma des entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) insérés dans les LDHs.

nickel (0, 0, 0) et d'oxygène (1/3, 2/3, 0.1064). Les feuillets NiO₂ ont été ensuite empilés suivant la direction c sur la base d'un empilement AB BC CA des couches d'oxygène. Les atomes d'hydrogène du feuillet ont été négligés, parce qu'ils sont trop légers pour influencer le diagramme de rayons X. Les entités molybdate (respectivement tungstate) ont été considérées comme des feuillets MoO₂ (ou WO₂), construits sur le même modèle que NiO₂, avec les positions du molybdène (respectivement tungstène) (0, 0, 0) et de l'oxygène (1/3, 2/3, 0.1585). Le plan de molybdène (respectivement tungstène) est ainsi situé au centre de l'espace interfeuillet, entre deux plans d'oxygène, situés à une distance de 1.49 Å, qui a été calculée à partir de la distance Mo-O de 1.74 Å, elle-même déduite des résultats de l'absorption X. Le feuillet MoO₂ (respectivement WO₂) a été placé au centre de l'espace interfeuillet. Une fonction gaussienne a été utilisée pour simuler le profil. Les Fig. 15 et Fig. 16 présentent un schéma d'une telle configuration, ainsi que l'évolution de l'intensité des pics de diffraction (dans le domaine 5-30°), pour un rapport molaire Mo : Ni (respectivement W : Ni) allant de 0 à 1.

Comme le montre la Fig. 15, les intensités tendent à s'inverser lorsque le taux de molybdène augmente. L'inversion se produit pour un rapport molaire Mo : Ni de 0.45. Un bon accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé est obtenu pour un rapport molaire Mo : Ni de 0.5. Cette valeur n'est pas en adéquation avec celle déduite de l'analyse chimique (0.30). Cependant, il est à noter que, lors de la simulation, la description de l'espace interfeuillet est assez différente de l'espace interfeuillet réel, qui est méconnu. La forme, l'orientation et la position exacte de l'entité Mo₂O₇²⁻ et la présence des molécules d'eau ne sont pas pris en considération. De plus, la composition de l'espace interfeuillet a été décrite comme étant (MoO₂)_n (n variant de 0 à 1), au lieu de (Mo₂O₇)_{0.15}(H₂O)_{0.74}. Néanmoins, cette simulation sommaire explique l'inversion de l'intensité des pics (001) et (002).

Dans le cas des phases LDH_y(W), la simulation montre une diminution, suivie d'une augmentation de l'intensité de la première raie, alors que l'intensité de la seconde raie croît continûment lorsque le taux de tungstène dans l'espace interfeuillet augmente (Fig. 16). Une inversion des intensités des deux premières raies est observée pour un rapport molaire W : Ni de 0.25, et un bon accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé est obtenu pour un rapport molaire W : Ni de 0.3. Cette valeur est proche de celle obtenue lors de l'analyse chimique (0.26).

Il est à noter que sur le diffractogramme X de la phase LDH_{0.30}(Mo), la raie (003) est visible, avec une très faible intensité, alors qu'elle n'apparaît pas pour la phase tungstate. Cette différence, surprenante au premier abord, est en fait en bon accord avec les

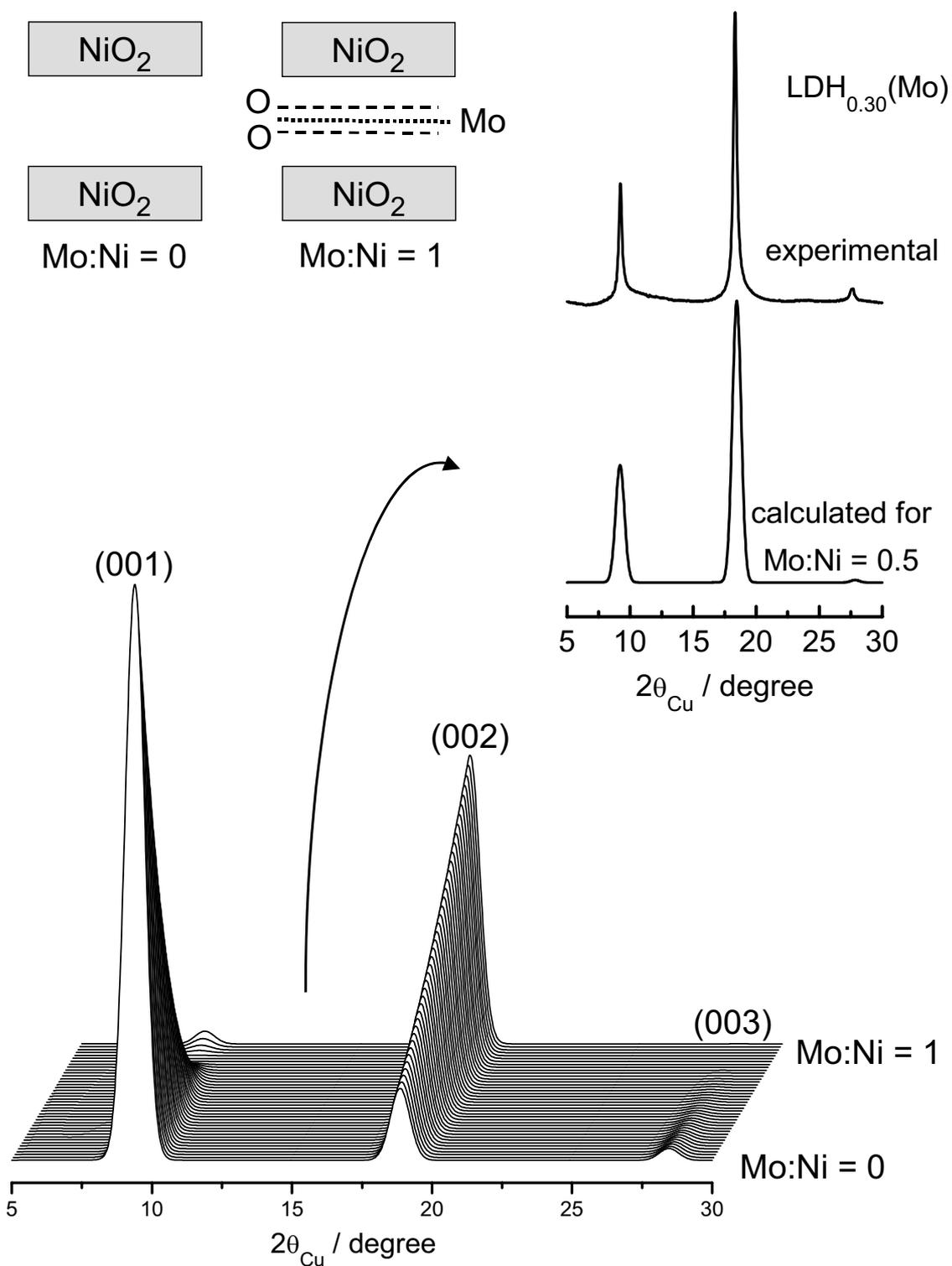


Fig. 15 : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour les phases LDH_x(Mo) en fonction du rapport Mo:Ni dans le matériau. Une structure hypothétique, avec une formule « NiO₂, xMoO₂ », a été considérée. Le feuillet MoO₂ inséré entre les feuillets NiO₂, est constitué de 3 couches successives (O, Mo, O).

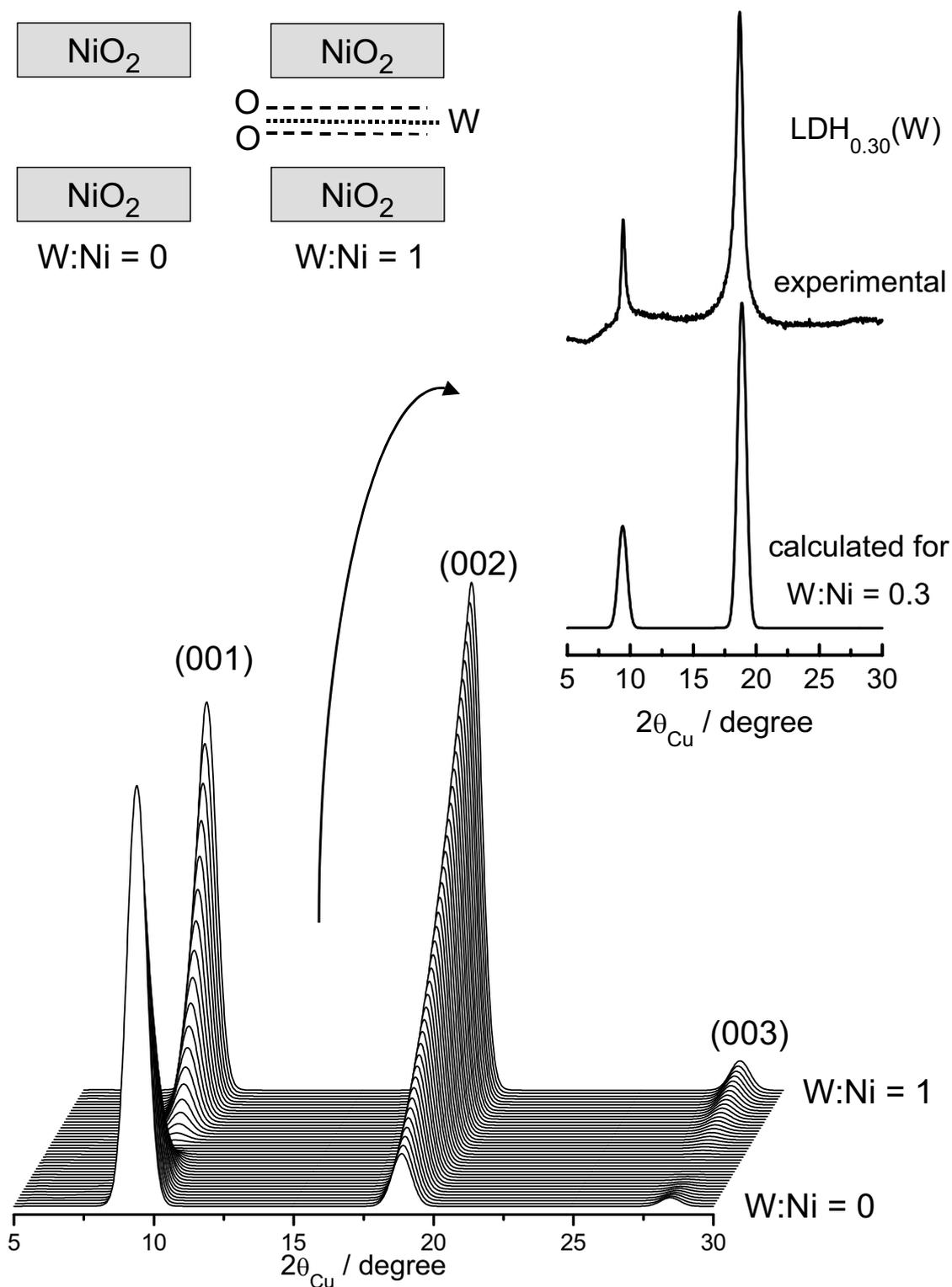


Fig. 16 : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour les phases LDH_y(W) en fonction du rapport W:Ni dans le matériau. Une structure hypothétique, avec une formule « NiO₂, xWO₂ », a été considérée. Le feuillet WO₂ inséré entre les feuillets NiO₂, est constitué de 3 couches successives (O, W, O).

simulations des Fig. 15 et Fig. 16.

Le dernier point à discuter concerne l'existence d'un comportement de type turbostratique pour les phases $\text{LDH}_y(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_y(\text{W})$ (Fig. 6 et Fig. 7), alors que pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$, une maille unitaire peut être obtenue. Dans ce dernier cas, les anions carbonate occupent des sites bien définis [19], conférant un ordre dans l'espace interfeuillelet. Au contraire, la grande taille des entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$, leur forme particulière, qui conduit à une désorientation, la présence des molécules d'eau pointant vers les faces des tétraèdres, les liaisons hydrogènes, conduisent à une distribution désordonnée des entités intercalées, ce qui empêche l'existence d'un empilement idéal des feuillet. Par conséquent, cela induit des distorsions au niveau local, qui se traduisent sur les diagrammes de diffraction des rayons X par l'élargissement des raies (10ℓ) et (11ℓ) en bandes.

B- I- 3- CONCLUSION

De nouveaux hydroxydes doubles lamellaires contenant des espèces oxométallates (Mo, W) intercalées ont été obtenus par *chimie douce*. Toutes les techniques de caractérisation ont montré que ces entités sont des anions $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ (M = Mo, W), constitués de deux tétraèdres MO_4 reliés par un oxygène pontant. Des simulations des diffractogrammes X des phases LDHs nous ont permis d'expliquer l'inversion des intensités des deux premières raies de diffraction (00ℓ) , comportement assez inhabituel pour les LDHs. Cette inversion est due à la présence d'un taux significatif de molybdène ou de tungstène, qui sont des atomes relativement lourds, au centre de l'espace interfeuillelet.

Par la suite, nous nous intéresserons au comportement thermique des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$, afin de mieux jauger leurs caractéristiques et leurs qualités pour une éventuelle application future en catalyse hétérogène.

B- II- COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHASES LDH_{0.30}(Mo) ET LDH_{0.30}(W) : ETUDE DU PHENOMENE DE GREFFAGE

Les LDHs contenant des anions oxométallates intercalés, et utilisés tels quels ou après un traitement thermique, peuvent avoir de réelles applications en catalyse hétérogène [17]. Dans cette optique, les matériaux LDH_y(Mo) et LDH_y(W) apparaissent comme de bons candidats.

Seuls les matériaux LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) ont fait l'objet d'une étude poussée de comportement thermique, en raison de l'absence de tout caractère d'interstratification dans ces matériaux. Une étude de comportement thermique a déjà été effectuée sur des LDHs contenant des anions CrO₄²⁻ ou Cr₂O₇²⁻ intercalés [8-11]. Un phénomène de greffage des espèces interlamellaires CrO₄²⁻ ou Cr₂O₇²⁻ aux feuillets avait ainsi été avancé par les auteurs. Les anions Cr₂O₇²⁻ étaient ainsi greffés aux feuillets via deux atomes d'oxygène appartenant aux 2 tétraèdres CrO₄. Un greffage similaire a également été observé au laboratoire pour des LDHs contenant des chaînes (VO₃)_nⁿ⁻ intercalées [16]. Une diminution de la distance interfeuillelet a été observée après un traitement thermique du matériau. Cette diminution a été attribuée à la présence d'entités V₂O₇ greffées à deux feuillets adjacents via les deux ions oxygène apicaux, résultant de la fragmentation des chaînes métavanadate initiales.

Afin d'étudier avec précision les modifications structurales induites lors du traitement thermique, les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) ont été chauffées à 200°C pendant 12 heures sous flux d'oxygène, avec une montée en température de 1°C/min (la durée de la montée en température est incluse dans le temps de réaction). Nous avons choisi la température de 200°C, car elle correspond approximativement à la fin de la première perte de masse sur la courbe thermogravimétrique.

B- II- 1- ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous avons présenté à la Fig. 17 les diffractogrammes X des LDHs avant et après un traitement thermique à 200°C. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe B- I- 2- 1, le caractère turbostratique des phases, révélé par l'élargissement des raies (10 ℓ) et (11 ℓ) en deux bandes, interdit toute indexation rigoureuse des diffractogrammes X.

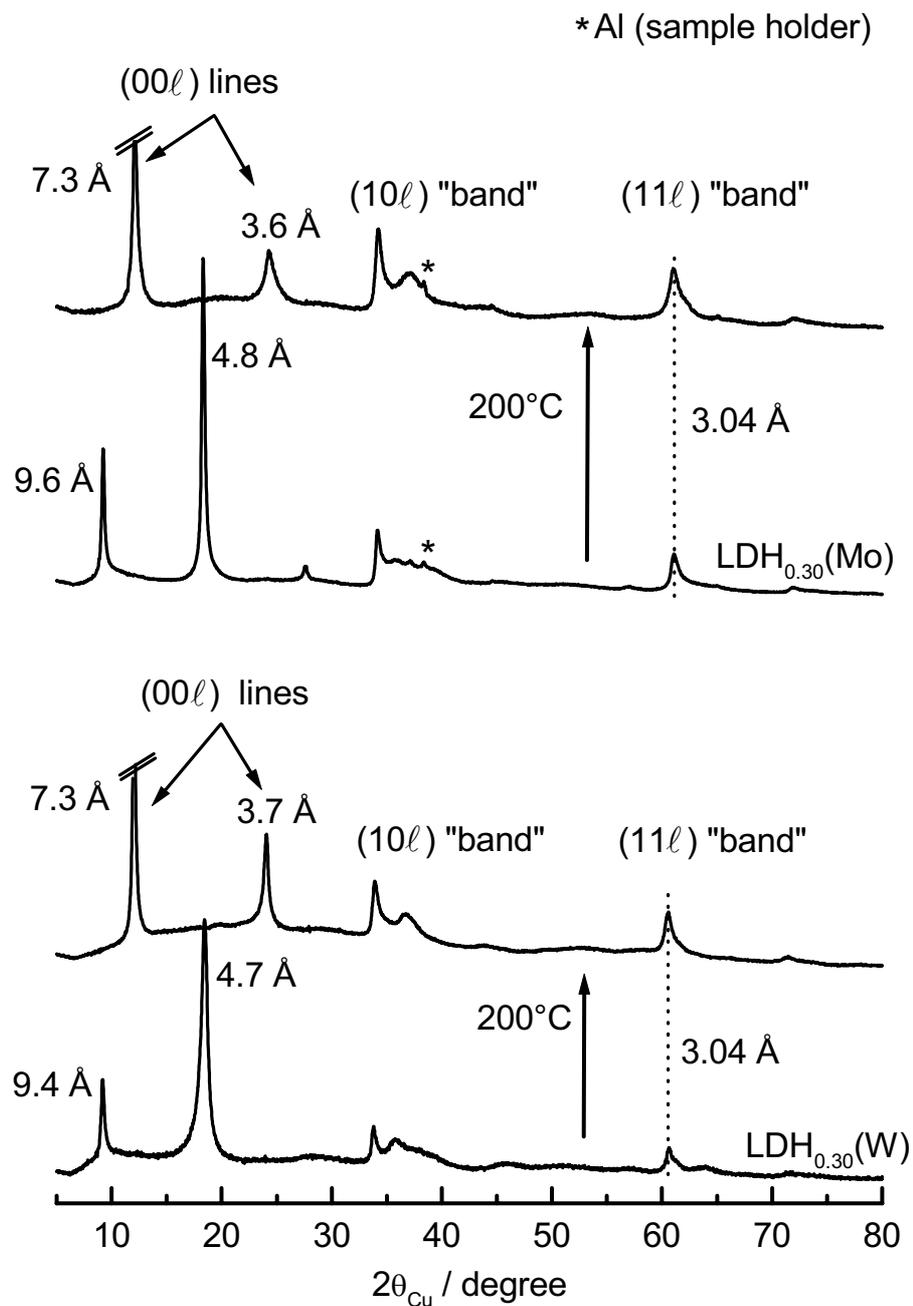


Fig. 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ avant et après traitement thermique. Les pics correspondant à l'aluminium sont dus au porte-échantillon.

Néanmoins, nous pouvons considérer que la distance interfeuille est donnée par la première raie de diffraction (marquée (00ℓ)), alors que la demi-distance métal-métal est donnée par la position de la raie (110) , correspondant au front de montée de la bande (11ℓ) , présente vers 60° ($2\theta_{Cu}$).

Après le traitement thermique, la distance métal-métal est inchangée (3.04 Å), montrant que les feuillets ne sont pas affectés lors du traitement thermique, alors que la distance interfeuille décroît de 9.6 Å dans la phase $LDH_{0.30}(Mo)$, et 9.4 Å dans la phase $LDH_{0.30}(W)$, à 7.3 Å dans les matériaux traités thermiquement, ce qui suggère des modifications significatives dans l'espace interfeuille. Cette distance de 7.3 Å après le traitement thermique ne peut pas être expliquée seulement par le départ de molécules d'eau de l'espace interfeuille. Elle est caractéristique de la présence d'une seule couche d'oxygène dans l'espace interfeuille [16], ce qui n'est plus compatible avec des entités $Mo_2O_7^{2-}$ ou $W_2O_7^{2-}$ libres dans l'espace interlamellaire. Ce comportement est attribué à un greffage des oxoanions aux feuillets : deux groupements hydroxyles des feuillets sont remplacés par deux atomes d'oxygène de l'anion intercalé, des liaisons iono-covalentes fortes sont créées entre l'anion et les cations métalliques des feuillets.

Afin de confirmer cette hypothèse de greffage des anions molybdate ou tungstate après le traitement thermique des LDHs, nous avons effectué des tests de vieillissement pendant deux semaines dans KOH (5M) pour les matériaux initiaux, qui contiennent des anions $Mo_2O_7^{2-}$ ou $W_2O_7^{2-}$ libres dans l'espace interfeuille, et pour les matériaux ayant subi le traitement thermique. Les diffractogrammes X de tous ces matériaux sont présentés à la Fig. 18. Partant des matériaux $LDH_{0.30}(Mo)$ et $LDH_{0.30}(W)$, le vieillissement dans KOH conduit à une diminution de la distance interfeuille de 9.4-9.6 Å à 7.6-7.7 Å, les diffractogrammes X étant caractéristiques d'une phase LDH contenant des anions carbonate intercalés. Ce comportement signifie que, dans les deux cas, un échange anionique se produit entre les oxoanions et les anions carbonate, conduisant à l'obtention d'une phase $LDH_{0.30}(CO_3)$. Cet échange a été pleinement confirmé par la spectroscopie infrarouge. Ce résultat peut s'expliquer par les propriétés d'échange anionique des LDHs, et par le fait que les anions carbonate présentent une plus grande affinité pour la matrice LDH que tous les autres anions [26]. Au contraire, dans le cas des matériaux traités thermiquement, les diffractogrammes X avant et après le test de vieillissement sont identiques. Ce comportement montre que les entités oxométallates ne peuvent pas être échangées avec des anions carbonate, et confirme le greffage, après le traitement thermique, des oxoanions aux feuillets, via des liaisons iono-covalentes fortes.

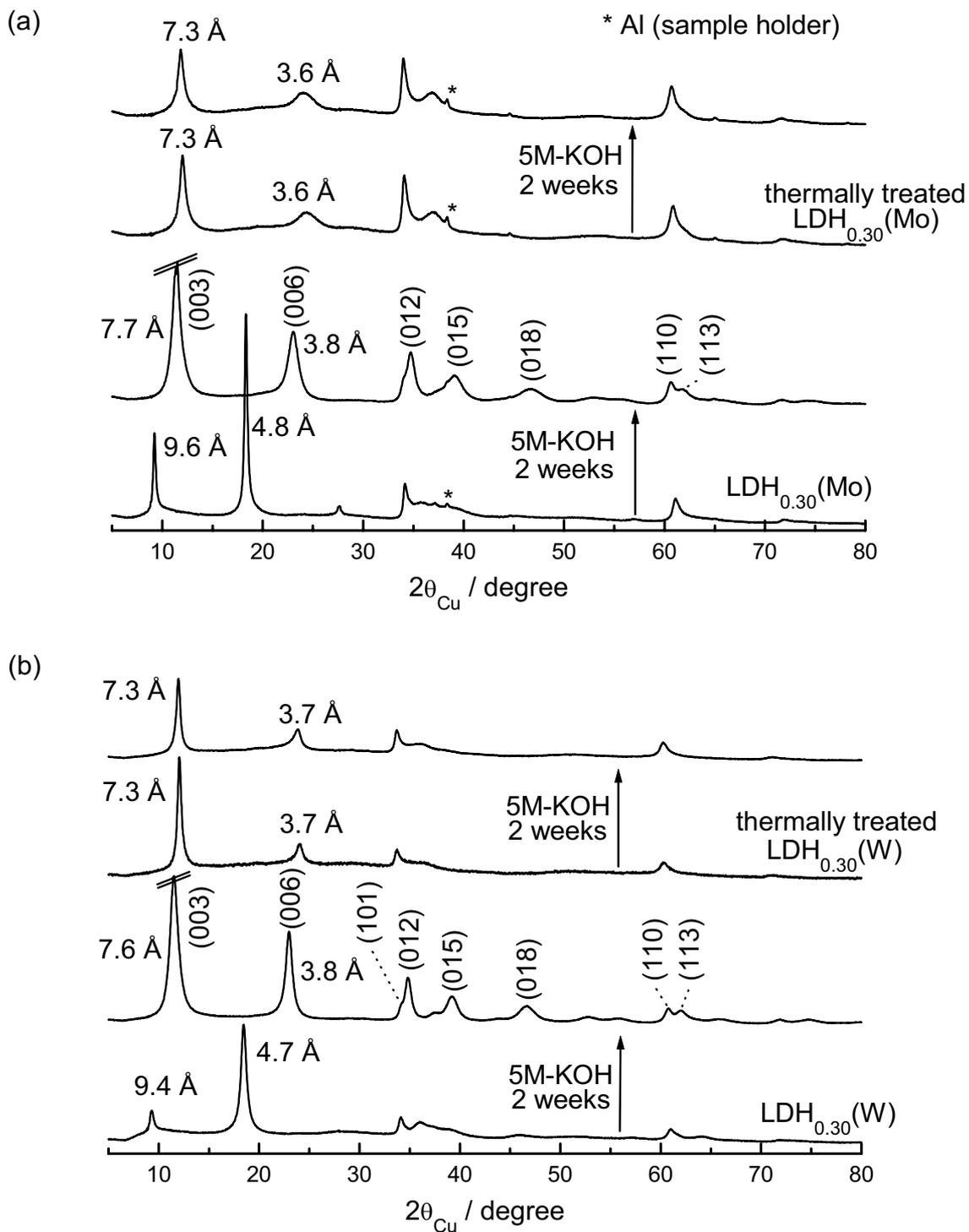


Fig. 18 : Evolution des diffractogrammes X après vieillissement pendant 2 semaines dans KOH (5M) des phases (a) LDH_{0.30}(Mo) et (b) LDH_{0.30}(W) avant et après traitement thermique. Les pics correspondant à l'aluminium sont dus au porte-échantillon.

L'évolution de l'intensité relative des deux premières raies de diffraction, observée lors du traitement thermique, sera commentée ultérieurement.

B- II- 2- ANALYSE CHIMIQUE

Les pourcentages massiques de nickel, de cobalt, de molybdène, de tungstène, de carbone et d'hydrogène, obtenus pour les matériaux avant et après traitement thermique, sont rassemblés dans le Tableau IV. Dans les deux systèmes, et comme nous l'attendions, les valeurs des rapports molaires $Mo / (Ni + Co)$ et $W / (Ni + Co)$ sont identiques dans le matériau de départ et dans la phase obtenue après le traitement thermique. De plus, une augmentation des pourcentages massiques du nickel, du cobalt et du molybdène ou du tungstène est observée après le traitement thermique, alors que celui de l'hydrogène diminue. Comme nous le verrons par la suite avec d'autres techniques de caractérisation, cette tendance peut s'expliquer par la perte des molécules d'eau intercalées et par le début de la déshydroxylation des feuillettes, due au greffage des anions insérés aux feuillettes.

Une étude infrarouge a également été effectuée sur les matériaux traités thermiquement, en comparaison des phases initiales, et aucun changement notable n'a été observé. Afin de compléter les études par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge, qui ne permettent pas de conclure précisément sur les modifications structurales des espèces oxomolybdate et oxotungstate interlamellaires, les matériaux qui ont été obtenus après traitement thermique à 200°C des phases $LDH_{0,30}(Mo)$ et $LDH_{0,30}(W)$ ont été caractérisés par EXAFS, respectivement au seuil K du molybdène et au seuil L(III) du tungstène.

B- II- 3- ETUDE EXAFS

Comme dans le paragraphe B- I- 2- 5, les affinements EXAFS ont été effectués en considérant systématiquement dans un premier temps une première couche d'atomes d'oxygène autour des ions molybdène ou tungstène. Nous avons ensuite poussé l'affinement en ajoutant progressivement les couches suivantes. Excepté dans des cas particuliers, nous avons fixé le nombre de coordination à des valeurs données, alors que les distances et les facteurs de Debye-Waller ont été affinés.

Tableau IV : Valeurs des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) avant et après traitement thermique à 200°C.

	A	Ni	Co	Mo	C	H
LDH _{0.30} (Mo)	Weight %	26.03	10.93	18.10	0.32	2.18
	A / (Ni+Co)	0.71	0.29	0.30	0.04	3.47
LDH _{0.30} (Mo), treated at 200°C	Weight %	31.25	13.13	21.74	0.33	1.35
	A / (Ni+Co)	0.71	0.29	0.30	0.04	1.79

	A	Ni	Co	W	C	H
LDH _{0.30} (W)	Weight %	23.90	9.02	26.75	0.66	2.00
	A / (Ni+Co)	0.72	0.28	0.26	0.10	3.57
LDH _{0.30} (W), treated at 200°C	Weight %	26.02	10.08	29.34	0.50	1.21
	A / (Ni+Co)	0.72	0.28	0.26	0.07	1.97

B- II- 3- 1- Etude de la phase LDH_{0.30}(Mo) au seuil K du molybdène

Le signal EXAFS et sa transformée de Fourier correspondant au matériau obtenu après le traitement thermique sont présentés aux Fig. 19-a et Fig. 19-b. La transformée de Fourier obtenue pour la phase LDH_{0.30}(Mo) de départ est également reportée sur la Fig. 19-c, afin de pouvoir établir des comparaisons. Les diverses valeurs des paramètres obtenues pour ces deux phases sont rassemblées dans le Tableau V. Dans les deux cas, l'affinement conduit à deux sphères relatives aux atomes d'oxygène premiers et deuxièmes voisins, et à une sphère correspondant aux voisins molybdène. Pour le matériau traité thermiquement, la première sphère est constituée de 4 atomes d'oxygène à 1.74 Å, avec une faible valeur du facteur de Debye-Waller, $2\sigma^2 = 0.006 \text{ \AA}^2$, ce qui montre l'existence d'un environnement tétraédrique oxygéné régulier pour le molybdène. Cette distance expérimentale est en accord avec la distance Mo-O dans un tétraèdre régulier MoO₄, comme le révèle la littérature [72]. Dans le cas de la phase LDH_{0.30}(Mo) de départ, la première sphère de coordination était constituée d'un tétraèdre distordu d'atomes d'oxygène (Tableau V) (cf. B- I- 2- 5- 2). Le traitement thermique conduit donc à un environnement tétraédrique plus régulier.

Afin d'affiner les sphères suivantes pour le matériau traité thermiquement, le molybdène a été considéré, dans un premier temps, comme entouré de voisins molybdène, en plus des 4 atomes d'oxygène de la première sphère à 1.74 Å. Le calcul a convergé avec cette hypothèse vers 1 voisin molybdène situé à 3.59 Å du molybdène. L'affinement était acceptable, mais il a été significativement amélioré en considérant la présence d'une sphère supplémentaire constituée de 6 atomes d'oxygène à 3.41 Å. Ces atomes d'oxygène peuvent appartenir soit à des molécules d'eau (ce qui est improbable après le traitement thermique), soit aux feuillettes. Ce point sera discuté ultérieurement. Nous pouvons noter cependant que l'affinement des données expérimentales en l'absence de tout voisin molybdène, c'est-à-dire en considérant uniquement les 6 atomes d'oxygène de la seconde sphère, en plus des 4 atomes d'oxygène de la première sphère, a aussi été effectué et a conduit à des résultats moins satisfaisants. Ce comportement confirme donc la présence d'un voisin molybdène dans le voisinage du tétraèdre MoO₄.

Cette distance Mo-Mo de 3.59 Å montre que les tétraèdres MoO₄ partagent un atome d'oxygène. Si les 2 tétraèdres MoO₄ étaient isolés, la distance Mo-Mo serait beaucoup plus importante. On peut donc dire que les entités Mo₂O₇²⁻ sont conservées lors du greffage aux feuillettes hydroxylées. La distance Mo-Mo qui est obtenue pour le matériau traité thermiquement (3.59 Å) est plus longue que dans la phase LDH initiale (3.25 Å), pour

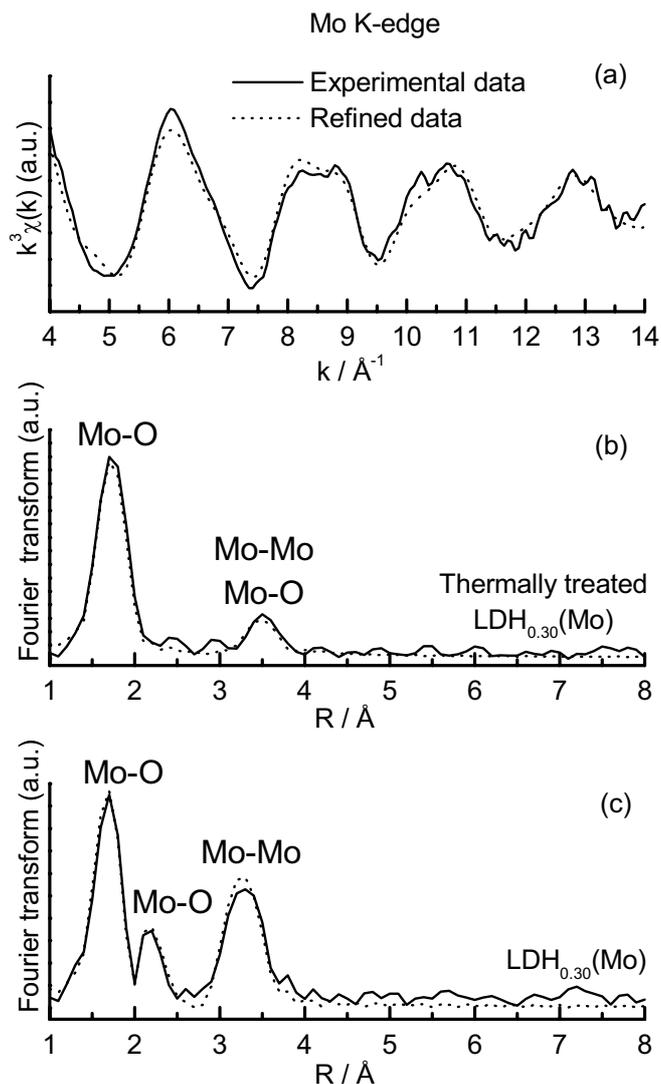


Fig. 19 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du molybdène et (b) transformée de Fourier correspondante obtenue pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ après traitement thermique, comparée à (c) la transformée de Fourier obtenue pour la phase de départ.

Tableau V : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil K du molybdène pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ avant et après traitement thermique.

Material	Shell	CN	R (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
$\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$	Mo-O	3.0	1.72(1)	0.007(1)
	Mo-O	1.0	1.93(1)	0.008(1)
	Mo-O	2.0	2.23(1)	0.012(1)
	Mo-Mo	1.0	3.25(2)	0.0050(6)
thermally treated $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$	Mo-O	4.0	1.74(1)	0.006(1)
	Mo-O	6.0	3.41(2)	0.017(1)
	Mo-Mo	1.0	3.59(2)	0.012(1)

laquelle nous avons montré que les entités oxomolybdate étaient des anions $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$; dans ce cas, l'angle Mo-O-Mo des entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ était proche de 115° . Une ouverture de cet angle ou un changement dans l'orientation des deux tétraèdres l'un par rapport à l'autre, peut expliquer cette différence de distance Mo-Mo. Le facteur de Debye-Waller est plus fort pour le matériau traité thermiquement ($2\sigma^2 = 0.012 \text{ \AA}^2$) que pour le matériau de départ ($2\sigma^2 = 0.005 \text{ \AA}^2$).

Nous pouvons aussi noter que la distance Mo-O à 2.23 \AA , qui était présente pour la phase LDH initiale et qui avait été attribuée à des molécules d'eau interlamellaires, a disparu après le traitement thermique. Ceci confirme le départ des molécules d'eau de l'espace interfeuillet.

B- II- 3- 2- Etude de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ au seuil L(III) du tungstène

Les oscillations EXAFS au seuil L(III) du tungstène et la transformée de Fourier correspondante obtenues pour le matériau traité thermiquement sont représentées à la Fig. 20, ainsi que la transformée de Fourier du matériau de départ. Pour la phase traitée thermiquement, la transformée de Fourier révèle deux sphères qui présentent de fortes similitudes avec celles obtenues dans le cas de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$. Les paramètres obtenus après la simulation sont rassemblés dans le Tableau VI. La première sphère entourant le tungstène est composée de quatre atomes d'oxygène, situés à 1.76 \AA ($2\sigma^2 = 0.008 \text{ \AA}^2$), ce qui est en très bon accord avec la distance rapportée dans la littérature pour le tungstène placé dans un environnement tétraédrique régulier [72].

L'affinement de la deuxième sphère a été rendu difficile en raison de la qualité médiocre des données EXAFS. Néanmoins, il semble que la seconde sphère soit constituée d'atomes d'oxygène situés à 3.46 \AA . Contrairement au cas de la phase de départ, l'affinement ne nous a pas permis de mettre en évidence l'existence de voisins tungstène, alors que pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ traitée thermiquement, un voisin molybdène à 3.59 \AA avait été détecté.

La position des entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) dans l'espace interfeuillet sera plus longuement développée dans la partie discussion.

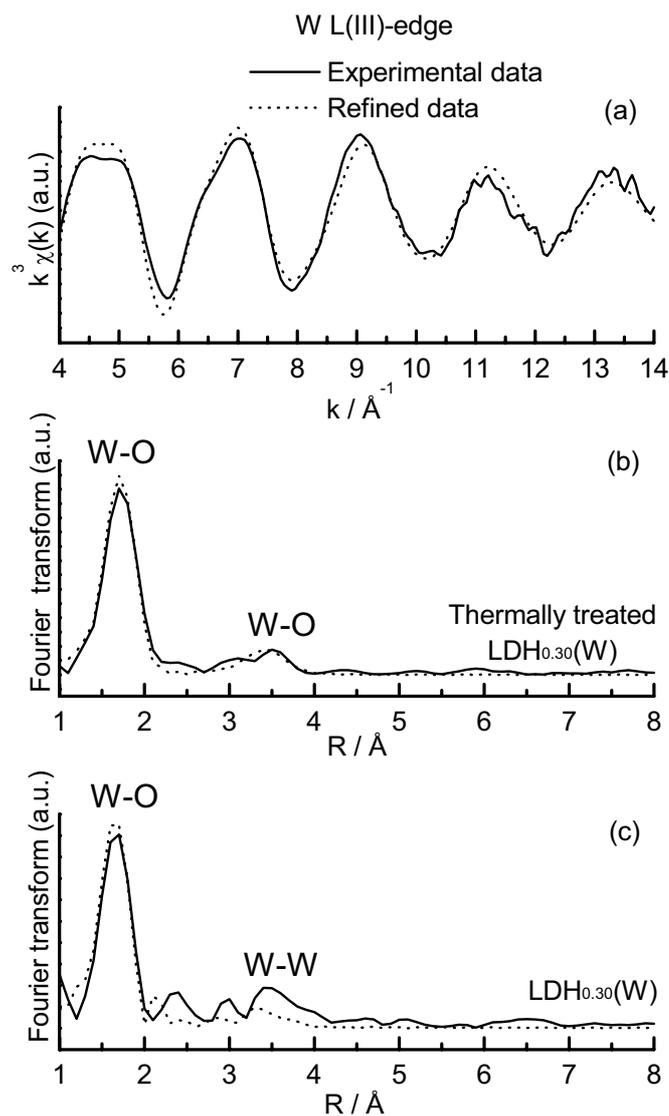


Fig. 20 : (a) Spectre EXAFS au seuil L(III) du tungstène et (b) transformée de Fourier obtenue pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ après traitement thermique, comparée à (c) la transformée de Fourier obtenue pour la phase de départ.

Tableau VI : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil L(III) du tungstène pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ avant et après traitement thermique.

Material	Shell	CN	R (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
$\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$	W-O	3.0	1.74(1)	0.007(1)
	W-O	1.0	1.95(1)	0.006(1)
	W-W	1.0	3.20(2)	0.019(1)
thermally treated $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$	W-O	4.0	1.76(1)	0.008(1)
	W-O	6.0	3.46(2)	0.027(1)

B- II- 4- STABILITE THERMIQUE ET GREFFAGE

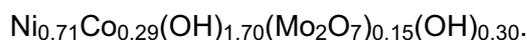
B- II- 4- 1- Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse des phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W)

Les courbes d'ATG, ainsi que les résultats couplés de la spectrométrie de masse obtenus pour les phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) sont présentés respectivement aux Fig. 21 et Fig. 22.

La décomposition thermique des LDHs a été largement étudiée. Il est ainsi généralement admis que ces matériaux se décomposent en deux étapes distinctes [73-75] : (i) perte des molécules d'eau adsorbées et intercalées, (ii) déshydroxylation des feuillets, destruction de la structure lamellaire et formation d'oxydes mixtes de métaux.

Dans le cas de la phase LDH_{0.30}(Mo) (Fig. 21), la courbe dérivée de la courbe d'ATG présente trois minima, correspondant à trois phénomènes distincts.

La première étape de la perte de masse, qui se produit de la température ambiante jusqu'à 225°C, correspond au départ de toute l'eau intercalée. Néanmoins, la diminution importante de la distance interfeuillelet de 9.6 Å à 7.3 Å au dessus de 200°C (présentée par ailleurs) met en évidence le greffage des entités Mo₂O₇²⁻ aux feuillets. Cette perte de masse correspond donc au départ de l'eau adsorbée et intercalée, comme cela a déjà été observé dans les LDHs [73,74], et au greffage des espèces Mo₂O₇²⁻ aux feuillets. Deux groupements hydroxyles du feuillet sont remplacés par deux atomes d'oxygène des anions, conduisant à une formule « chimique », qui peut être écrite avec des ions OH⁻ « libres » dans l'espace interfeuillelet :



Cette formule est en accord avec la perte de 0.74 molécules d'eau, observée sur la courbe d'ATG. Cette perte de l'eau interfeuillelet, déduite des mesures ATG, est confirmée par la présence à 140°C sur le diagramme de spectrométrie de masse, de courants ioniques correspondant aux espèces ioniques H₂O⁺ et OH⁺. La formule ci-dessus doit être comparée aux résultats d'analyse chimique obtenus pour le matériau traité thermiquement (à 200°C) (Tableau IV), qui montrent que le rapport molaire H / (Ni + Co) est égal à 1.79 contre 2.00 dans la formule « chimique » déduite de l'ATG. Cela signifie que quelques groupes OH « libres » ont déjà été perdus lors du traitement thermique de 12 heures à 200°C.

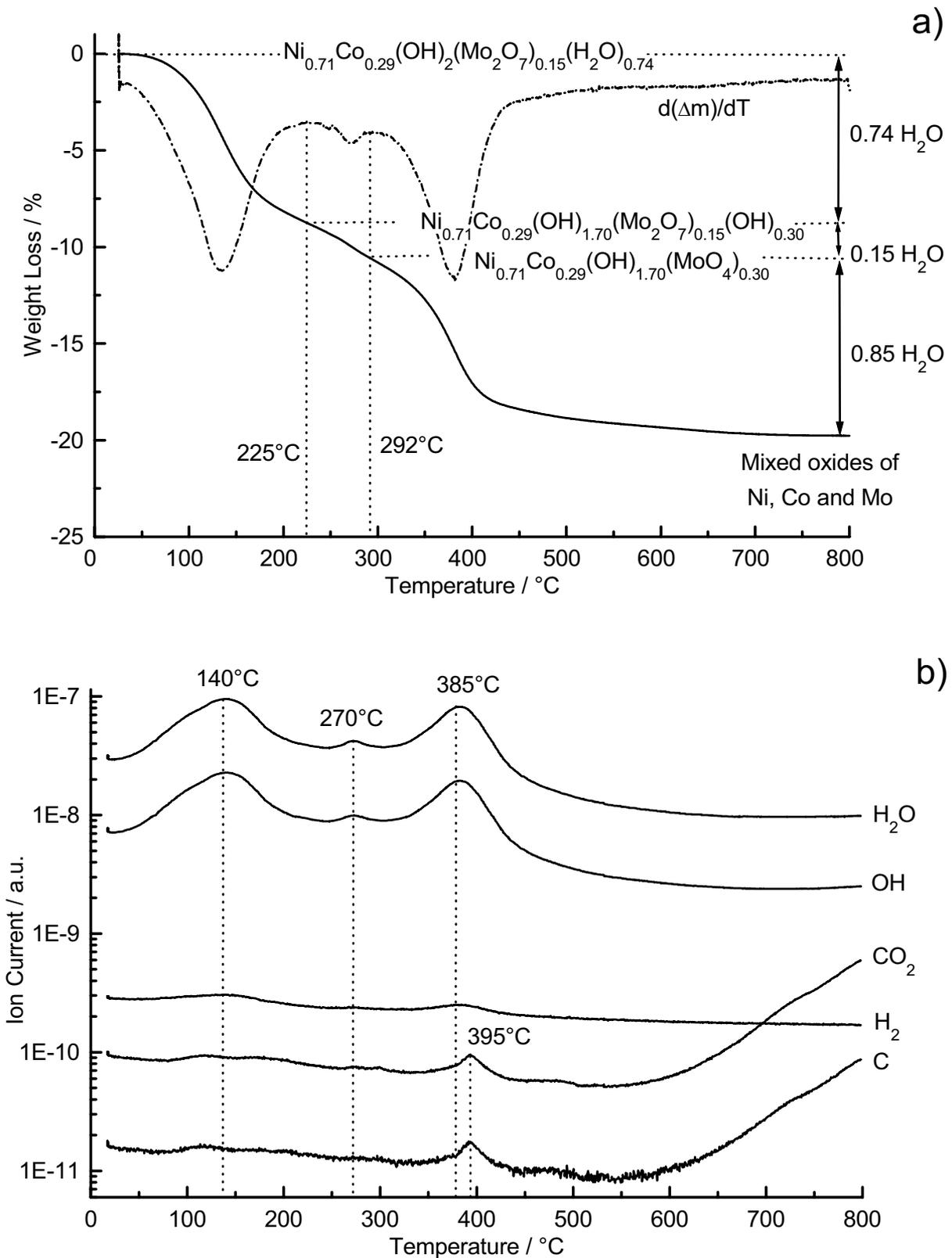
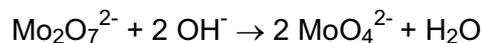
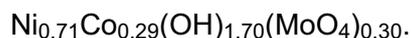


Fig. 21 : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG.

La seconde perte de masse, qui se produit entre 225°C et 292°C, pourrait correspondre à la réaction des groupes OH⁻ « libres » avec les anions Mo₂O₇²⁻, conduisant à l'obtention d'anions « isolés » MoO₄²⁻ greffés aux feuillets, suivant la réaction :



L'eau perdue est en effet détectée par spectrométrie de masse, qui montre de faibles courants ioniques pour les espèces H₂O⁺ et OH⁺. L'existence d'entités MoO₄ séparées n'a pas été prouvée sans ambiguïté à ce jour. Néanmoins, cette hypothèse est renforcée par l'observation d'une faible variation de la distance interfeuillelet dans le domaine 260-300°C (ce résultat est présentée dans le paragraphe suivant). Une étude EXAFS du matériau traité à 300°C est envisagée, afin de confirmer l'évolution des espèces interlamellaires. En acceptant l'existence de motifs MoO₄, la formule suivante pourrait être proposée pour le matériau à 292°C :



Cette formule est également en accord avec la perte de 0.15 molécules d'eau lors de la deuxième perte de masse de la courbe d'ATG.

Entre 292°C et 450°C, la perte de masse correspond à la fin de la déshydroxylation et à la destruction des feuillets. Ce résultat est corroboré par la présence de courants ioniques correspondant aux espèces H₂O⁺, OH⁺, CO₂⁺ et C⁺ à 385°C et 395°C. Le très faible taux de carbone qui est détecté est sans doute dû à une très petite pollution de notre matériau par des espèces carbonées lors de l'étape de réduction ou de l'expérience. Au dessus de 450°C, une ré-organisation des oxydes métalliques se produit, afin d'obtenir des oxydes mixtes de nickel, cobalt et molybdène, identifiés par diffraction des rayons X.

Dans le cas de la phase LDH_{0.30}(W) (Fig. 22), seuls deux pics sont présents sur la courbe dérivée de la courbe d'ATG. La première perte de masse semble être plus diffuse que dans le cas de la phase LDH_{0.30}(Mo), et rassemble les deux premières étapes observées pour la phase LDH_{0.30}(Mo). Cette différence de comportement est certainement due à la présence des anions acétates, co-intercalés dans l'espace interfeuillelet lors de l'étape de réduction de la phase LDH_{0.30}(W). Il intervient une différence dans la force des liaisons hydrogène entre les anions, les molécules d'eau et les groupes hydroxyles du feuillelet, modifiant ainsi le processus de décomposition thermique. Comme le suggèrent les résultats de la spectrométrie de masse, qui montrent des courants ioniques pour les espèces H₂O⁺ et OH⁺ dans un large intervalle de température autour de 110°C, la première étape

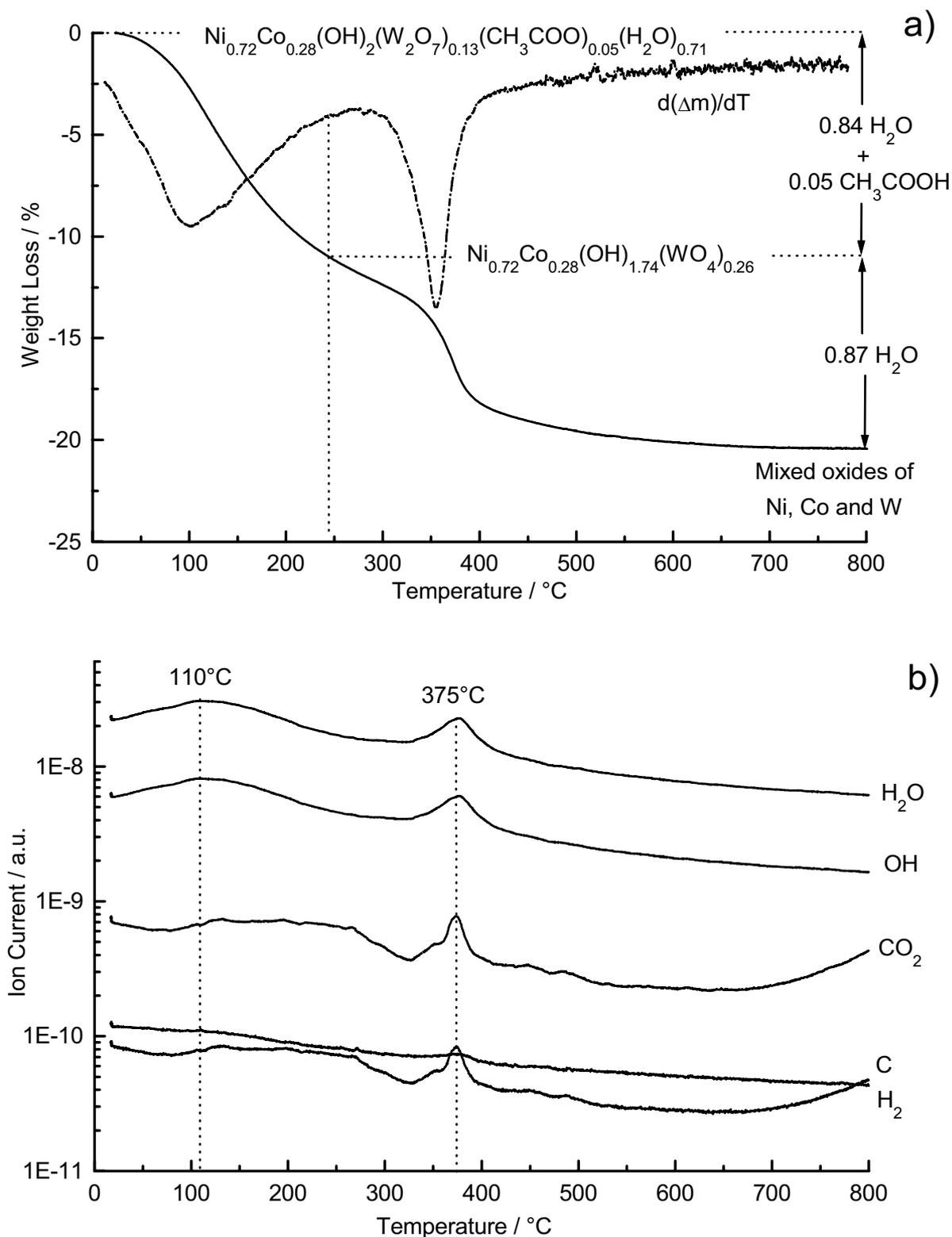


Fig. 22 : (a) Courbe d'ATG de la phase LDH_{0.30}(W) et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG.

correspond donc à la perte de l'eau intercalée, au début de la déshydroxylation, à la fragmentation et au greffage des entités tungstate. De plus, de faibles courants ioniques pour les espèces CO_2^+ et C^+ sont observés, correspondant au départ de quelques ions acétate. De même que pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$, la formule suivante peut être établie sur la base de la perte de masse de la courbe d'ATG, $\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}(\text{OH})_{1.74}(\text{WO}_4)_{0.26}$. Nous pouvons noter que, pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée pendant 12 heures à 200°C , le taux d'hydrogène, obtenu par analyse chimique, était légèrement plus élevé que celui obtenu pour la formule chimique ci-dessus, et un faible taux de carbone a été détecté. Cela peut être expliqué par le fait que, à 200°C , tous les anions acétates n'ont pas été complètement enlevés de l'espace interfeuille. La deuxième perte de masse correspond à la fin de la déshydroxylation, à la perte des anions acétates restants, et à la destruction des feuillets, comme le révèle la spectrométrie de masse, avec la présence de courants ioniques pour les espèces H_2O^+ , OH^+ , CO_2^+ et C^+ à 375°C . Le matériau final, caractérisé par diffraction des rayons X, est composé d'oxydes mixtes de nickel, cobalt et tungstène.

En conclusion, les phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{Mo})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ présentent des comportements thermiques similaires, en particulier une plus grande stabilité thermique, comparée à celle de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$ (typiquement 80°C de plus) (Fig. 23). Un tel comportement a déjà été observé dans notre laboratoire pour des LDHs contenant des chaînes $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ intercalées [16]. Il a été prouvé que le traitement thermique induit un phénomène de fragmentation des chaînes métavanadate en entités V_2O_7 , qui se greffent à deux feuillets adjacents. Ainsi, les LDHs contenant des entités vanadate intercalées sont stables thermiquement jusqu'à environ 300°C . Cette stabilité thermique accrue des LDHs intercalés avec des anions oxométallates peut s'expliquer par la présence des oxoanions dans l'espace interfeuille, qui créent de larges piliers entre deux feuillets en se greffant. Ces piliers supportent la structure lamellaire, et confèrent ainsi une plus grande stabilité thermique au matériau. Le comportement de phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés durant un traitement thermique n'est pas clairement expliqué dans la littérature ; c'est pourquoi cette étude a également été entreprise. Les résultats sont présentés par ailleurs (Partie C).

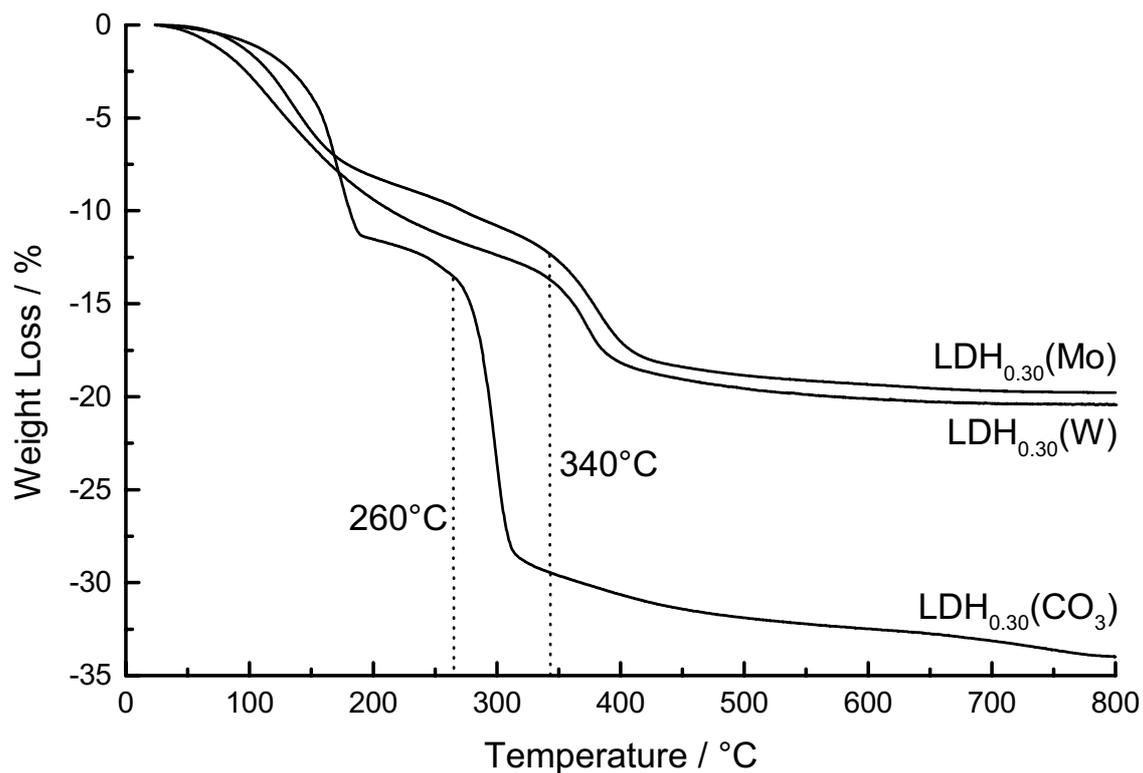


Fig. 23 : Comparaison des courbes d'ATG des phases LDH_{0.30}(Mo), LDH_{0.30}(W) et LDH_{0.30}(CO₃)

B- II- 4- 2- Etude par diffraction des rayons X des phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) traitées à différentes températures

La stabilité thermique des phases LDH_{0.30}(Mo) et LDH_{0.30}(W) a été étudiée par diffraction des rayons X (Fig. 24). Les matériaux ont été calcinés à chaque température pendant 12 heures sous courant d'oxygène. Un comportement similaire est observé pour les deux phases. Dans l'intervalle 200°C-300°C, nous n'observons aucun changement, si ce n'est la diminution de l'intensité de la raie de diffraction à 3.7 Å par rapport à celle de la raie de diffraction à 7.3 Å. Cette diminution d'intensité peut s'expliquer par une modification dans l'arrangement des espèces interfeuillet, et par le départ de quelques groupes OH, encore présents dans l'espace interfeuillet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Une simulation de diffractogrammes X réalisée à l'aide du programme DIFFaX [71] pour une phase composée d'un feuillet centrosymétrique NiO₂ et contenant des atomes d'oxygène situés dans un plan au centre de l'espace interfeuillet, a en effet montré qu'une diminution du taux d'oxygène interfeuillet par ion métallique de 1 à 0 s'accompagnait d'une diminution notable du rapport d'intensité des raies (002ℓ)/(00ℓ). De plus, la distance interfeuillet de la phase lamellaire diminue légèrement jusqu'à 7.2 Å dans le domaine 260-300°C. Ce phénomène peut être dû à la fragmentation des entités M₂O₇ en entités MO₄, comme nous l'avons suggéré dans le paragraphe précédent. La structure lamellaire est conservée jusqu'à 280-300°C. A 300°C, une destruction partielle des feuillets intervient dans certains domaines, comme le révèle l'apparition de raies de diffraction appartenant à la phase NiO. Au dessus de 300°C, la structure lamellaire disparaît, et les oxydes mixtes se forment. Ces résultats sont en accord avec les mesures d'ATG couplée avec la spectrométrie de masse, présentées dans le paragraphe précédent. Néanmoins, les températures de décomposition sont plus élevées dans les mesures d'ATG ; ceci est dû à une montée en température différente, qui induit une cinétique de réaction différente.

B- II- 5- DISCUSSION GENERALE

Durant le traitement thermique à 200°C, l'ensemble des résultats décrits auparavant suggère un greffage des entités M₂O₇²⁻ (M = Mo, W) aux feuillets, via la création de deux liaisons iono-covalentes entre deux atomes d'oxygène de l'anion M₂O₇²⁻ et deux cations des feuillets. D'un point de vue général, la structure lamellaire peut être décrite par un empilement de réseaux triangulaires (positions A, B, C). Dans chaque couche, la distance interatomique unitaire est 3.04 Å (paramètre a_{hex}). Si nous ne considérons qu'un seul tétraèdre, des calculs montrent que le molybdène possède 6 voisins oxygène à 3.50 Å, sur

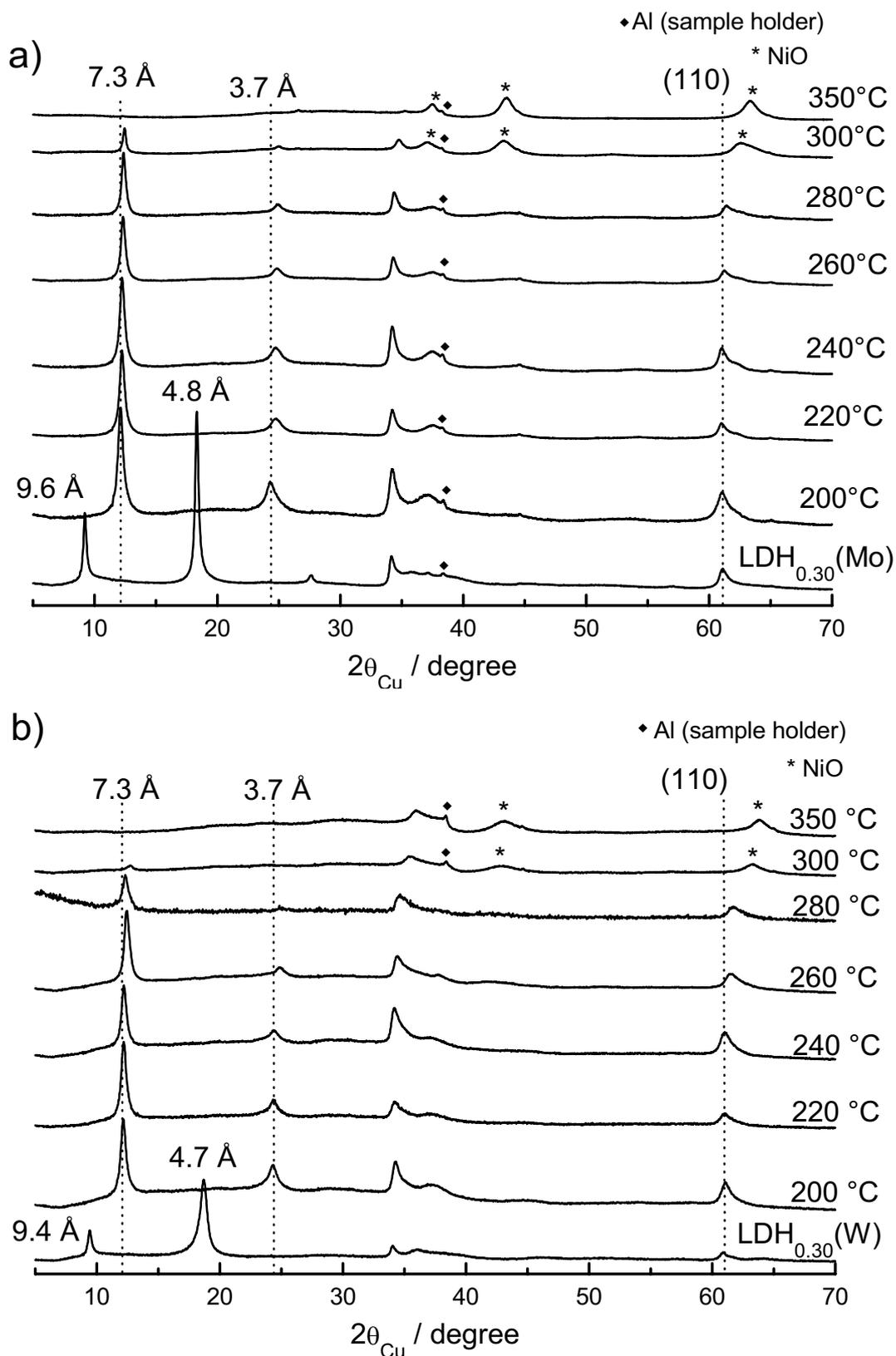


Fig. 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $LDH_{0.30}(Mo)$ et $LDH_{0.30}(W)$ chauffées à différentes températures.

la base du paramètre a_{hex} (3.04 Å, qui représente la distance métal-métal dans le feuillet) et de la distance Mo-O_{apical} (1.74 Å), déduite des résultats EXAFS (Fig. 25). Ceci est en bon accord avec l'étude EXAFS, qui avait montré l'existence d'une sphère de 6 atomes d'oxygène entourant le molybdène, avec une distance Mo-O de 3.41 Å.

Nous pouvons également discuter la position relative des deux tétraèdres dans les entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, en relation avec les divers empilements oxygénés des feuillets hydroxylés. La valeur de la distance interfeuillelet montre qu'une seule couche d'oxygène est présente entre les feuillets (Ni, Co)(OH)₂; de ce fait, une face triangulaire des tétraèdres doit être située au centre de l'espace interfeuillelet (ou dans son voisinage), et plusieurs hypothèses de greffage doivent être considérées. Les deux tétraèdres peuvent être greffés : (a) au même feuillet (Fig. 26-a), ou à deux feuillets adjacents. Dans ce cas, trois empilements oxygénés (des feuillets (Ni, Co)(OH)₂) doivent être envisagés : (b) AB BC CA (Fig. 26-b), (c) AB AB (Fig. 26-c), (d) AB CA BC (Fig. 26-d). Malheureusement, les pics de diffraction sont beaucoup trop larges pour permettre une indexation précise des diffractogrammes X, qui auraient ainsi confirmé les hypothèses d'empilement mentionnées ci-dessus. Ainsi, seules les données EXAFS sont utilisées dans la discussion.

Afin de discuter les diverses configurations des entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ et de leurs différentes orientations, nous devons considérer les distances interatomiques et l'empilement oxygéné :

- dans l'hypothèse (a) (Fig. 26-a), les atomes de molybdène greffés sont liés aux atomes d'oxygène des feuillets, et occupent les mêmes positions que les atomes d'oxygène apicaux, dans un plan qui est parallèle au feuillet ; ils doivent donc être séparés par des distances similaires que pour les atomes d'oxygène, c'est-à-dire 3.04 Å pour la distance la plus courte. Cette distance n'est pas compatible avec celle obtenue par EXAFS (3.59 Å).
- dans l'hypothèse (b), les atomes d'oxygène des feuillets présentent un empilement AB BC CA (Fig. 26-b), c'est-à-dire que les plans d'oxygène entourant l'espace interfeuillelet sont superposés. Etant donné que la distance Mo-O_{apical} est 1.74 Å, la distance entre l'atome de molybdène et les faces du tétraèdre est 0.58 Å (si on considère un tétraèdre idéal). Tous ces résultats conduisent à une distance Mo-Mo de 3.25 Å, qui n'est pas en bon accord avec la distance Mo-Mo de 3.59 Å obtenue par EXAFS.

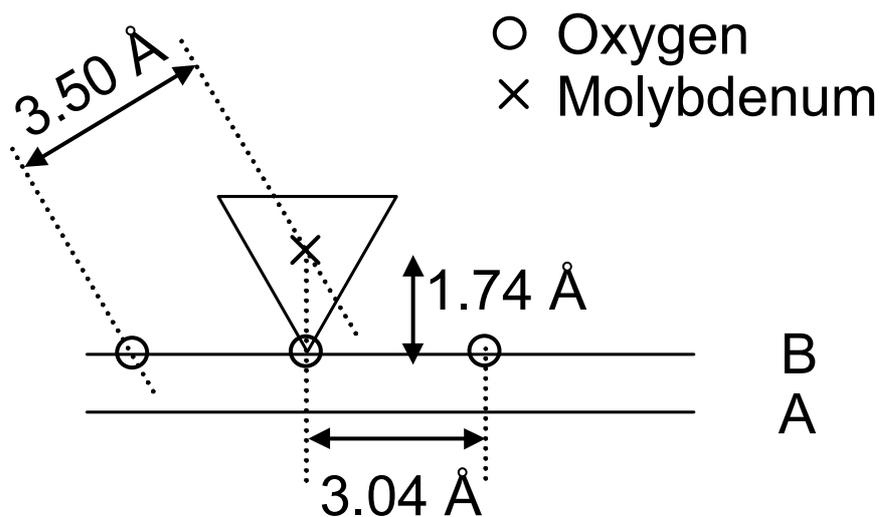


Fig. 25 : Représentation schématique d'un tétraèdre greffé à un feuillet. Les diverses distances O-O et Mo-O sont indiquées sur le dessin.

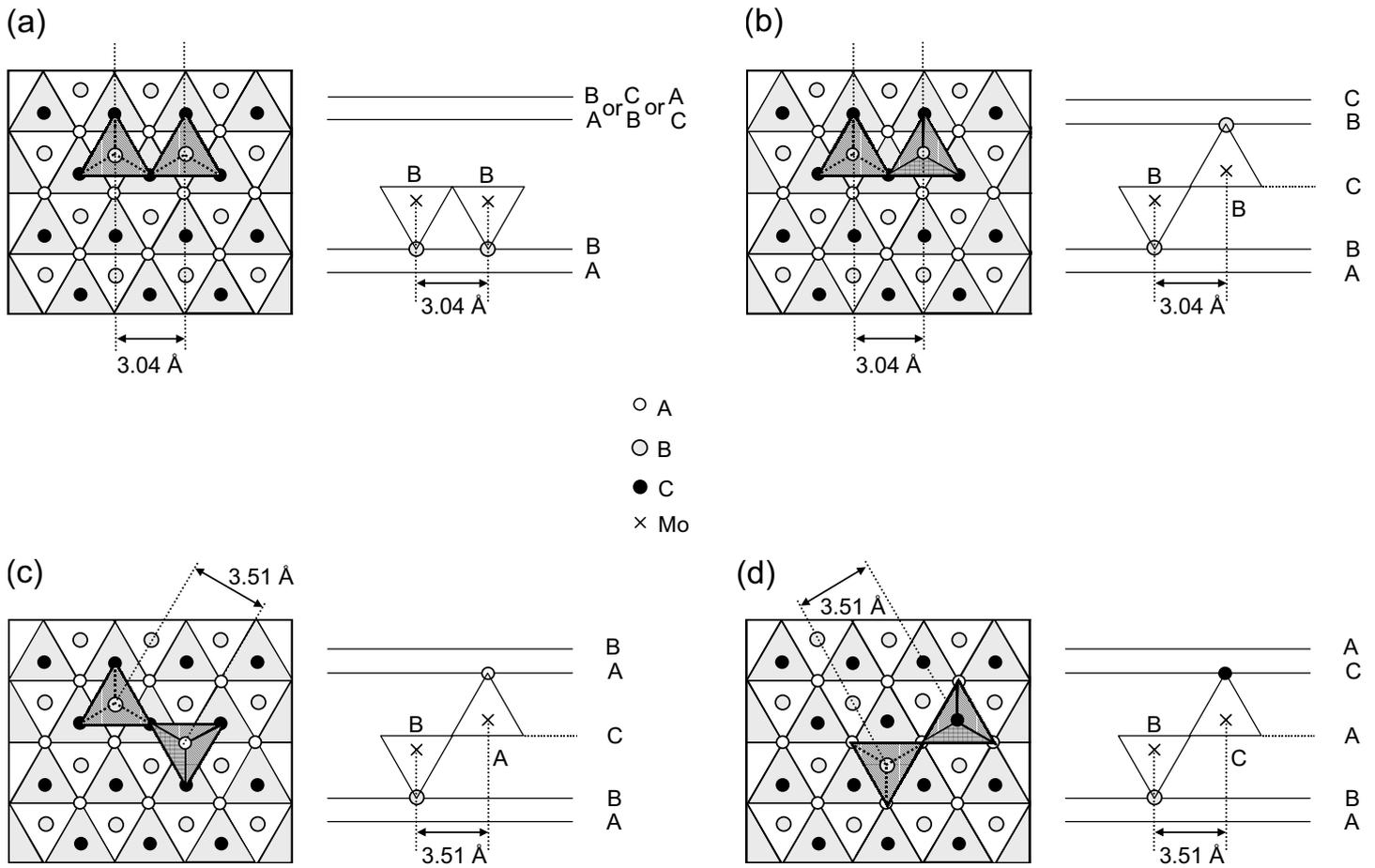


Fig. 26 : Représentation schématique de différentes configurations hypothétiques des entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ greffées : (a) au même feuillet, et à deux feuillets adjacents présentant un empilement oxygéné des feuillets (b) AB BC CA, (c) AB AB ou (d) AB CA BC

- dans les hypothèses (c) et (d) (Fig. 26-c et Fig. 26-d), les distances Mo-Mo calculées seront identiques. La distance entre les projections des atomes d'oxygène dans le plan du feuillet est 3.51 Å. Cela nous amène à une distance Mo-Mo de 3.69 Å dans l'espace interfeuillet, ce qui est en assez bon accord avec la distance obtenue par EXAFS (3.59 Å).

Nous pouvons noter que ces distances Mo-Mo ont été calculées en considérant une face triangulaire des tétraèdres MoO_4 au centre de l'espace interfeuillet. Néanmoins, ces faces des tétraèdres ne sont probablement pas parallèles aux feuillets ; un angle doit exister entre ces faces et le plan central de l'espace interfeuillet. Ce comportement induit ainsi une distance interlamellaire expérimentale plus grande que celle calculée théoriquement.

En conclusion, les entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ sont greffées à deux feuillets adjacents, qui peuvent présenter deux types d'empilements oxygénés, (AB AB) ou (AB CA BC). En effet, l'élargissement des pics de diffraction pourrait être le résultat de la coexistence des deux hypothèses de greffage.

Comme nous l'avons mentionné dans une partie précédente, un changement dans l'évolution de l'intensité relative des deux premières raies de diffraction (appartenant à la série (00ℓ)) est observé lors du traitement thermique. En effet, nous avons vu auparavant que la présence d'atomes de molybdène ou de tungstène avec le rapport Mo:Ni ou W:Ni adéquat au centre de l'espace interfeuillet, induisait une inversion des intensités des deux premières raies de diffraction, comparées à celles de la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{CO}_3)$. Ce comportement n'est pas observé pour les matériaux traités thermiquement ; afin de comprendre ce comportement, une simulation des diffractogrammes X des phases LDHs traitées thermiquement a été effectuée à l'aide du programme DIFFaX [71]. Seul le résultat concernant la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement est présenté en détail. Pour la simulation, un feuillet centrosymétrique NiO_2 a été construit en utilisant les opérations de symétrie $-3m$ et les positions des atomes de nickel (0, 0, 0) et d'oxygène (1/3, 2/3, 0.137). Les atomes d'hydrogène ont été négligés. Les entités tungstate ont été considérées comme générant deux plans de tungstène situés à une distance de 2.74 Å des plans de nickel, avec la position W (0, 0, 0), et un plan d'atomes d'oxygène au centre de l'espace interfeuillet, avec la position O (0, 0, 0) (Fig. 26). Les couches ont ensuite été empilées le long de l'axe c sur la base d'un empilement AB AB des couches d'oxygène du feuillet. Une fonction gaussienne a été utilisée pour simuler le profil. La Fig. 27 présente les schémas des configurations, ainsi que les diffractogrammes expérimental et calculé des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ de départ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement. Nous voyons clairement le bon accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour des rapports W:Ni = 0.30 et

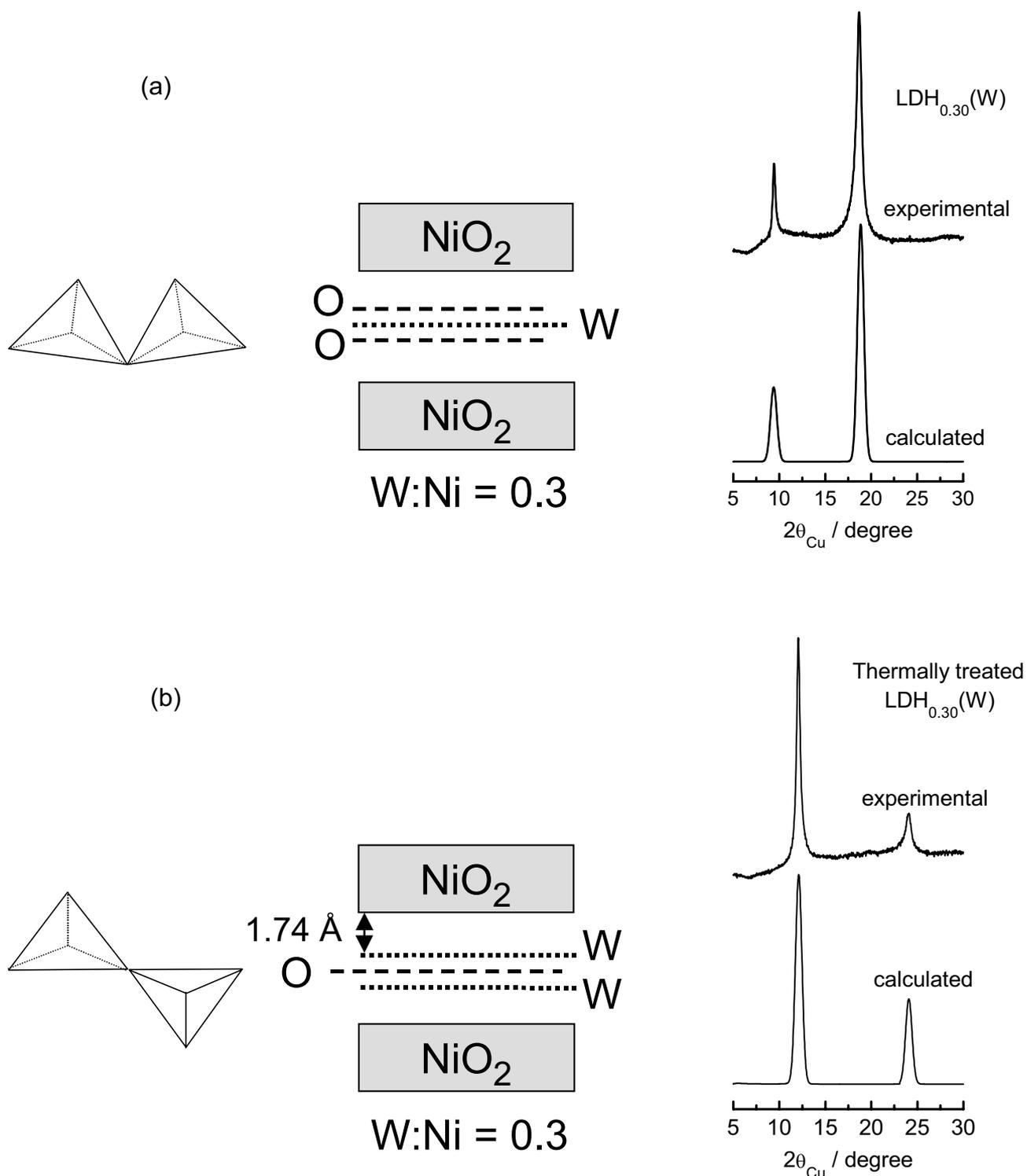
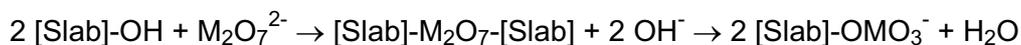


Fig. 27 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux et calculés des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement. Pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$, le feuillet WO_2 inséré entre les feuillets NiO_2 est constitué de 3 couches successives (O, W, O). Pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement, 2 feuillets de tungstène et un feuillet d'oxygène sont insérés entre les feuillets NiO_2 , avec des rapports $\text{W:Ni} = 0.30$ et $\text{W:O} = 0.40$

$W:O_{\text{interfeuillelet}} = 0.40$ pour la phase $LDH_{0.30}(W)$ traitée thermiquement. Un résultat semblable a été observé pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$ traitée thermiquement. Ainsi, le changement d'intensité relative des raies (00ℓ) est corrélé à la modification de l'arrangement des espèces $M_2O_7^{2-}$, qui se produit lors du traitement thermique.

Dans la discussion sur les résultats d'ATG, nous avons vu que les entités $M_2O_7^{2-}$ sont, dans une première étape, greffées aux feuillets. Puis la perte de molécules d'eau lors de l'augmentation de la température s'explique par la fragmentation des entités $M_2O_7^{2-}$ en deux tétraèdres MO_4 séparés. Le mécanisme de greffage/fragmentation suivant peut être proposé (Fig. 28) : dans la première étape du traitement thermique, deux liaisons iono-covalentes s'établissent entre deux atomes d'oxygène de l'anion intercalé et deux cations des feuillets. ce qui se traduit par le départ de deux groupes hydroxyles des feuillets vers l'espace interfeuillelet. A ce moment précis, seule l'eau interfeuillelet est perdue. Dans une deuxième étape, un des groupes hydroxyles réagit avec l'entité $M_2O_7^{2-}$, donnant deux tétraèdres MO_4 séparés et un proton. Ce proton réagit à son tour avec le second groupe hydroxyle, afin de former une molécule d'eau, qui est éliminée. Le mécanisme pourrait ainsi être résumé comme suit :



Afin de confirmer l'existence d'une telle entité MO_4 , qui n'a pas été formellement mise en évidence, des mesures EXAFS sont envisagées pour les matériaux traités à 300°C .

B- II- 6- CONCLUSION

Nous avons étudié du point de vue thermique des LDHs contenant des espèces oxométallates $M_2O_7^{2-}$ intercalées ($M = Mo, W$). Nous avons ainsi montré qu'un greffage se produit entre les oxoanions et les feuillets. Ce greffage est le résultat de la création de liaisons iono-covalentes fortes entre les espèces $M_2O_7^{2-}$ et les cations métalliques des feuillets. L'étude EXAFS a permis d'expliquer que le greffage des entités molybdate se fait à deux feuillets consécutifs, avec un empilement oxygéné (AB AB) ou (AB CA BC). Des simulations de diffractogrammes X des LDHs traités thermiquement ont également permis d'expliquer l'intensité des deux premières raies (00ℓ) , qui ne sont pas inversées, contrairement aux matériaux LDHs de départ. Ceci est dû au déplacement des atomes de molybdène ou de tungstène de part et d'autre du centre de l'espace interfeuillelet. De plus, nous avons montré que le greffage des entités oxométallates aux feuillets crée de larges piliers, qui confèrent une plus grande stabilité thermique aux matériaux, comparée à une

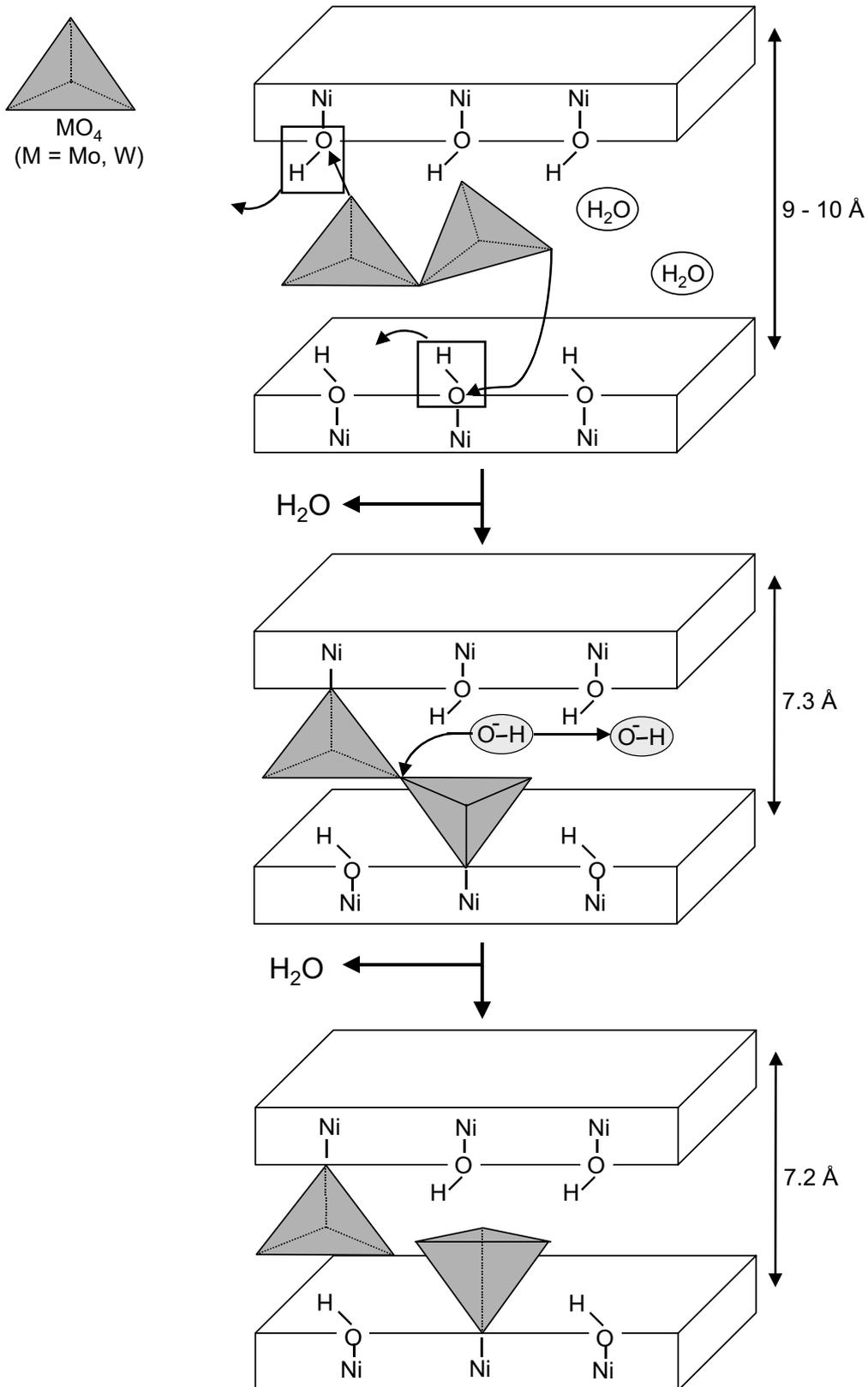


Fig. 28 : Représentation schématique du mécanisme de greffage/fragmentation proposé pour les entités $M_2O_7^{2-}$ (M = Mo, W).

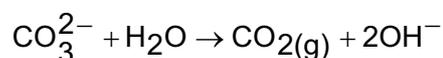
phase homologue intercalée avec des anions carbonate. Nous avons donc entrepris une étude du comportement thermique des phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés, afin d'appréhender les différences qui se produisent lors du traitement thermique par rapport aux LDHs intercalés avec des anions oxométallates.

PARTIE C-
ETUDE DU COMPORTEMENT
THERMIQUE DE PHASES LDHs
CONTENANT DES ANIONS
CARBONATE INTERCALES : MISE
EN EVIDENCE DU GREFFAGE

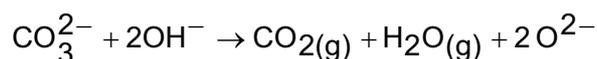
C- I- INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, un traitement thermique modéré des phases LDHs contenant des anions oxométallates intercalés conduit à un greffage des anions aux feuillets. Ce greffage se traduit par une stabilité thermique accrue de la structure lamellaire. De ce fait, nous avons entrepris l'étude du comportement de phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés, car ces phases sont détruites à des températures plus basses que leurs homologues contenant des entités oxométallates dans l'espace interfeuillelet (cf. B- II- 4- 1).

Malgré de nombreuses études récentes dans ce domaine, il existe encore des controverses sur le greffage ou le non-greffage des anions carbonate aux feuillets. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement thermique semble très difficile, et les divers auteurs qui ont travaillé sur le sujet ne proposent pas tous la même hypothèse. Pour Kanazaki, la structure lamellaire, de distance interfeuillelet 7.8 Å, est stable de la température ambiante à 200°C [73,74,76]. Entre 200°C et 400°C, il observe une phase métastable possédant une distance interfeuillelet de 6.6 Å. Cette phase serait aussi une phase lamellaire, contenant des groupes hydroxyles libres dans l'espace interfeuillelet, provenant de la réaction entre les anions carbonate et les molécules d'eau de l'espace interfeuillelet, suivant l'équation :



D'après Rives, cette hypothèse n'est pas correcte, si l'on considère la taille des anions [77] : l'occupation stérique d'un groupe hydroxyle et d'un anion carbonate parallèle aux feuillets est identique dans l'espace interfeuillelet et l'on devrait ainsi obtenir des distances interlamellaires similaires pour les LDHs contenant soit des ions OH^- soit des ions CO_3^{2-} intercalés. C'est la raison pour laquelle Rives propose un autre mécanisme, basé sur l'observation des produits de décomposition d'une phase hydrotalcite par spectrométrie de masse : les anions carbonate réagiraient avec quelques groupements hydroxyles des feuillets, selon l'équation :



Certains groupes hydroxyles des feuillets seraient donc « convertis » en ions oxyde, et le dioxyde de carbone formé dans l'espace interfeuillelet serait éliminé. La question de l'intercalation de cet ion avec les groupes hydroxyles des feuillets se pose alors. D'autres auteurs suggèrent que la décroissance de l'espace interfeuillelet de 7.8 Å à 6.6 Å pourrait s'expliquer par un bi-greffage des anions carbonate aux feuillets [78-81]. Le greffage des

anions carbonate se produirait via la substitution de 2 groupes hydroxyles appartenant, suivant les auteurs, au même feuillet ou à deux feuillets différents, par 2 atomes d'oxygène de l'ion carbonate. Stanimirova et al. annoncent que l'anion carbonate est bi-lié au même feuillet via les deux premiers voisins oxygène. Une telle configuration n'est pas envisageable car la distance O-O la plus courte dans un feuillet, supérieure à 3 Å dans n'importe quel cas, est incompatible avec les caractéristiques stériques du groupement CO₂ : à notre connaissance, la distance O-O dans l'entité carbonate libre est 2.20 Å (cette distance est calculée sur la base d'une distance C-O de 1.27 Å et d'un angle O-C-O de 120°) [72]. Les distances que l'on peut attendre pour l'entité greffée pourraient aller de 2.08 Å (calculée sur la base d'une distance C-O de 1.27 Å et d'un angle de 110°, comme dans COCl₂) à 2.30 Å (calculée sur la base d'une distance C-O de 1.27 Å et d'un angle de 130°, comme dans les acides carboxyliques R-COO-) [72]. Ces valeurs de 110° et 130° correspondent aux valeurs minimale et maximale de l'angle formé avec le carbone dans divers composés.

Nous avons donc voulu comprendre l'évolution structurale des anions carbonate lors d'un traitement thermique, à partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X *in* et *ex situ*, spectroscopie infrarouge, analyse chimique et analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

C- II- PREPARATION DES MATERIAUX LDH_{Ni,Fe}(CO₃) ET

LDH_{Ni,Co}(CO₃)

La préparation de ces matériaux a été faite par la méthode faisant appel à diverses réactions de *chimie douce*, déjà décrites auparavant (Partie B). L'oxyde NaNi_{0.70}L_{0.30}O₂ (L = Fe, Co) est ainsi préparé par réaction à haute température, puis subit une hydrolyse oxydante dans une solution de KOH(5M) + NaClO(0.8M), afin d'obtenir la phase oxyhydroxyde γ. 1 g de ce matériau est ensuite mis en suspension dans 500 mL d'eau distillée contenant 4 g de Na₂CO₃ dissous ; la réduction est faite en ajoutant 50 mL de H₂O₂(5M). Après 24 heures d'agitation, les LDHs obtenus sont filtrés, lavés et séchés à 40°C.

Afin d'envisager l'hypothèse d'un greffage des anions carbonate aux feuillets après un traitement thermique, la phase LDH_{Ni,Co}(CO₃) a été traitée à 200°C sous flux d'oxygène pendant 16 heures et une réhydratation du matériau obtenu a été effectuée pendant 24 heures dans de l'eau distillée à température ambiante.

C- III- ETUDE STRUCTURALE DES MATERIAUX INITIAUX

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ sont présentés à la Fig. 29. Comme nous l'avons montré auparavant (partie B), ces phases cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace : $R3m$), avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuillets (AB BC CA). L'indexation des diagrammes des rayons X peut être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille. Les paramètres de maille hexagonaux ($a = 3.08 \text{ \AA}$ et $c = 23.08 \text{ \AA}$ pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$, $a = 3.04 \text{ \AA}$ et $c = 23.04 \text{ \AA}$ pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$) sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [27,28].

C- IV- ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DES LDHS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X *IN SITU*

L'ensemble des diffractogrammes X *in situ* des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ est présenté respectivement aux Fig. 30 et Fig. 31. Pour les deux matériaux, des acquisitions ont été faites pour un grand nombre de températures. Seules quelques unes de ces acquisitions, correspondant aux changements les plus importants dans les diagrammes de diffraction des rayons X, sont présentées aux Fig. 30 et Fig. 31. Pour chaque composé, quatre domaines de température peuvent être distingués ; ils sont indiqués sur les figures.

L'évolution en fonction de la température de la distance interréticulaire de la première raie de diffraction (00ℓ), qui reflète la distance interlamellaire, est présentée Fig. 32. Les domaines mentionnés ci-dessus sont également représentés.

Dans le premier domaine, les diffractogrammes successifs ne subissent pas une grande évolution, particulièrement les positions des raies de diffraction. Néanmoins, nous pouvons noter une diminution progressive du rapport des intensités des raies (006) et (003), qui doit être corrélée au début du départ des molécules d'eau. En effet, comme nous l'avons souligné dans la partie précédente (Partie B), une simulation des diffractogrammes X pour une phase composée d'un feuillet centrosymétrique NiO_2 et contenant des atomes d'oxygène situés dans un plan au centre de l'espace interfeuillet a montré une diminution du rapport des intensités des raies $(002\ell)/(00\ell)$ lorsque le taux d'oxygène interfeuillet (situé dans un plan au centre de l'espace interfeuillet) diminue de 1 à 0 atome d'oxygène par cation métallique du feuillet. La valeur de 1 atome d'oxygène par cation métallique correspond approximativement au taux observé dans le matériau de départ, alors que la valeur 0.3 correspond au taux d'oxygène après le départ des molécules d'eau (seuls les anions

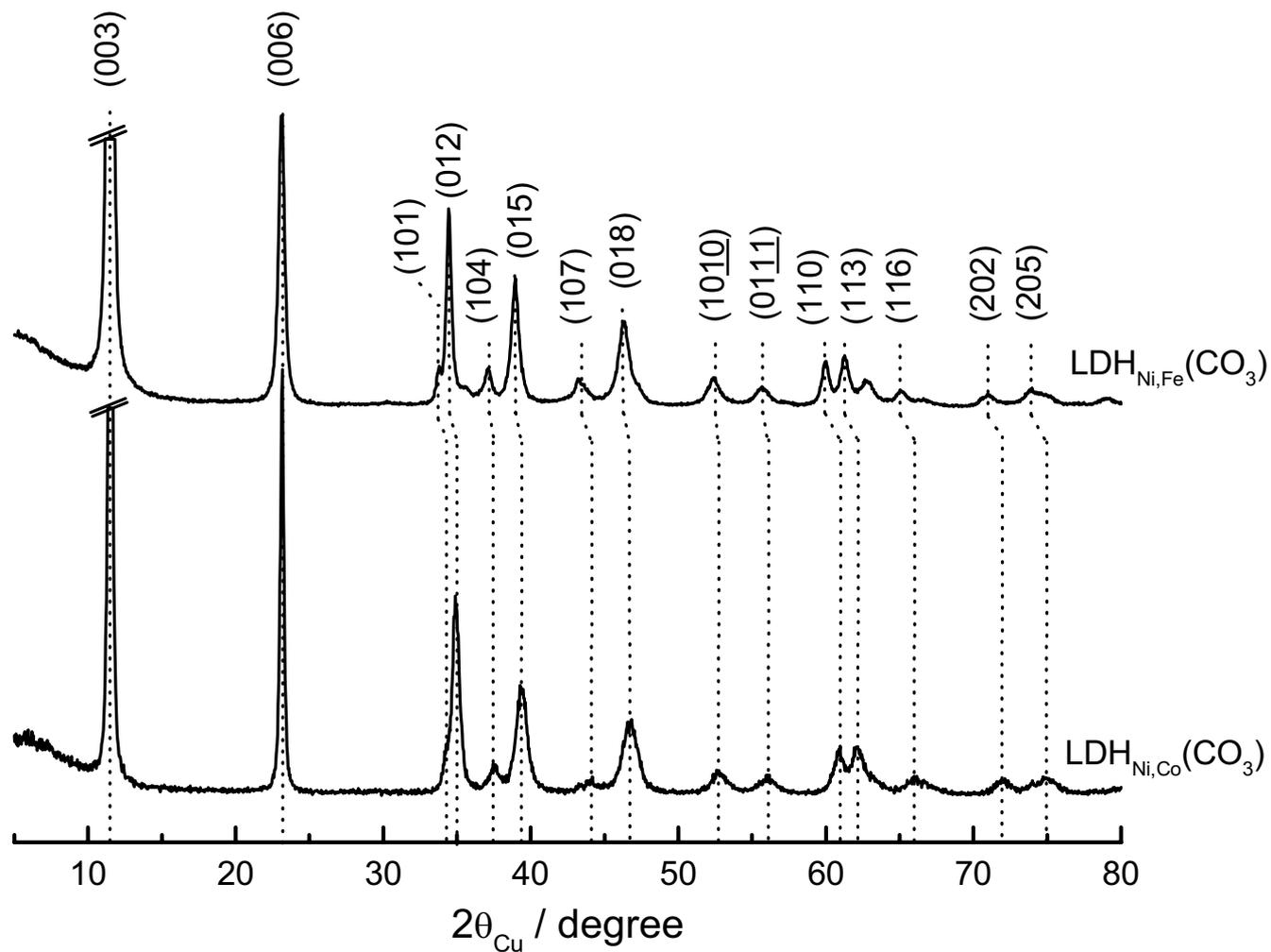


Fig. 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $LDH_{Ni,Fe}(CO_3)$ et $LDH_{Ni,Co}(CO_3)$.

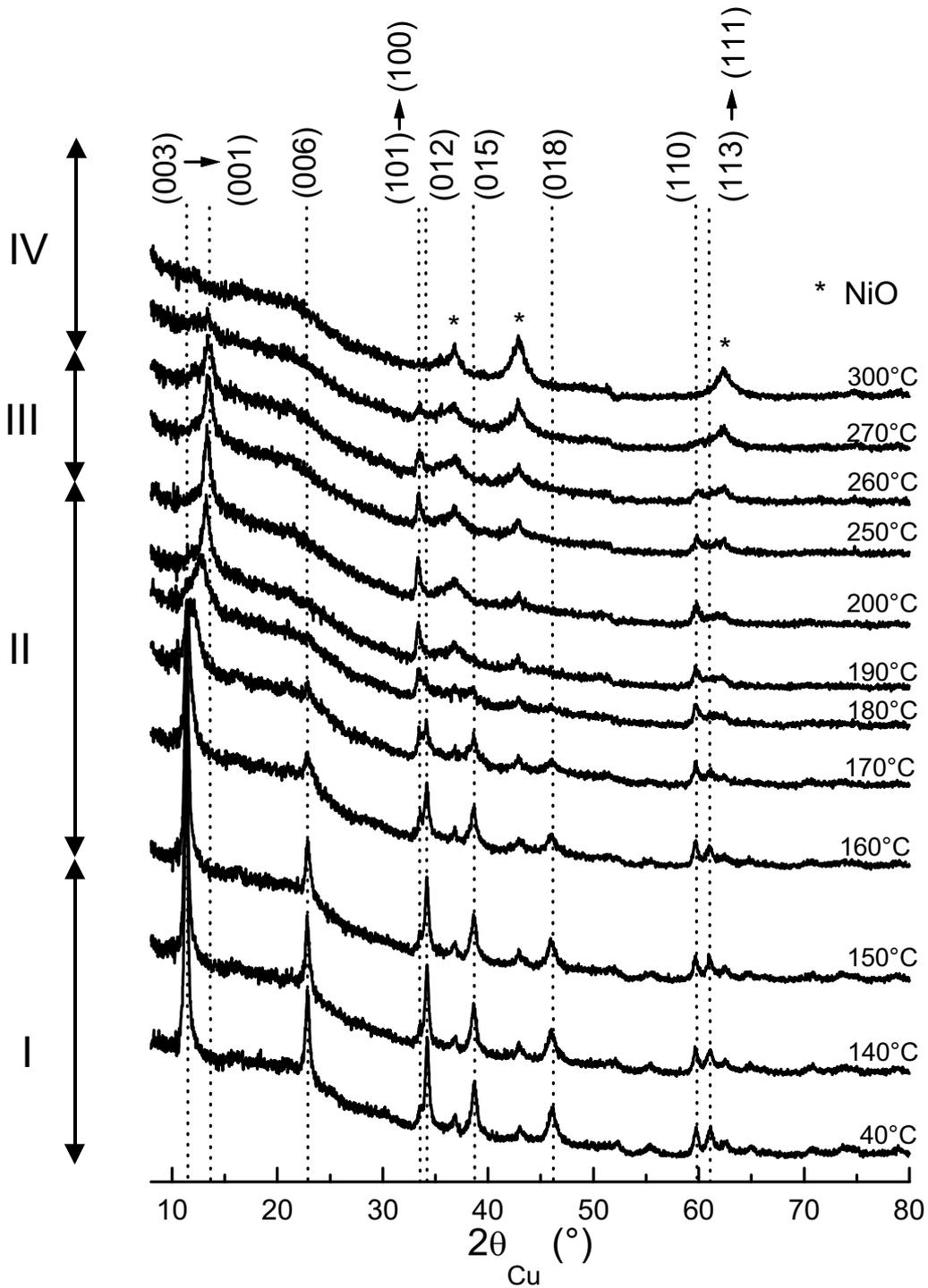


Fig. 30 : Diagrammes de diffraction des rayons X in situ de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ pour des températures allant de 40 à 300°C.

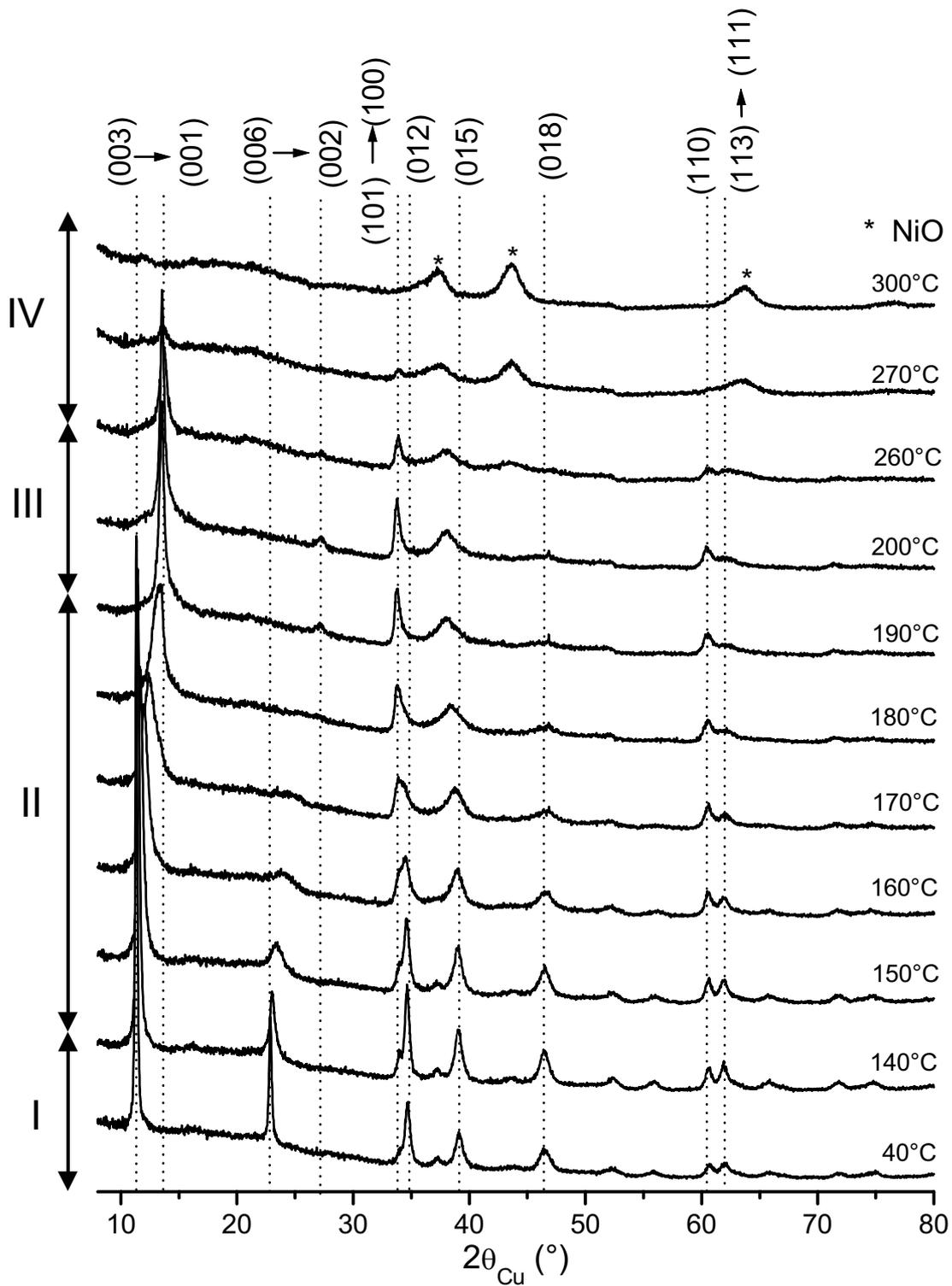


Fig. 31 : Diagrammes de diffraction des rayons X in situ de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ pour des températures allant de 40 à 300°C.

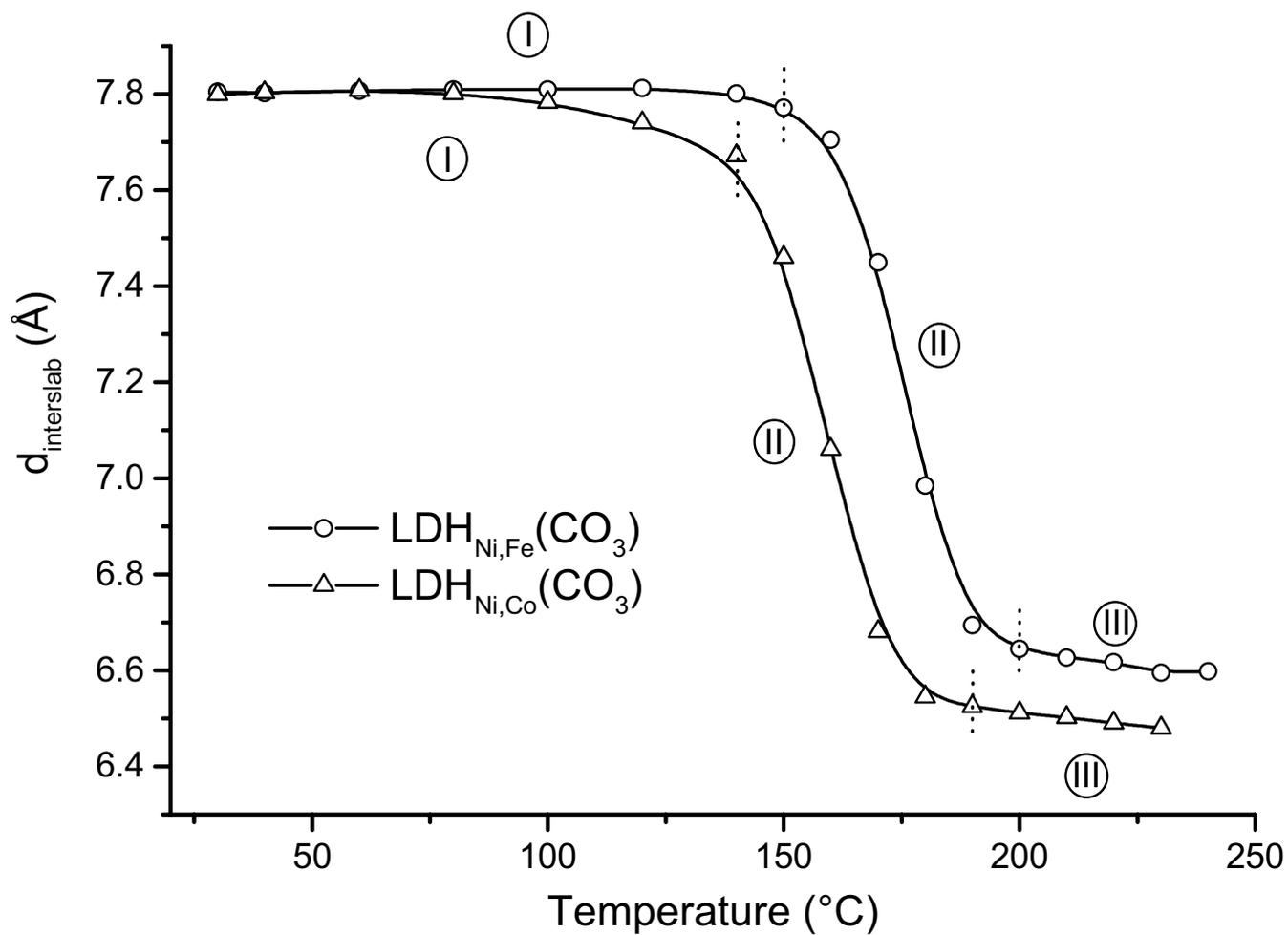


Fig. 32 : Evolution de la distance interfeuillelet dans les phases $\text{LDH}_{\text{Ni,L}}(\text{CO}_3)$ ($L = \text{Fe}, \text{Co}$) en fonction de la température.

carbonate sont encore présents dans l'espace interfeuillelet).

Comme le souligne l'évolution des diffractogrammes X et de la distance interfeuillelet (Fig. 32), le deuxième domaine se caractérise par une forte modification de la forme et des positions des raies (00ℓ), qui sont déplacées vers de plus grands angles ; la distance interlamellaire du matériau obtenu à la fin du domaine II est proche de 6.5 Å pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et de 6.6 Å pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$. Cette diminution de la distance interfeuillelet a déjà été observée par plusieurs auteurs [73,74,76,80]. L'intensité de la raie (002ℓ) décroît fortement par rapport à celle de la raie (00ℓ), ce comportement pouvant être attribué au départ de toutes les molécules d'eau interlamellaires et à un greffage possible des anions carbonate aux feuillets, comme le suggère la littérature [78-81].

Dans le troisième domaine, le matériau formé à la fin du domaine précédent semble être assez stable, comme l'indique l'absence de modification significative des raies de diffraction.

Dans le quatrième domaine, les raies de diffraction de la phase lamellaire disparaissent, et seules trois raies larges correspondant à un oxyde de type NiO sont observées. Aucun oxyde de fer ou de cobalt n'est détecté ; la formule de cet oxyde pourrait être $(\text{Ni}_{1-x}\text{L}_x)_{2/(2+x)}\text{O}$ ($\text{L} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$). En effet, les oxydes qui se forment dans la région 300-500°C sont faiblement cristallisés, en accord avec les résultats décrits dans la littérature [82]. La structure lamellaire est totalement détruite à 270°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et à 280°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$.

Nous allons maintenant étudier en détail la structure du matériau formé à la fin du domaine II, au voisinage de 200°C, à partir de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$. En effet, l'étude par diffraction des rayons X *in situ* et les résultats d'analyse thermogravimétrique présentés ultérieurement suggèrent un comportement similaire pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$.

C- V- ETUDE DU MATERIAU OBTENU APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE A 200°C DE LA PHASE LDH_{Ni,Co}(CO₃)

C- V- 1- ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X *EX SITU*

L'évolution des diffractogrammes X après un traitement thermique à 200°C et une réhydratation dans l'eau sont présentés à la Fig. 33.

Après le traitement thermique à 200°C à l'air, la nouvelle phase obtenue est également lamellaire. Seules 4 raies importantes, plus larges que celles observées dans le matériau initial, sont présentes. La raie située vers 35° ($2\theta_{Cu}$) pour le matériau chauffé ne peut plus être indexée en (101) ou (012). Cette raie doit être indexée en (100). La symétrie rhomboédrique (3 feuillets par maille unitaire) disparaît donc au profit d'une symétrie hexagonale (1 feuillet par maille unitaire). Malgré une légère modification de la forme du doublet vers 60° ($2\theta_{Cu}$), la position de la raie (110) est inchangée, ce qui montre que la distance métal-métal dans le feuillet est maintenue après le traitement thermique. De plus, le déplacement des deux premières raies de diffraction aux faibles angles montre une décroissance significative de la distance interfeuillet de 7.7 Å dans le matériau de départ à 6.5 Å après le traitement à 200°C. Le rapport d'intensité des raies (002) et (001) est beaucoup plus faible que celui des raies (006) et (003) dans le matériau de départ. Ce comportement est en accord avec les résultats observés par diffraction des rayons X *in situ*. Cette évolution des intensités des raies (00 ℓ) peut être corrélée au départ des molécules d'eau interlamellaires lors du chauffage, qui entraîne en effet une diminution de la densité électronique dans l'espace interfeuillet. Une diminution de la distance interfeuillet jusqu'à 6.8-7.3 Å a déjà été observée pour des LDHs contenant des oxoanions intercalés, tels que CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ [8-11], $V_2O_7^{4-}$ [16], $Mo_2O_7^{2-}$ et $W_2O_7^{2-}$ (Partie B- II). Cette diminution a été attribuée au greffage des entités insérées aux feuillets, via la substitution d'un groupement hydroxyle des feuillets par un atome d'oxygène des anions. Dans le cas de la phase LDH_{Ni,Co}(CO₃), la contraction de l'espace interfeuillet ne peut pas être expliquée aussi facilement, car la distance finale (6.5 Å) est plus faible que celle attendue en considérant la configuration géométrique d'entités carbonate mono-greffées aux feuillets par un atome d'oxygène (évaluée aux alentours de 6.8-7.2 Å).

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu après réhydratation (par agitation magnétique dans l'eau pendant 24 heures) de la phase LDH_{Ni,Co}(CO₃) traitée thermiquement à 200°C est également présenté à la Fig. 33. La grande similitude entre les diffractogrammes X du matériau de départ et de la phase finale, et en particulier le fait que la

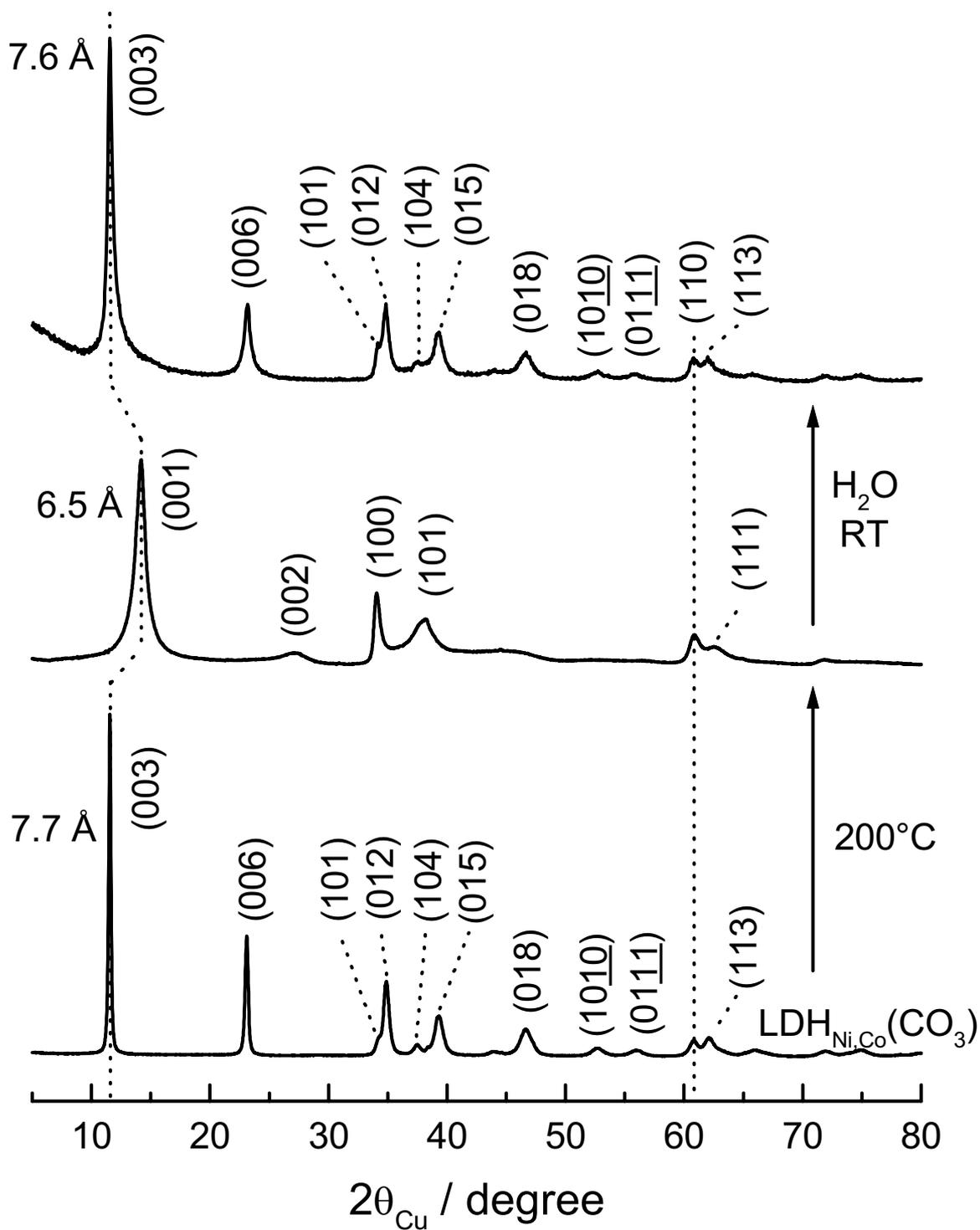


Fig. 33 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après un traitement thermique à 200°C et après réhydratation.

distance interfeuillelet initiale soit retrouvée, suggère une ré-intercalation effective des molécules d'eau dans l'espace interfeuillelet. Le diffractogramme X peut à nouveau être indexé avec trois feuilletts par maille ($a = 3.04 \text{ \AA}$ et $c = 22.95 \text{ \AA}$), avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuilletts, car l'intensité de la raie (104) est plus faible que celle de la raie (015). Le rapport des intensités des raies (006) et (003) dans le matériau final a augmenté, comparé au rapport des raies (002) et (001) dans le matériau traité thermiquement, traduisant une augmentation de la densité électronique dans l'espace interfeuillelet, et confirmant de ce fait la ré-intercalation des molécules d'eau. Néanmoins, les raies de diffraction dans le matériau réhydraté sont légèrement plus larges que dans le matériau de départ. Cet élargissement pourrait être attribué à une diminution de l'ordre, à une fragmentation des grains induite par les contraintes mises en jeu lors du processus de désintercalation/ré-intercalation des molécules d'eau ainsi qu'au changement d'empilement des feuilletts entre les phases de départ et réhydratée et le matériau traité à 200°C .

Afin de mieux comprendre la configuration géométrique adoptée par les anions carbonate dans l'espace interfeuillelet lors du traitement thermique et après réhydratation, nous avons réalisé une étude par spectroscopie infrarouge.

C- V- 2- ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après le traitement thermique à 200°C et après réhydratation, sont présentés à la Fig. 34. Le spectre infrarouge du matériau initial a été largement étudié par ailleurs [14,83]. La large bande de vibration entre 3000 et 3500 cm^{-1} et la bande de vibration à 1630 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées. La bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ vers 1360 cm^{-1} est caractéristique d'anions carbonate en symétrie plane D_{3h} . La bande de vibration $\nu_2(\text{CO}_3)$ est aussi présente vers 820 cm^{-1} .

Lorsque la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ est chauffée à 200°C , la bande de vibration $\delta(\text{H}_2\text{O})$ disparaît et l'intensité de la bande $\nu(\text{H}_2\text{O})$ semble décroître fortement, traduisant le départ des molécules d'eau de l'espace interfeuillelet. La large bande restante dans le domaine $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ n'est plus attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau, mais aux vibrations de valence $\nu(\text{OH})$. Cette bande est considérablement élargie, car les groupements hydroxyles sont soumis à de fortes interactions avec les ions carbonate. De plus, la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ se divise en deux nouvelles bandes à 1325 et 1533 cm^{-1} , alors que, dans le même temps, une bande apparaît à 1008 cm^{-1} , attribuée à la bande de vibration $\nu_1(\text{CO}_3)$. Le mode ν_1 est habituellement inactif en spectroscopie infrarouge lorsque les

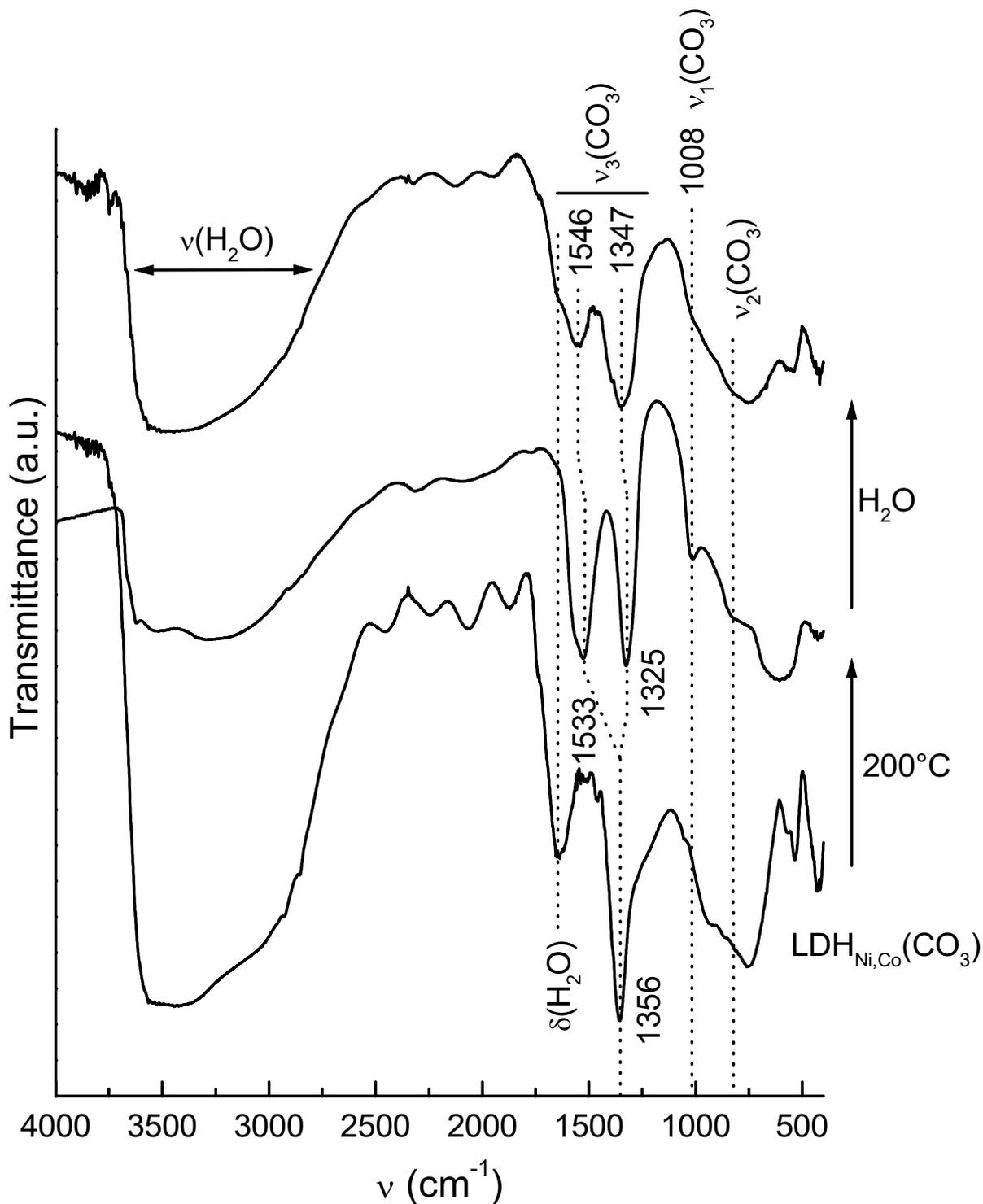


Fig. 34 : Spectres infrarouges des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après un traitement thermique à 200°C et après réhydratation.

anions carbonate sont en symétrie D_{3h} . L'apparition de cette bande correspond à un abaissement de symétrie pour l'ion carbonate, de D_{3h} à C_{2v} . D'après Nakamoto [58], l'anion carbonate est bilié si l'éclatement $\Delta\nu$ entre les deux bandes de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ est supérieur à 300 cm^{-1} , et mono-lié pour des valeurs plus faibles. Dans notre cas, $\Delta\nu$ est proche de 200 cm^{-1} , ce qui indique un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets. Ce comportement a déjà été rapporté par Tessier et al. pour des hydroxydes de nickel substitués au zinc [69].

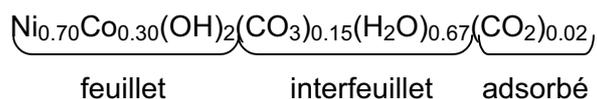
Dans la phase réhydratée, l'éclatement entre les deux bandes de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ est encore visible, indiquant que les anions carbonate sont encore mono-greffés aux feuillets. De plus, après la réhydratation, l'intensité de la bande de vibration $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ré-augmente, et la bande de vibration $\delta(\text{H}_2\text{O})$ réapparaît (épaulement vers 1630 cm^{-1}), confirmant une réintercalation de molécules d'eau. L'augmentation de la distance interfeuillelet jusqu'à 7.6 \AA dans la phase réhydratée est ainsi essentiellement due à la réintercalation des molécules d'eau dans l'espace interfeuillelet, les anions carbonate restant greffés aux feuillets.

Afin de confirmer ces résultats, des analyses chimiques des matériaux de départ, après le traitement thermique et après réhydratation ont été réalisées.

C- V- 3- ANALYSE CHIMIQUE

Les rapports $A / (\text{Ni} + \text{Co})$ (où A désigne un élément donné), calculés sur la base des pourcentages en masse, sont rassemblés dans le Tableau VII pour les phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après traitement thermique et après réhydratation. Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente, dans cette famille de matériaux, le nickel est à l'état divalent, alors que le cobalt est à l'état trivalent [31].

Afin de respecter l'électroneutralité de la phase initiale, 0.15 anions CO_3^{2-} amènent 0.30 charge négative. Les 0.02 atomes de carbone restants sont attribués aux « espèces CO_2 » adsorbées, suggérant la formule suivante :



Cette formule est similaire à celles obtenues pour des phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés [18].

Tableau VII : Valeurs des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH_{Ni,Co}(CO₃) initiale, après traitement thermique à 200°C et après réhydratation.

(1) Ces formules sont déduites des résultats expérimentaux

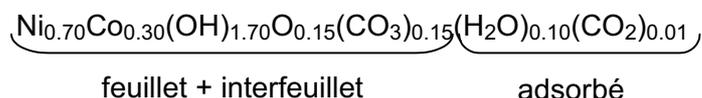
(2) Cette formule est basée sur la perte de l'eau interfeuillet et des « espèces adsorbées » de la formule du matériau de départ

Treatment		A			
		Ni	Co	C	H
No treatment	Weight %	34.52	14.95	1.73	2.82
	A/(Ni+Co)	0.70	0.30	0.17	3.35
	Calculated Weight %, deduced from $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}(\text{H}_2\text{O})_{0.67}(\text{CO}_2)_{0.02}$ (1)	35.80	15.41	1.78	2.93
200°C	Weight %	39.74	16.70	1.84	1.83
	A/(Ni+Co)	0.70	0.30	0.16	1.91
	Calculated Weight %, deduced from $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}$ (2)	40.35	17.37	1.77	1.98
	Calculated Weight %, deduced from $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_{1.70}\text{O}_{0.15}(\text{CO}_3)_{0.15}(\text{H}_2\text{O})_{0.10}(\text{CO}_2)_{0.01}$ (1)	40.13	17.23	1.88	1.89
H ₂ O, RT	Weight %	38.08	16.00	1.82	2.53
	A/(Ni+Co)	0.70	0.30	0.17	2.75
	Calculated Weight %, deduced from $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_{1.70}\text{O}_{0.15}(\text{CO}_3)_{0.15}(\text{H}_2\text{O})_{0.52}(\text{CO}_2)_{0.02}$ (1)	37.57	16.17	1.86	2.52

Pour la phase traitée à 200°C, nous pouvons noter que les pourcentages massiques de nickel, cobalt et carbone augmentent, comparativement à ceux de la phase de départ, alors que le pourcentage massique d'hydrogène diminue. Ce résultat est en accord avec la perte des molécules d'eau interfeuillet. Deux hypothèses de formules différentes peuvent être envisagées pour le matériau chauffé. On peut supposer dans un premier temps que toute l'eau interlamellaire est éliminée, les anions carbonate restant libres dans l'espace interfeuillet, ou bien envisager dans une deuxième hypothèse une déshydratation couplée à un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets. La première hypothèse nous conduit à écrire la formule théorique suivante : $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}$. Les pourcentages en masse calculés sur la base de cette formule sont présentés dans le Tableau VII. Nous voyons clairement que les taux de carbone (1.77%) et d'hydrogène (1.98%) ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux (respectivement 1.84% et 1.83%). En fait, la valeur expérimentale du taux d'hydrogène suggère que les feuillets sont partiellement déprotonés, à cause du greffage des anions carbonate. S'il y a un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets dans la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ traitée à 200°C, 0.15 anions OH^- sont remplacés par 0.15 anions CO_3^{2-} , et ces 0.15 anions OH^- capturent 0.15 ions H^+ , provenant des groupes hydroxyles des feuillets, selon le schéma :

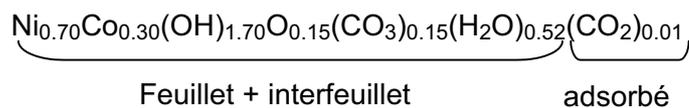


Cette hypothèse nous permet donc d'écrire la formule « chimique » théorique suivante :



Les taux des espèces adsorbées CO_2 et H_2O ont été calculés à partir des valeurs expérimentales des rapports $\text{C} / (\text{Ni} + \text{Co})$ et $\text{H} / (\text{Ni} + \text{Co})$. L'ensemble des résultats de l'analyse chimique est en meilleur accord avec cette hypothèse qu'avec la précédente. En conclusion, les résultats d'analyse chimique semblent être en accord avec l'étude infrarouge concernant le mono-greffage.

Quand la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ traitée à 200°C est maintenue sous agitation dans l'eau pendant 24 heures, les analyses chimiques révèlent que les pourcentages massiques de nickel, cobalt et carbone décroissent, alors que le pourcentage massique d'hydrogène augmente, comparés à ceux obtenus dans le matériau traité thermiquement. Ce résultat est en accord avec une ré-intercalation de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet de l'échantillon, conduisant à la formule :



Nous pouvons remarquer que le nombre de molécules d'eau dans la phase réhydratée est plus faible que dans le matériau initial (respectivement 0.52 contre 0.67). Cette tendance est en accord avec le fait que le rapport des intensités des raies (006) et (003) est plus faible dans la phase réhydratée que dans le matériau de départ (Fig. 33), et avec l'existence, dans le spectre infrarouge, de bandes de vibration $\nu(\text{H}_2\text{O})$ et $\delta(\text{H}_2\text{O})$ plus faibles pour la phase réhydratée que pour celle de départ.

L'ensemble de ces résultats renforce l'hypothèse d'un mono-greffage des anions CO_3^{2-} aux feuillets.

C- V- 4- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Le comportement thermique des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ a été étudié par ATG couplée à la spectrométrie de masse. Les courbes d'ATG ainsi que les résultats de l'analyse des produits de décomposition par spectrométrie de masse des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ sont présentés respectivement aux Fig. 35 et Fig. 36.

Comme mentionné dans la partie précédente, il y a généralement deux étapes dans la perte de masse des LDHs : (i) perte des molécules d'eau intercalées, (ii) déshydroxylation des feuillets et destruction du matériau [73,74].

Même si les courbes dérivées issues des courbes d'ATG présentent deux pics, ils ne correspondent pas exactement aux deux phénomènes décrits ci-dessus. La première perte de masse, qui se produit entre la température ambiante et 235°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et 255°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$, peut être interprétée comme traduisant la perte de l'eau interfeuillet et des espèces adsorbées, couplée au greffage des anions carbonate aux feuillets. La spectrométrie de masse couplée aux mesures d'ATG montre, dans chaque cas, deux pics de courants ioniques, correspondant à H_2O^+ et OH^+ . Ces pics sont attribués à la perte de l'eau interfeuillet et au début de la déshydroxylation des feuillets, ce phénomène étant couplé au greffage des anions carbonate aux feuillets. Les faibles courants ioniques de CO_2^+ et C^+ , qui sont également observés, sont relatifs au dioxyde de carbone adsorbé à la surface des grains [77,84,85]. Comme indiqué sur la Fig. 35-a dans le cas de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$, le point A a été placé en calculant le

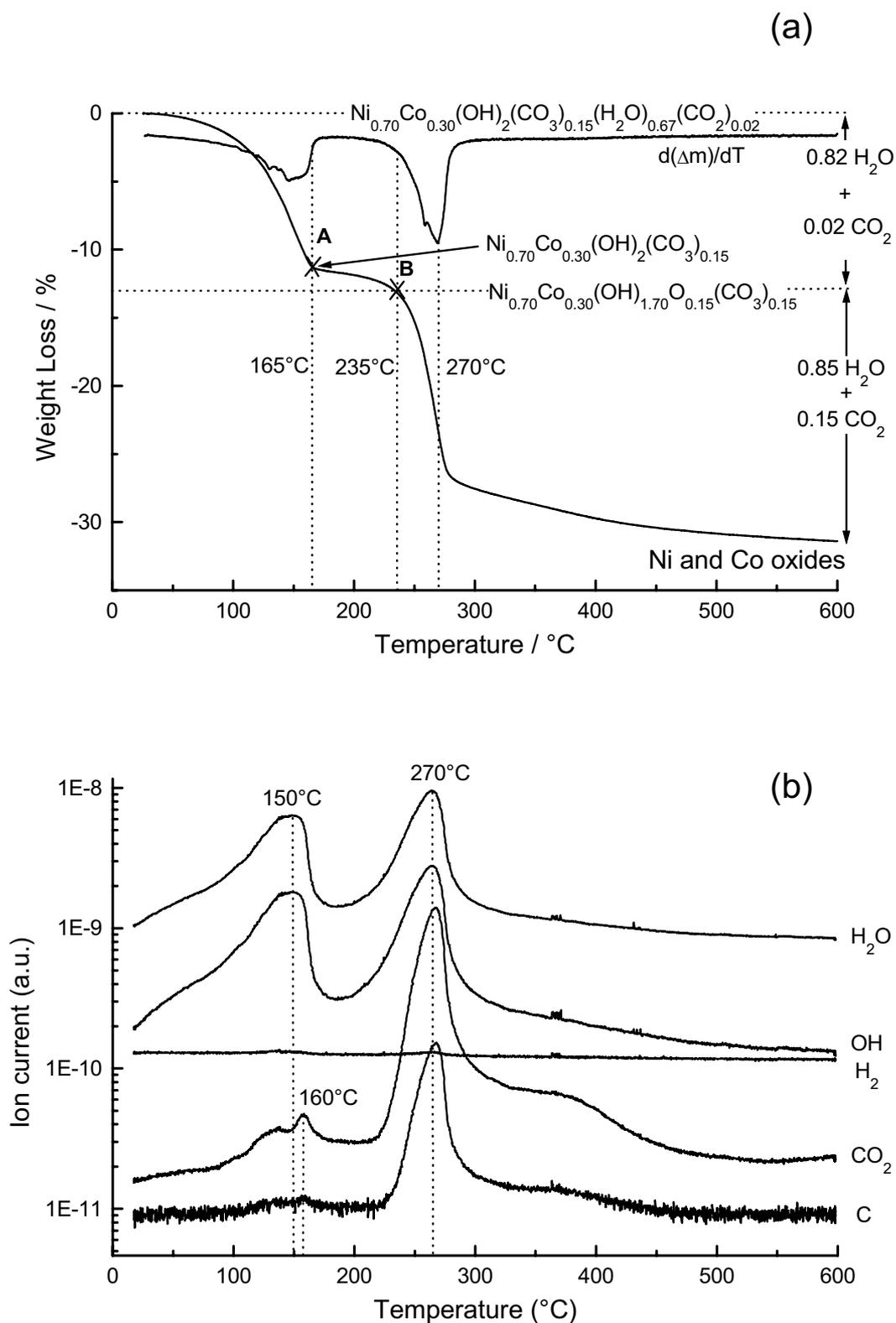


Fig. 35 : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate.

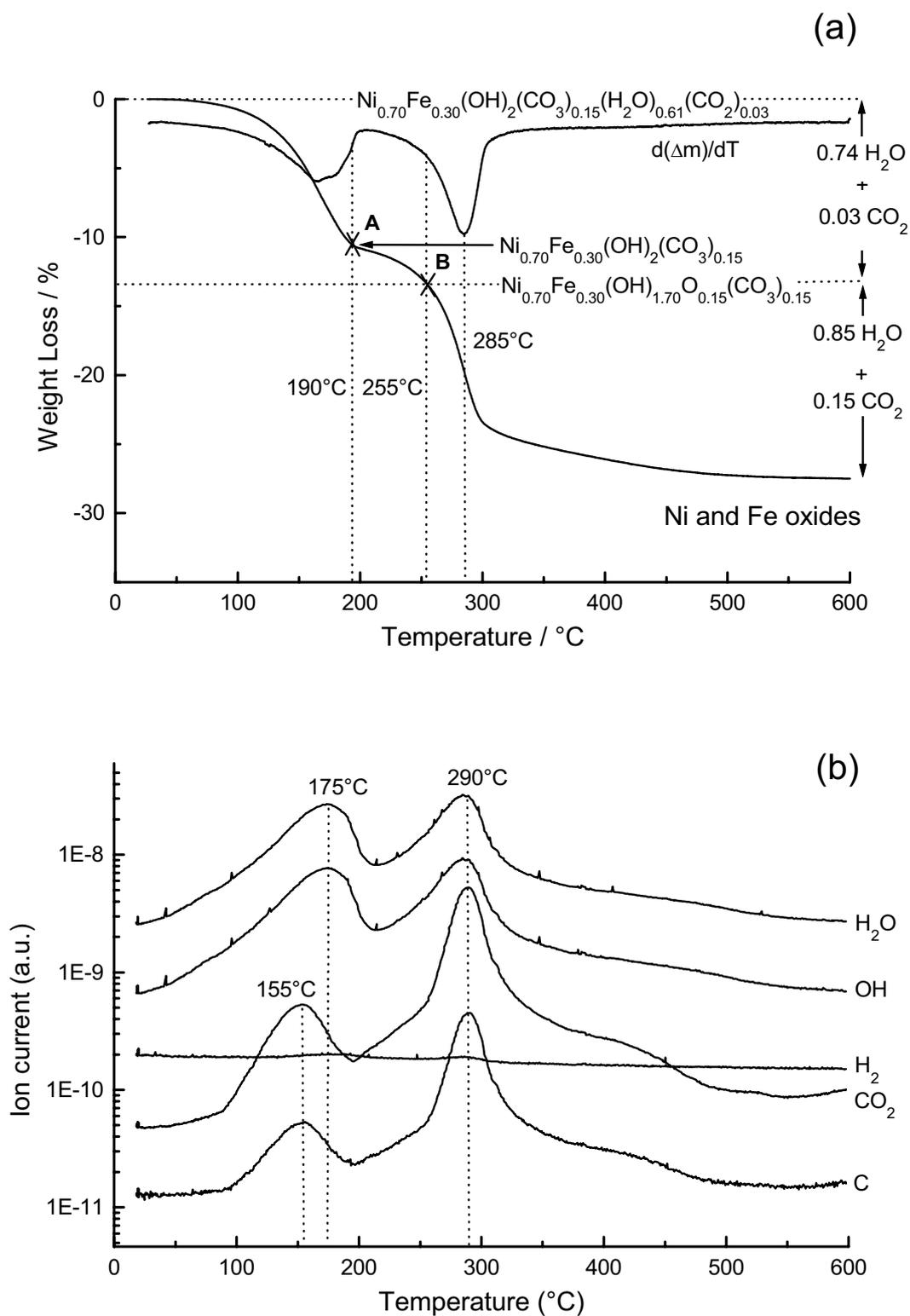


Fig. 36 : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate.

pourcentage de perte de masse théorique après la déshydratation complète du matériau, les anions carbonate restant libres dans l'espace interfeuillet (formule : $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}$), et le point B a été placé sur la base du pourcentage de perte de masse théorique, en considérant le matériau comme déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des ions carbonate (formule : $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}(\text{OH})_{1.70}\text{O}_{0.15}(\text{CO}_3)_{0.15}$, en accord avec les résultats de l'analyse chimique). Ces points A et B, placés comme indiqué ci-dessus, semblent indiquer que le greffage des anions carbonate se produit sur le pseudo-plateau entre 160 et 235°C. Un comportement similaire est observé pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ (Fig. 36). Comme dans le cas de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$, le point A correspondrait à la déshydratation complète du matériau, sans greffage des anions carbonate (formule : $\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}$), et le point B au matériau déshydraté, les ions carbonate étant mono-greffés (formule : $\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}(\text{OH})_{1.70}\text{O}_{0.15}(\text{CO}_3)_{0.15}$).

La seconde perte de masse correspond à la fin de la déshydroxylation des feuillets, à la perte des espèces carbonate et à la destruction des matériaux. Ceci est confirmé par la spectrométrie de masse, qui montre de forts courants ioniques de CO_2^+ et C^+ , en corrélation avec ceux correspondant aux espèces H_2O^+ et OH^+ .

Une étude comparative a été menée sur une phase homologue composée de feuillets (Ni, Al) (notée $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$). Les courbes d'ATG et de spectrométrie de masse de cette phase sont présentées à la Fig. 37. Il apparaît que cette phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$ présente un comportement thermique analogue à ceux adoptés par les phases au cobalt ou au fer, avec toutefois un retard dans les étapes de décomposition. La phase déshydratée et greffée apparaît à 305°C dans le cas de l'aluminium, contre respectivement 235 ou 255°C dans le cas du cobalt et du fer, alors que le deuxième pic de la dérivée se situe à 350°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$, contre 285°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et 270°C pour la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$. Ce comportement pourrait être dû à une plus grande affinité des molécules d'eau pour l'aluminium que pour le fer ou le cobalt, se traduisant par un départ différé des molécules d'eau de l'espace interfeuillet dans le cas de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$.

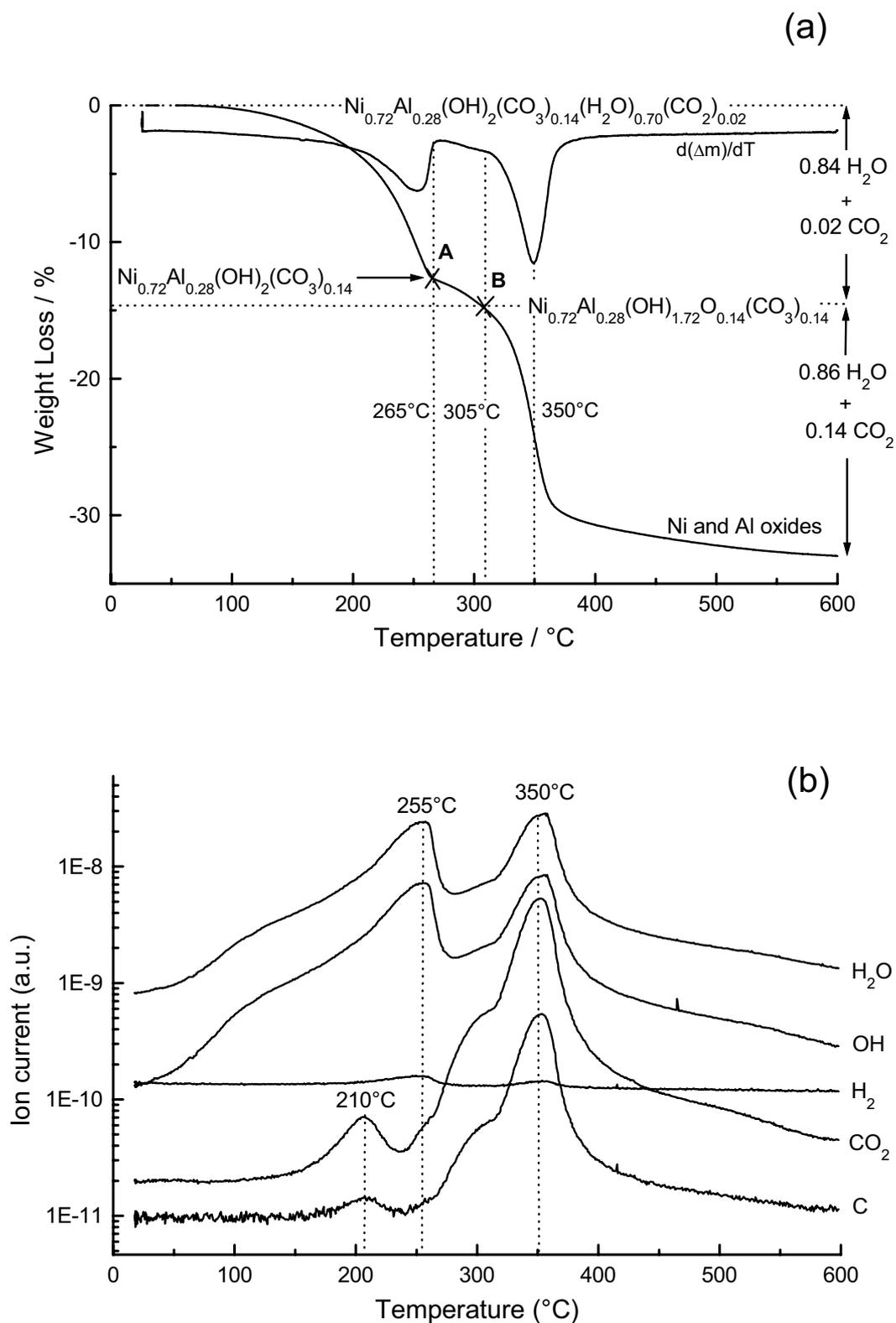
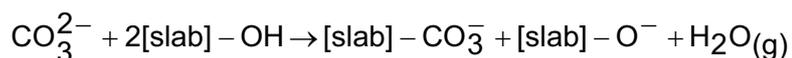


Fig. 37 : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate.

C- VI- DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DE L'ESPACE INTERFEUILLET

Toutes les techniques de caractérisation mises en œuvre ont montré qu'un traitement thermique modéré de phases LDHs contenant des anions carbonate intercalés induit la formation d'une nouvelle phase lamellaire, caractérisée par une distance interfeuille plus faible (approximativement 6.5-6.6 Å contre 7.7 Å pour les matériaux initiaux). Il a été montré que le dioxyde de carbone n'était pratiquement pas perdu lors de ce traitement, prouvant que les anions carbonate restent dans l'espace interfeuille durant cette étape. Ce comportement s'explique par un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets ; un schéma du mécanisme est proposé à la Fig. 38. Lors du traitement thermique, une liaison iono-covalente se crée entre un cation du feuillet et un atome d'oxygène de l'anion carbonate, via la substitution d'un des groupements hydroxyles du feuillet. Ce groupe hydroxyle en déprotone un autre, afin de former une molécule d'eau. Ce mécanisme est résumé schématiquement dans l'équation suivante :



La distance entre le plan d'oxygène du feuillet et le centre de l'atome d'oxygène situé dans l'espace interfeuille est de 2.42 Å (distance calculée en prenant 1.40 Å comme rayon de l'anion oxygène). Ce résultat nous conduit ainsi à des distances interfeuillets théoriques comprises entre 6.8 et 7.2 Å ; néanmoins, ces distances interfeuillets théoriques sont légèrement supérieures à celles observées (6.5-6.6 Å).

La valeur de la distance interfeuille, proche de 6.5-6.6 Å, doit être comparée aux distances interfeuille obtenues pour des hydroxynitrates de nickel et de zinc, $\text{Ni}_{1+x}(\text{OH})_{2x}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, respectivement 6.88 Å et 7.038 Å [86]. Dans ce cas, l'anion NO_3^- est lié au feuillet par une liaison N-O, de longueur proche de 1.40 Å. La longueur de la liaison C-O, proche de 1.27 Å [72] est plus courte, ce qui peut expliquer la distance interfeuille plus faible dans les phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ traitées thermiquement.

De plus, Louër et al. annoncent qu'une distribution statistique des anions dans l'espace interfeuille conduit à une symétrie hexagonale (comme dans le cas de $\text{Ni}_{1+x}(\text{OH})_{2x}(\text{NO}_3)_2$) ; au contraire, une distribution parfaitement ordonnée doit conduire à un abaissement de symétrie du réseau (orthorhombique ou monoclinique, comme dans le cas de $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$). Les matériaux traités thermiquement étudiés dans cette partie présentent une symétrie hexagonale, ce qui suggère que les anions carbonate sont distribués et greffés de façon statistique dans l'espace interfeuille. De plus, les rapports $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ et

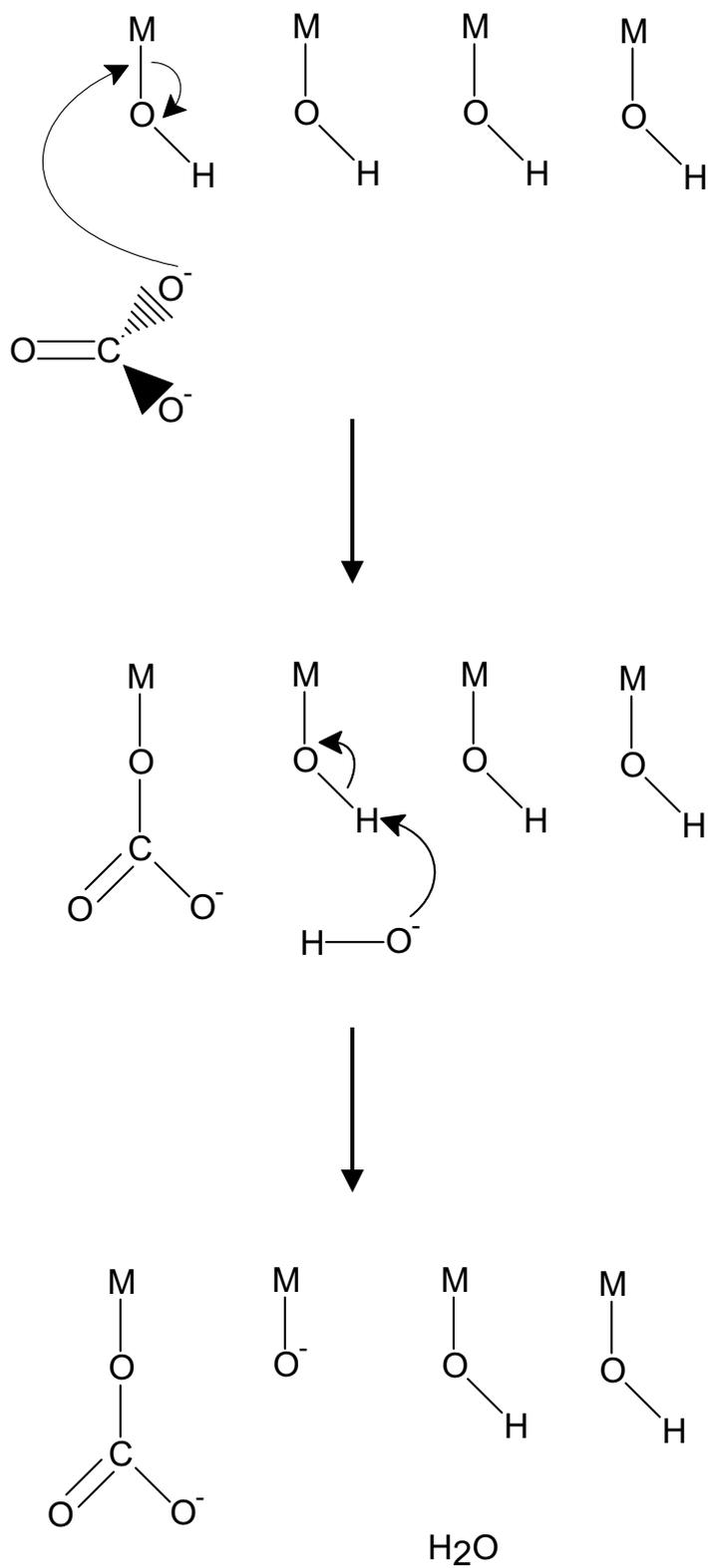


Fig. 38 : Représentation schématique du mécanisme de greffage des anions carbonate aux feuillets

Fe/(Ni+Fe) sont proches de 1/3 dans les phases étudiées, ce qui est également compatible avec une symétrie hexagonale.

C- VII- CONCLUSION

Nous avons étudié du point de vue thermique des LDHs contenant des anions carbonate intercalés. La spectroscopie infrarouge, ainsi que les résultats d'analyse chimique nous ont permis de mettre en évidence un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets hydroxylés. Ce greffage est le résultat de la création d'une liaison iono-covalente forte entre les anions carbonate et les cations métalliques des feuillets, via la substitution de certains groupes hydroxyles des feuillets par un atome d'oxygène des anions carbonate. Nous avons également montré à l'aide des mesures d'ATG que, dans un premier temps, il y avait sans doute perte de l'eau interfeuille et des espèces adsorbées puis, dans un deuxième temps, mono-greffage des anions carbonate. L'hypothèse de ce mono-greffage est renforcée par le fait que l'on puisse ré-intercaler des molécules d'eau, après la mise en suspension du matériau traité à 200°C, alors que cela n'avait pas été possible dans le cas des phases contenant des anions oxométallates intercalés. Dans ce dernier cas, les anions étaient bi-greffés à deux feuillets consécutifs, empêchant ainsi le ré-écartement des feuillets lors de la tentative de réhydratation. Ce bi-greffage des anions oxométallates intercalés aux feuillets conférerait ainsi une plus grande stabilité thermique aux phases LDHs correspondantes, comparativement à celles homologues contenant des anions carbonate intercalés.

PARTIE D-
INTERCALATION ET
OLIGOMERISATION D'ANIONS
ACRYLATE ENTRE LES
FEUILLETS D'HYDROXYDES
DOUBLES LAMELLAIRES

D- I- CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

D- I- 1- LE CONTEXTE DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES- INORGANIQUES (MHOI)

Les matériaux hybrides organiques – inorganiques (MHOI) connaissent actuellement un grand développement dans des domaines aussi variés que l'optique, le magnétisme ou la biologie [87]. Sanchez propose comme définition d'un MHOI « Tout système organominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou minérale, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres » [88]. Associées à l'échelle nanométrique, les composantes organique et minérale conduisent à un MHOI généralement monophasé que certains appellent aussi « composite moléculaire » ou « nanocomposite » ; au sens strict du terme, cette appellation de « composite » est abusive dans le cas de matériaux monophasés. En effet, un matériau composite est par nature polyphasé.

Dans les matériaux hybrides, au moins trois types d'arrangement des composantes l'une par rapport à l'autre sont alors possibles à l'échelle nanométrique :

- les réseaux inorganiques et organiques sont interpénétrés, voire interconnectés (organisation tridimensionnelle)
- les composantes inorganiques et organiques s'alternent sous la forme de feuillets (organisation bidimensionnelle)
- les composantes forment des particules sphériques de type « core-shell », où le cœur est généralement inorganique et l'écorce organique.

L'intercalation de macromolécules entre les feuillets rigides des LDHs correspond à l'avant dernier de ces systèmes. Depuis quelques années, ces composés sont très étudiés par des spécialistes de la chimie du solide et plus récemment par les polyméristes. Cette organisation bidimensionnelle se retrouve également dans des composés de type phosphates de zirconium α et γ ou MPS_3 ($M = Mn, Cd$) [1,3].

D'un point de vue général, les principales méthodes d'obtention de matériaux contenant des macromolécules entre des feuillets inorganiques sont :

- la précipitation de feuillets minéraux ou la reconstruction après exfoliation dans une solution macromoléculaire [89,90]
- l'intercalation directe de macromolécules préformées [91-95]
- la polymérisation intralamellaire de monomères intercalés [96-98]

- l'intercalation et la polymérisation redox simultanée de monomères (« Redox Intercalative Polymerisation », notée RIP par la suite), au cours de laquelle le processus d'intercalation coïncide avec la réduction spontanée de la composante minérale et la polymérisation oxydante des monomères [99-102].

Ce travail, où la synthèse des LDHs hybrides a été effectuée par la technique de *chimie douce*, relève des 3 dernières voies citées, privilégiant l'intercalation d'espèces organiques entre les feuillets minéraux préformés.

D- I- 2- LDHs CONTENANT DES ANIONS ORGANIQUES INTERCALES

D- I- 2- 1- Les problèmes rencontrés lors de la synthèse

L'examen attentif de la littérature montre que de nombreux anions organiques peuvent être intercalés dans des LDHs. Cependant, ces MHOI présentent certaines spécificités par rapport aux matrices LDHs contenant des ions inorganiques intercalés. En effet, dans les MHOI, il y a à la fois disparité entre les propriétés physico-chimiques de la matrice et celles des molécules organiques invitées et disparité structurale entre un édifice moléculaire covalent à squelette souvent hydrophobe et un réseau minéral iono-covalent étendu hydrophile [33]. Lors de l'intercalation d'anions organiques, il faut prendre en compte la répartition électronique sur le squelette organique et aussi les interactions possibles entre les anions eux-mêmes. Ainsi, la préparation de phases LDHs hybrides organiques-inorganiques s'avère beaucoup plus complexe que celle des composés LDHs inorganiques. Il apparaît qu'à chaque composition $M^{II}L^{III}-X^{n-}$ correspondent une méthode et des conditions de synthèse spécifiques. Ceci est dû à :

- la nature chimique des molécules organiques
- leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, pKa...)

Les matériaux hybrides polymères / LDH ont été relativement peu étudiés et leurs voies de préparation ont été basées sur les propriétés d'échange ou sur la capacité des feuillets à être précipités à partir des nitrates métalliques précurseurs, dans une solution contenant les espèces anioniques à intercaler [103-108].

D- I- 2- 2- Bilan bibliographique sur l'intercalation et l'orientation de divers (poly)anions carboxylate dans les LDHs

Les deux grandes familles d'anions organiques les plus étudiées sont les ions carboxylate et les ions sulfonate. Notre étude portant sur l'intercalation de molécules acrylate, nous nous limiterons à un bref rappel bibliographique sur la première famille dont la formule chimique des principaux membres est rappelée à la Fig. 39.

Carlino présente dans un article récent les résultats de l'intercalation d'anions carboxylate dans différentes matrices LDHs [23]. Ainsi, il ne semble exister aucune restriction à l'intercalation quant à la géométrie des molécules, leur taille ou encore le nombre de leurs fonctions anioniques.

En 1989, Tanaka et al. ont rapporté l'intercalation d'anions acrylate dans un LDH à matrice MgAl [103]. La réaction a été conduite par échange anionique à partir de LDHs contenant différents anions : CO_3^{2-} , Cl^- ou NO_3^- . Seule la phase contenant des anions nitrate permet un échange total, alors que cet échange s'est avéré impossible à partir du LDH contenant des anions carbonate et seulement partiel à partir du LDH contenant des anions chlorure. Ceci est à corréliser avec l'échelle d'affinité proposée par Mendiboure (cf. B- II- 1- 1) [26]. L'autre explication avancée est que l'épaisseur de l'espace interfeuillelet initial est plus importante dans la phase nitrate que dans les autres phases, favorisant alors l'échange anionique. De plus, il a été possible de réaliser la polymérisation radicalaire des anions acrylate intercalés par amorçage chimique en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, à 80°C pendant 24 heures ; cette polymérisation s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet.

Oriakhi et al., en 1996, ont pour leur part rapporté l'intercalation d'anions polyacrylate dans différentes matrices (ZnAl, MgAl et CaAl) [108]. Les distances interfeuillelets mesurées sont toutes du même ordre de grandeur (12.0 à 12.4 Å) et inférieures à celle annoncées par Tanaka et al.. Les auteurs suggèrent un arrangement macromoléculaire en bicouche dans l'espace interfeuillelet.

Un autre anion fortement étudié est le téréphtalate. Kooli et al. [109] et Newman et al. [110] ont ainsi montré que le type d'anions présents dans les précurseurs (Cl^- ou NO_3^-)

n'influçait pas le matériau final, mais que le rapport $x = \frac{M^{\text{III}}}{M^{\text{II}} + M^{\text{III}}}$ était un facteur

déterminant. Ainsi, pour $x \geq 0.30$, les distances interlamellaires mesurées sont de l'ordre de 14.0-14.3 Å ; l'analyse chimique montre que seul l'anion téréphtalate est intercalé et il a été déduit de considérations géométriques que l'anion est perpendiculaire aux feuillettes, avec les deux fonctions carboxylate face aux feuillettes. En revanche, pour $x < 0.30$, quasiment

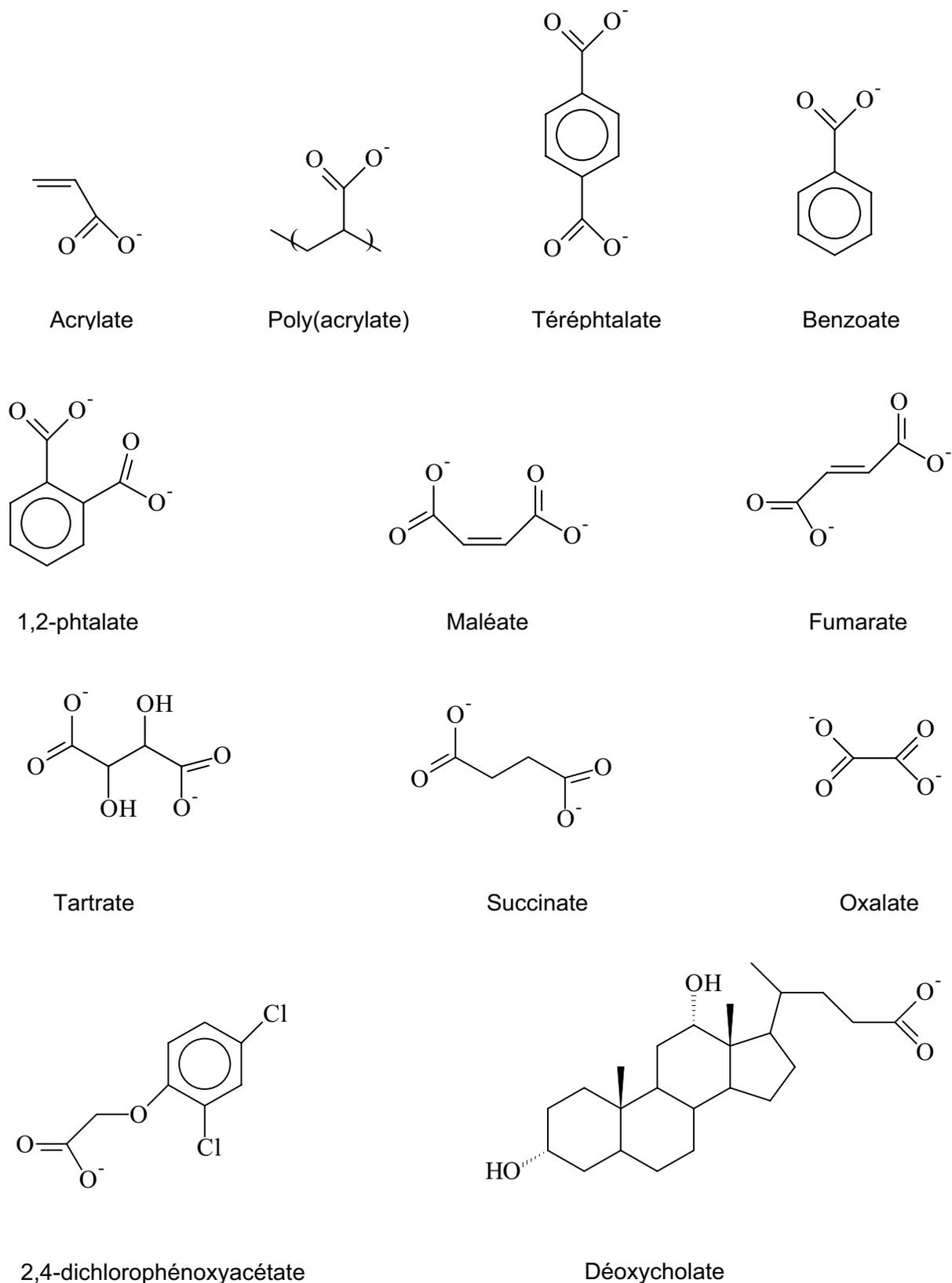


Fig. 39 : Formule chimique de diverses molécules possédant une fonction carboxylate et dont l'intercalation dans les LDHs a été rapportée dans la littérature

seuls les anions nitrate ou chlorure sont intercalés. Les distances interfeuillet sont alors de 8.4 Å. Des simulations réalisées par Newman et al., confrontées aux mesures expérimentales, ont révélé que l'orientation du téréphtalate dépend fortement de la charge du feuillet et du nombre de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. Ces résultats ont été également observés avec l'anion benzoate de structure similaire [109].

Millange et al. ont très récemment étudié le comportement d'anions dicarboxylate isomères [111]. Ils ont ainsi démontré que le téréphtalate (disubstitué en para) s'insérait en mono-couche perpendiculairement aux feuillets CaAl pour atteindre une distance interfeuillet de 13.4 Å alors que le 1,2-phtalate (disubstitué en ortho) s'organise en bicouche, donnant une distance interlamellaire de 14.8 Å. En outre, ils ont montré que si on part d'un mélange équimolaire des deux anions, le 1,2-phtalate s'intercale en premier et s'échange ensuite avec le téréphtalate. Des observations analogues ont été rapportées par Kuk et al. [112].

Fogg et al. ont obtenu les mêmes résultats pour des LDHs à matrice LiAl [113,114]. Ils ont également étudié le comportement du fumarate et du maléate qui diffèrent selon la répartition des groupes carboxylate par rapport à la double liaison : configuration *cis* pour le maléate, configuration *trans* pour le fumarate. Comme dans le cas des ions phtalate, en partant d'un mélange équimolaire de maléate et de fumarate, les deux sont intercalés dans un premier temps, puis seuls ceux qui ont les groupes carboxylate les plus éloignés restent dans l'espace interfeuillet, alors que les autres sont échangés.

Prévoit et al. ont étudié les anions tartrate et succinate intercalés dans différentes matrices (ZnAl ou ZnCr) et montré que les anions se plaçaient également perpendiculairement aux feuillets, et ce quelle que soit la méthode de synthèse (coprécipitation ou échange anionique) [115]. En revanche, dans le cas des ions oxalate, les mêmes auteurs ont montré un arrangement parallèle aux feuillets lors de la synthèse par échange anionique et perpendiculaire aux feuillets lors de synthèse en autoclave [2]. La distance interlamellaire est de 7.78 Å dans le premier cas et de 9.91 Å dans le second cas.

Enfin, des anions beaucoup plus volumineux ont été intercalés avec succès dans les LDHs, tel que le 2,4-dichlorophénoxyacétate [7] ou le déoxycholate [116], montrant ainsi que quasiment toute espèce anionique peut être intercalée avec succès dans des LDHs. Récemment, Choy a ainsi reporté l'intercalation par échange anionique d'ADN dans une matrice MgAl [117,118].

Enfin, Newman et al. ont dressé un tableau complet sur l'orientation des anions organiques dans les LDHs, en particulier pour les carboxylate aliphatiques et aromatiques [119]. Il en ressort que, majoritairement, les anions se placent de façon à avoir leur plus grande longueur perpendiculaire aux feuillets. De plus, pour des anions

mono-carboxylate, il a été constaté qu'ils se positionnaient souvent en bicouche, de manière à avoir les chaînes hydrophobes au milieu de l'espace interfeuille et les fonctions carboxylate en regard des feuillets, de façon à minimiser les énergies de répulsion entre les chaînes hydrophobes d'une part et les têtes hydrophiles d'autre part. L'orientation des anions dépend donc des interactions des groupements anioniques avec les plans hydroxylés.

D- II- ETUDE DE PHASES LDHs A FEUILLETS (Ni_{0.70}L_{0.30}) **(L = Fe, Co) CONTENANT DES ANIONS ACRYLATE** **INTERCALES, PREPAREES PAR « CHIMIE DOUCE » -** **POLYMERISATION IN SITU**

Le bilan bibliographique précédent sur les anions carboxylate intercalés dans des LDHs nous a permis de confirmer que les anions acrylate sont de bons candidats pour l'intercalation dans nos matériaux. De plus, ils sont hydrosolubles et peuvent ainsi participer à la technique de « chimie douce », dont le mode opératoire de l'étape de réduction sera décrit ultérieurement. Nos objectifs sont de montrer l'influence du cation substituant au nickel sur le mode opératoire, sur la nature des MHOI obtenus et sur l'aptitude des monomères intercalés à polymériser spontanément ou pas.

Avant cette étude, l'intercalation d'entités acrylate dans une phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}) par la méthode mettant en jeu plusieurs réactions de *chimie douce* avait fait l'objet d'une étude préliminaire qui avait montré que cette phase pouvait être isolée et caractérisée, et que la polymérisation radicalaire des anions acrylate intercalés pouvait être réalisée [46].

Notre travail a consisté à compléter ces résultats par l'étude de l'influence du cation substituant au nickel sur le mécanisme de polymérisation *in situ* et par la caractérisation après extraction des macromolécules polymérisées dans l'espace interfeuillelet.

D- II- 1- PREPARATION DES PHASES LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-ACRYLATE) **(L = Fe, Co)**

La préparation des phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-acrylate) (L = Fe, Co) est réalisée selon la méthode de *chimie douce* décrite précédemment (Partie A, Fig. 4). L'étape de réduction est effectuée à l'abri du CO₂ de l'air, afin de s'affranchir au maximum des ions carbonate qui s'intercalent préférentiellement dans les matériaux LDHs [26]. Pour cela, on introduit dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon de l'eau préalablement bi-distillée (Fig. 40). Puis on ajoute l'acide acrylique et on ajuste le pH de la solution aux alentours d'une valeur de 4.3 par addition d'acrylate de sodium. Cette solution est ensuite portée à reflux sous courant d'argon, afin de s'affranchir de la présence d'ions carbonate adsorbés à la surface des grains d'acrylate de sodium. Après refroidissement, on disperse 1 gramme de phase oxyhydroxyde γ dans le ballon contenant la solution d'anions acrylate, et on ajoute goutte à goutte un excès de peroxyde d'hydrogène H₂O₂, afin de réduire la phase

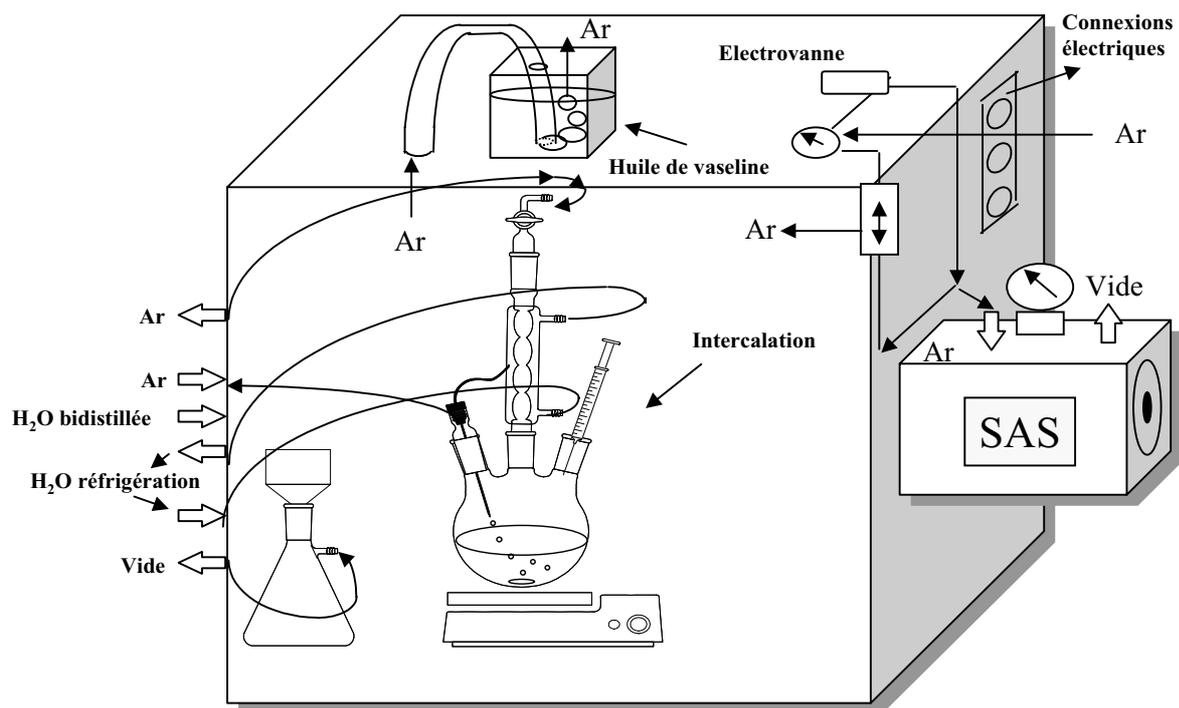


Fig. 40 : Schéma de la boîte à gants utilisée lors de la synthèse des LDHs hybrides.

oxyhydroxyde et d'intercaler les anions acrylate. La suspension est ensuite maintenue sous agitation magnétique pendant 1 heure, puis filtrée. Enfin, le solide est séché sous argon pendant 15 heures à 40°C. Il se présente sous la forme d'une poudre de couleur orange.

Au cours de l'étude préliminaire, il avait été vérifié que le peroxyde d'hydrogène ne permettait pas l'amorçage de la polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acrylate de sodium dans les conditions de réduction utilisées dans la troisième étape de la voie « *chimie douce* ». En effet, cette réaction a été effectuée en l'absence de phase oxyhydroxyde γ ; après 2 heures à pH = 4.3 à température ambiante, aucune trace de polymère n'a été détectée par spectroscopie infrarouge [46].

D- II- 2- CARACTERISATION DE LA PHASE LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-ACRYLATE)

D- II- 2- 1- Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) est présenté à la Fig. 41-a. Après réduction par H₂O₂, le matériau est relativement bien cristallisé, mais est en fait un mélange de deux phases. L'indexation des raies correspondant à la première phase peut être effectuée avec une maille hexagonale avec un feuillet par maille ; les paramètres de maille sont $a = 3.07 \text{ \AA}$ et $c = 13.4 \text{ \AA}$. La première raie de diffraction (001) correspond à la distance interfeuillet, d'une valeur de 13.4 \AA . Cette valeur, en accord avec celle rapportée par Tanaka et al. pour une phase LDH(MgAl) (13.8 \AA) [103], suggère que l'intercalation d'anions acrylate dans l'espace interlamellaire a bien eu lieu. Les autres raies (002), (003) et (004) sont également visibles. L'apparition de raies (00 l) d'ordre élevé montre que le caractère lamellaire du matériau s'accroît lors de l'intercalation des anions acrylate. Malgré les précautions expérimentales qui ont consisté à réaliser toutes les manipulations à l'abri de l'air et en utilisant de l'eau décarbonatée, une phase minoritaire LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-CO₃) est détectée, avec une distance interfeuillet de 7.7 \AA . L'indexation des raies correspondant à cette phase peut être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille (paramètres de maille hexagonaux : $a = 3.07 \text{ \AA}$ et $c = 23.03 \text{ \AA}$). L'exclusion totale des anions carbonate de l'espace interfeuillet des LDHs est connue pour être très difficile, notamment en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge [26].

L'épaisseur de l'espace interfeuillet de 8.8 \AA (calculée en soustrayant de la distance interfeuillet l'épaisseur des feuillets (4.6 \AA pour la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$)) est plus importante que la plus grande longueur d'un anion acrylate (environ 6 \AA , calculée sur la base de

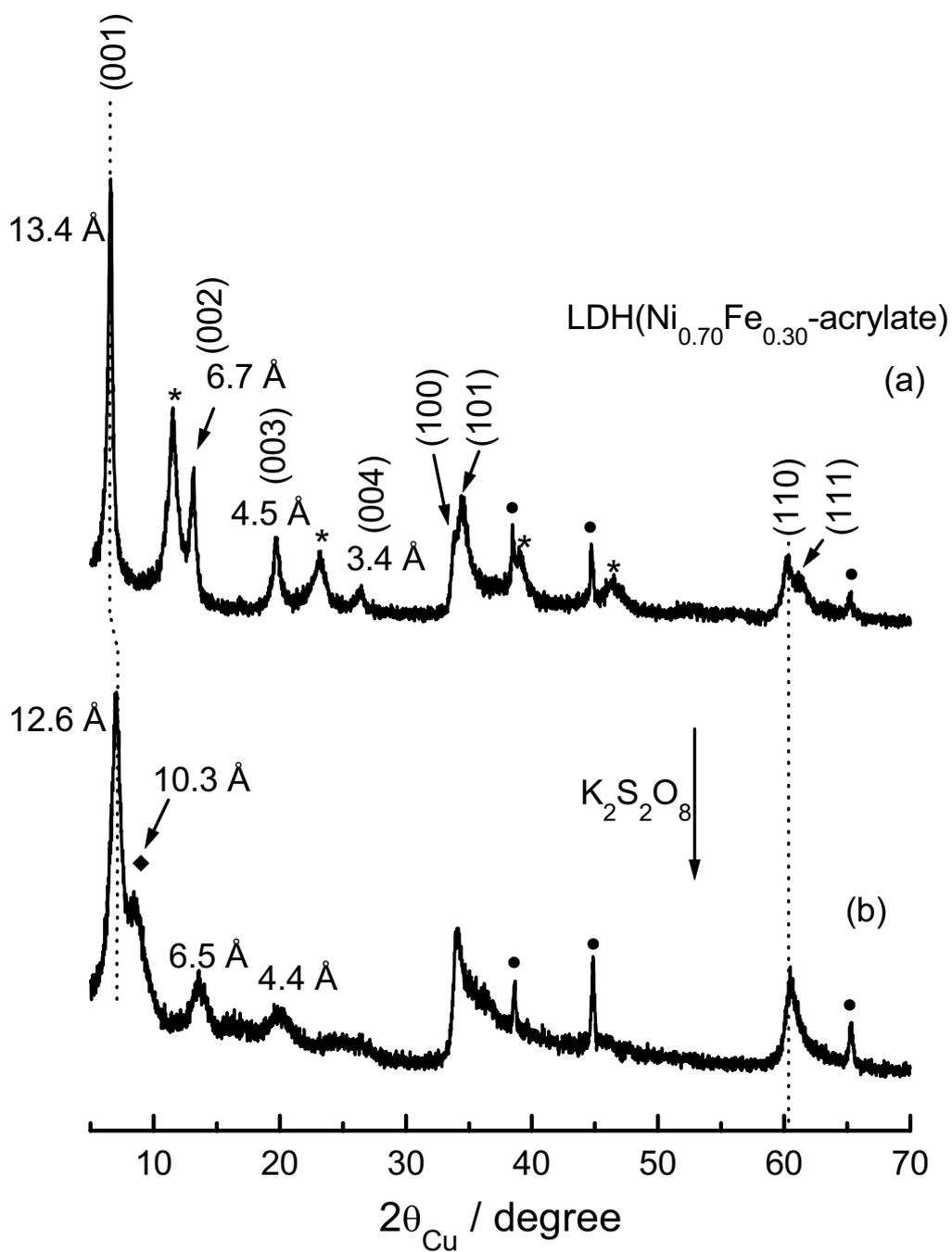


Fig. 41: Diffractogrammes X de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par K₂S₂O₈. [* : raies dues à la phase parasite LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-CO₃) ; ♦ : raies dues à la phase parasite LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-S₂O₈) ; • : raies dues au porte-échantillon en aluminium].

simulations à l'aide du programme Cérius2 4.0). La distance interfeuillelet pourrait donc être le résultat d'un arrangement en bicouche des anions acrylate : les groupes carboxylate feraient face aux feuillettes inorganiques, et la hauteur de l'espace interfeuillelet résulterait d'un compromis entre les attractions électrostatiques feuillettes/espèces intercalées et la répulsion électrostatique entre les double liaisons C=C. Les molécules d'acrylate se disposeraient donc de manière à avoir leur double liaison au centre de l'espace interfeuillelet (Fig. 42).

L'analyse chimique de ce matériau n'a pas été réalisée, car le pourcentage massique de carbone, résultant à la fois des anions acrylate et des anions carbonate, ne permet pas de connaître le véritable taux d'anions acrylate dans le matériau.

D- II- 2- 2- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) est présenté à la Fig. 43. Il confirme bien la présence d'anions acrylate intercalés entre les feuillettes. L'attribution des bandes s'effectue sur le modèle de l'acrylate de sodium (Tableau VIII) [120].

Tableau VIII : Attribution des bandes de vibration des anions acrylate dans la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate).

Assignment	Sodium acrylate (cm ⁻¹)	LDH(Ni _{0.70} Fe _{0.30} -acrylate)
	[120]	(cm ⁻¹)
v(C=C)	1640	1638
v _{as} (CO ₂)	1540-1570	1549
v _s (CO ₂)	1450	1453
CH ₂ scissors	1430	1420
CH bending	1368	1361
v(C-C)	1285	1275
CH ₂ rocking	1055	1062
CH ₂ twisting	991	990
CH ₂ wagging	952	960
CO ₂ deformation	902	-
CH bending	837	832
CO ₂ rocking	663	660
CO ₂ wagging	526	529

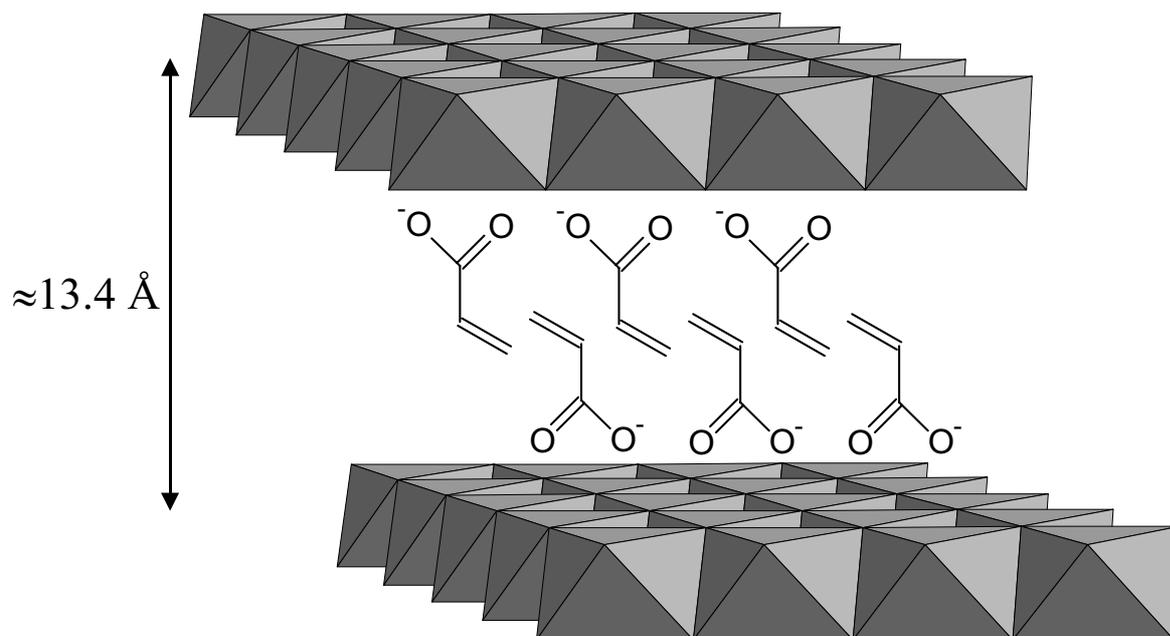


Fig. 42 : Hypothèse schématique de l'arrangement des anions acrylate dans la phase $LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}\text{-acrylate})$.

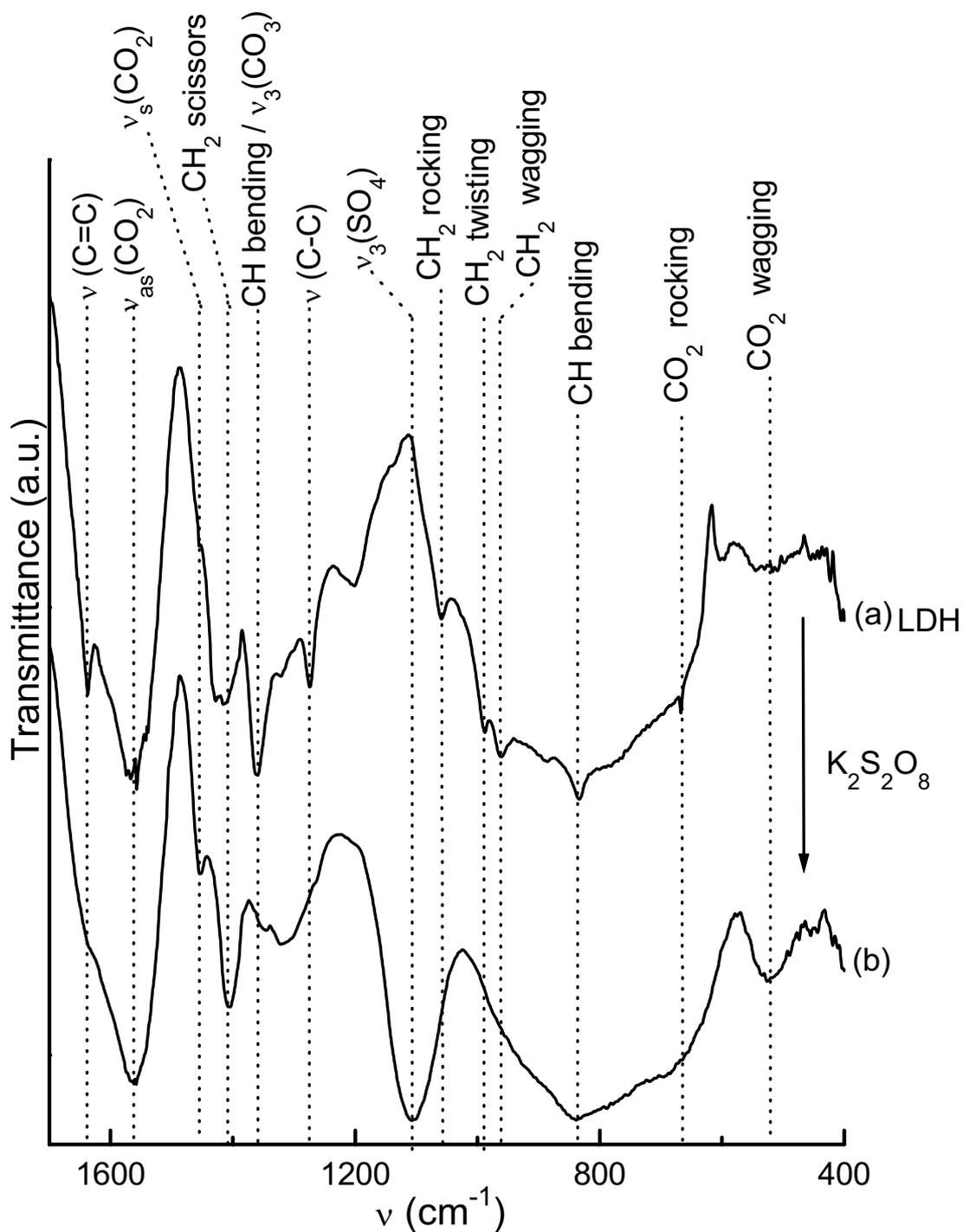


Fig. 43 : Spectres infrarouges de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par K₂S₂O₈.

La forte bande de vibration observée vers 1360 cm^{-1} , attribuée au mode de vibration « CH bending » des anions acrylate, correspond également au mode de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$. L'intensité de la bande observée confirme ainsi la présence des anions carbonate dans le matériau, et de ce fait, l'observation d'une phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-CO}_3)$ parasite sur le diffractogramme X.

Les faibles variations $\Delta\nu$ observées pour quelques bandes résultent probablement de contraintes stériques dues au confinement dans l'espace interfeuillelet et des interactions avec les feuillelets et les molécules d'eau intercalées, via la création d'un réseau de liaisons hydrogène.

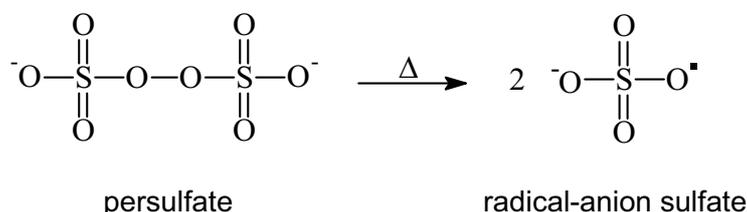
Afin de confirmer l'intercalation des anions acrylate dans la matrice et d'exclure toute hypothèse d'adsorption des anions à la surface des grains, une phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-CO}_3)$ a été maintenue pendant une heure dans une solution contenant des anions acrylate (dans les conditions opératoires identiques à celles utilisées lors de la réduction de la phase oxyhydroxyde γ). Les spectres infrarouges réalisés avant et après suspension de la poudre dans la solution sont identiques ; aucune bande de vibration correspondant à l'anion acrylate n'a été observée.

D- II- 3- POLYMERISATION *IN SITU* DES MONOMERES ACRYLATE

INTERCALES DANS LA PHASE $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-ACRYLATE})$

D- II- 3- 1- Mode opératoire

L'amorceur utilisé est le persulfate de potassium. Sa dissociation thermique est décrite par le schéma réactionnel suivant :



Pour réaliser la polymérisation des anions acrylate entre les feuillelets, nous avons utilisé les conditions opératoires suivantes : 500 mg de $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-acrylate})$ ont été dispersés dans 100 mL d'une solution contenant 60 mg de persulfate de potassium. La réaction a été conduite à 60°C pendant 24 heures sous argon. La suspension a été ensuite filtrée et séchée sous argon à 45°C pendant 15 heures.

D- II- 3- 2- Caractérisation de la phase obtenue par polymérisation *in situ* des anions acrylate

Après le traitement par $K_2S_2O_8$, la couleur de la phase est inchangée (orange). Ce résultat suggère que la phase obtenue est toujours une phase réduite. En effet, $K_2S_2O_8$ étant un oxydant, il aurait pu oxyder la phase de départ en phase oxyhydroxyde γ de couleur noire.

La Fig. 41 permet de comparer les diffractogrammes X des matériaux obtenus avant et après traitement par le persulfate de potassium. Après le traitement par $K_2S_2O_8$, le diffractogramme X présente des raies de diffraction moins bien définies. Il révèle la présence de deux phases ayant respectivement des distances interlamellaires de 12.6 Å et 10.3 Å. La distance interfeuillelet de la phase LDH majoritaire décroît de 13.4 Å à 12.6 Å pour atteindre une valeur du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des phases LDHs après intercalation directe de polyacrylate (12 Å pour une phase LDH(MgAl) et 12.4 Å pour des phases LDH(CaAl) et LDH(ZnAl)) [46,108]. De plus, les raies présentes vers 33-45° et 60-65° ($2\theta_{Cu}$) pour la phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}$ -acrylate) initiale sont remplacées par deux larges bandes asymétriques. Comme mentionné dans la partie B, ce comportement est caractéristique d'un certain désordre dans l'empilement des feuillettes. Un tel phénomène a déjà été observé pour des phases LDH($Ni_{0.70}Co_{0.30}-VO_3$) [16] et LDH($Ni_{0.70}Co_{0.30}-M_2O_7$) (M = Mo, W) ; il a été attribué à des micro-distorsions dans les feuillettes. Les micro-distorsions sont probablement dues à des interactions électrostatiques plus fortes entre les fonctions carboxylate des macromolécules et les groupements hydroxyles des feuillettes. Les positions des bandes (10ℓ) et (11ℓ) (cette dernière située vers 60° ($2\theta_{Cu}$) présente un front de montée correspondant à la demi-distance métal-métal dans le feuillet) n'ont pas varié, confirmant ainsi la non-oxydation de la phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}$ -acrylate) par $K_2S_2O_8$. Cependant, à proximité de la raie de diffraction principale à 12.6 Å, une autre raie de diffraction à 10.3 Å apparaît, cette dernière n'étant pas présente dans la phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}$ -acrylate) initiale, alors que les raies de diffraction correspondant à la phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}-CO_3$) ont disparu. Une étude précédente avait montré que dans les conditions de réaction utilisées, les anions carbonate présents dans l'espace interfeuillelet de la phase initiale sont échangés par des anions sulfate SO_4^{2-} [46]. Dans notre cas, la distance observée de 10.3 Å est plutôt compatible avec une phase LDH contenant des anions persulfate intercalés. En effet, une étude menée au laboratoire avait montré que l'intercalation d'anions $S_2O_8^{2-}$ dans une phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}$) se traduisait par une distance interfeuillelet allant de 10.2 à 11 Å [121].

L'étude par spectroscopie infrarouge du matériau après le traitement par $K_2S_2O_8$ montre la disparition de la bande de vibration $\nu(C=C)$ à 1638 cm^{-1} , toutes les autres bandes étant encore présentes (Fig. 43). Elle confirme donc la polymérisation des monomères acrylate

dans l'espace interfeuille de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate). De plus, l'apparition d'une large bande d'intensité importante vers 1100 cm⁻¹, attribuée à la bande de vibration $\nu_3(\text{SO}_4)$, atteste de la présence d'anions sulfate ou persulfate, en accord avec la diffraction des rayons X, qui a montré la présence d'une seconde phase contenant des entités persulfate intercalées. Simultanément, la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$, qui se superpose avec la bande de vibration de valence des groupements CH à 1361 cm⁻¹, diminue fortement. Ce résultat confirme donc la disparition de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-CO₃) observée initialement et l'apparition de la phase parasite LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-S₂O₈).

D- II- 4- CARACTERISATION DE LA PHASE

LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-POLYACRYLATE)

Nous avons préparé la phase au cobalt en utilisant le même protocole expérimental que dans le cas de la phase au fer. Le matériau obtenu avant le traitement par K₂S₂O₈ est une poudre de couleur verte. Après le traitement par K₂S₂O₈, la phase est toujours une phase réduite, comme en témoigne la couleur verte de la poudre. Le matériau initial n'a donc pas été oxydé en phase oxyhydroxyde γ .

Dès l'étape d'intercalation du monomère, de grandes différences sont observées. Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté à la Fig. 44-a. L'allure générale du diffractogramme X est très similaire à celle du diffractogramme X de la phase au fer après le traitement par K₂S₂O₈. Il présente des raies de diffraction plus larges et moins bien définies que dans le cas de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate). Il montre la présence d'une seule phase et non de deux phases, comme dans le cas du fer, avec une distance interfeuille de 11.6 Å contre 13.4 Å pour la phase au fer. Les larges bandes dans les domaines 33-45° et 60-65° ($2\theta_{Cu}$) traduisent la présence de micro-distorsions dans les feuillets, comme dans le cas de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-polyacrylate). Après le traitement par K₂S₂O₈, la contraction de la distance interfeuille (11.6 à 11.2 Å) est plus faible que dans le cas de la phase au fer (13.4 à 12.6 Å) (Fig. 44-b). Aucune phase parasite LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-S₂O₈) n'est présente, comme en atteste l'absence de raie de diffraction vers 10 Å. La position de la bande (11 ℓ) vers 60° ($2\theta_{Cu}$) est identique, confirmant que la phase obtenue est toujours une phase réduite.

L'analyse élémentaire de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate) obtenue après traitement par K₂S₂O₈ a été effectuée et a permis de déterminer sa composition chimique (Tableau IX). Etant donné qu'aucune phase LDH parasite contenant des anions carbonate intercalés n'est observée, nous pouvons considérer que le carbone présent dans le matériau n'est dû qu'aux entités organiques polyacrylate. Le rapport Co/Ni déterminé par analyse chimique est très proche du rapport nominal. Le rapport C/(Ni+Co) = 1.43 conduit à 0.48 motifs acrylate par élément formulaire. Le respect de l'électroneutralité dans le matériau exige que 0.29 charge négative soit amenée par les anions polyacrylate ; les 0.19 motifs acrylate restant doivent être protonés, ou éventuellement greffés aux feuillets. Mais, comme nous le verrons par la suite, un échange anionique des macromolécules par des anions carbonate a été réussi, invalidant de ce fait la dernière hypothèse. Ceci nous conduit donc à proposer la formule

suivante : $Ni_{0.71}^{II}Co_{0.29}^{III}(OH)_2[(CH_2CHCOOH)_{0.19} - (CH_2CHCOO)_{0.29}](H_2O)_{0.79}$

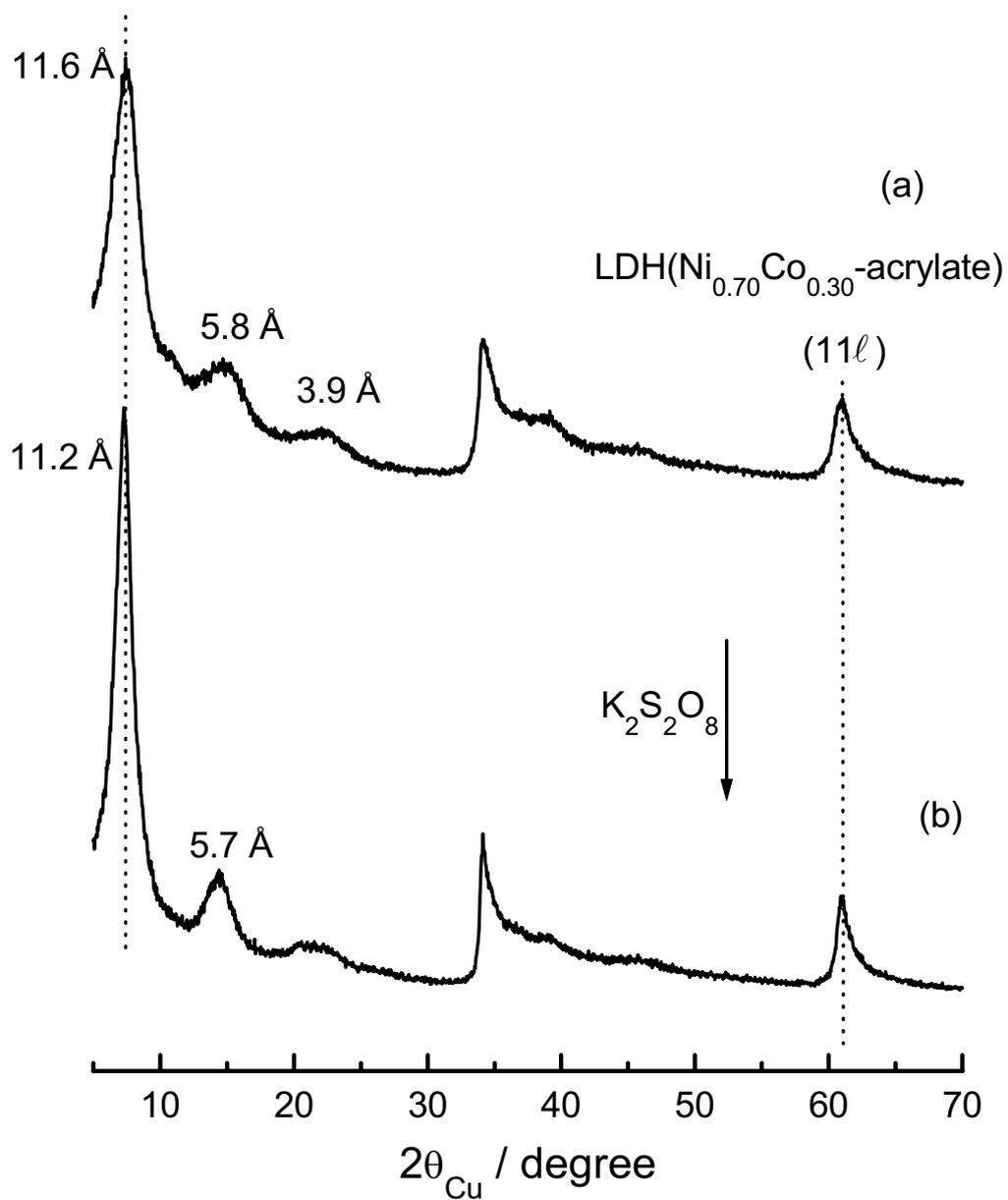
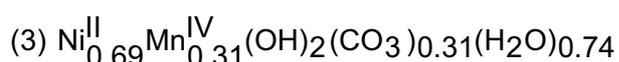
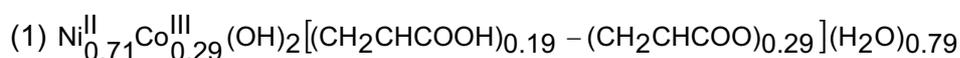


Fig. 44 : Diffractogrammes X de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par $K_2S_2O_8$.

Tableau IX : Analyse chimique et valeurs des rapports molaires A/(Ni+L) (L = Co, Mn) pour divers éléments dans les phases LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate), LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-acrylate)[#] et LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-CO₃)[#].

		A				Acrylate motives per (Ni+L)	Attempted formula
		Ni	L	C	H		
LDH(Ni _{0.70} Co _{0.30} -polyacrylate)	wt %	28.8	12.0	11.9	3.6	0.48	(1)
	at. A/(Ni+L)	0.71	0.29	1.43	5.22		
	theoretical wt %	29.5	12.1	12.2	3.7		
LDH(Ni _{0.70} Mn _{0.30} -polyacrylate) [#]	wt %	33.3	11.3	9.2	2.8	0.33	(2)
	at. A/(Ni+L)	0.73	0.27	0.99	3.60		
	theoretical wt %	34.8	12.1	9.7	3.0		
LDH(Ni _{0.70} Mn _{0.30} -CO ₃) [#]	wt %	29.2	12.1	2.6	2.5	-	(3)
	at. A/(Ni+L)	0.69	0.31	0.31	3.47		
	theoretical wt %	30.7	13.2	2.9	2.7		
LDH(Ni _{0.70} Co _{0.30} -polyacrylate) [#]	wt %	28.8	12.7	7.4	3.0	0.28	(4)
	at. A/(Ni+L)	0.69	0.31	0.87	4.23		
	theoretical wt %	29.9	13.6	7.9	3.4		



Ainsi, un processus d'échange de protons ultérieur permettrait d'obtenir au final des macromolécules intercalées et partiellement neutralisées.

Les spectres infrarouges de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate) avant et après traitement par K₂S₂O₈ sont présentés à la Fig. 45. Bien que la plupart des bandes de vibration des entités acrylate soit observée en spectroscopie infrarouge, leurs intensités sont plus faibles que pour la phase au fer. La bande associée à la vibration de la double liaison C=C est à peine détectée sur le spectre de la phase non traitée par K₂S₂O₈ et a complètement disparu après le traitement. De plus, la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$, superposée à la bande associée aux « CH bending », est peu intense, confirmant l'absence de phase parasite LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-CO₃). Après le traitement par K₂S₂O₈, la bande de vibration $\nu_3(\text{SO}_4)$ est présente sur le spectre infrarouge, mais son intensité est beaucoup plus faible que dans le cas de la phase au fer. Ce résultat montre qu'un faible nombre d'entités sulfate ou persulfate est cointercalé dans l'espace interfeuillet et est en accord avec l'absence de raie de diffraction vers 10 Å sur le diffractogramme X et le mécanisme de polymérisation présenté dans un paragraphe ultérieur.

D'après l'ensemble des résultats, il semblerait qu'une réaction de polymérisation spontanée se produise simultanément à l'intercalation des anions acrylate dans l'espace interlamellaire. Le peroxyde d'hydrogène, utilisé comme agent réducteur lors de l'étape d'intercalation, n'est pas impliqué dans cette polymérisation spontanée, car il ne permet pas l'amorçage de la polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acrylate de sodium dans ces conditions de concentration, de température et de temps de réaction [46]. De plus, un tel comportement n'a pas été observé pour la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate).

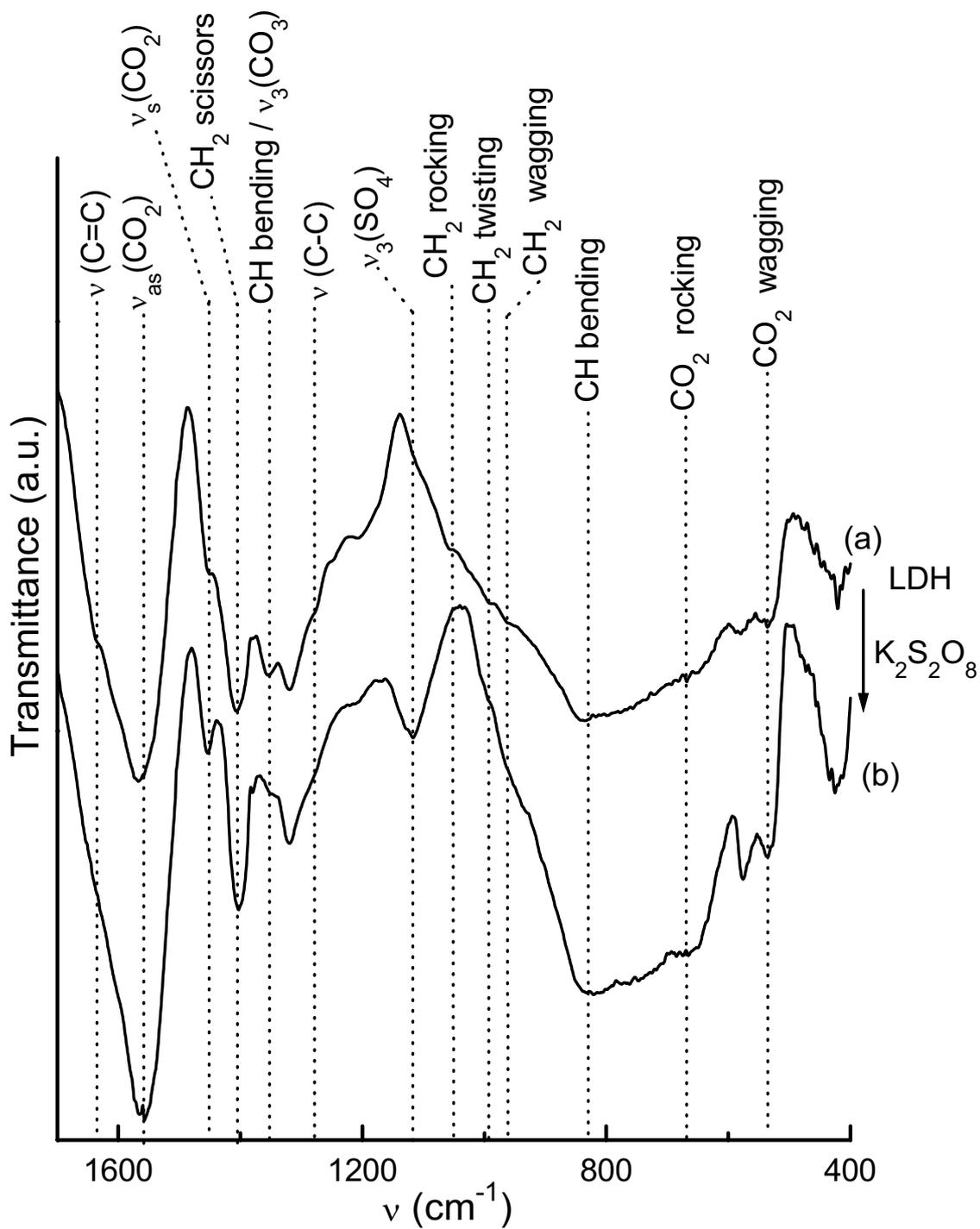


Fig. 45 : Spectres infrarouges de la phase LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}$ -acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

D- III- ETUDE DE PHASES LDHs A FEUILLETS (Ni, Mn) OU (Ni, Co) CONTENANT DES ANIONS POLYACRYLATE INTERCALES, OBTENUES APRES UNE PREMIERE ETAPE DE COPRECIPITATION

D- III- 1- PREPARATION DU MATERIAU

La différence de comportement observée entre les phases LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) et LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate) (polymérisation spontanée ou pas dès l'étape de réduction par H₂O₂) nous a conduit à étudier l'influence du cation substituant au nickel sur les mécanismes de polymérisation. Nous avons donc entrepris l'étude d'une phase au manganèse. La préparation du nickelate de sodium NaNi_{0.70}Mn_{0.30}O₂ par réaction à l'état solide n'étant pas possible [122], la phase LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-CO₃) a été préparée par une méthode de coprécipitation avant d'être oxydée en phase oxyhydroxyde γ , qui peut alors être réduite par H₂O₂ en présence d'anions acrylate, dans les mêmes conditions opératoires que pour les phases au fer ou au cobalt [48,49] (Fig. 46).

La phase LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-CO₃) est préparée de la façon suivante : 8.02 g de NiSO₄ et 2.32 g de MnSO₄ sont dissous dans 100 mL d'eau. 20 mL de H₂O₂ (5M) sont ajoutés dans la solution, afin d'obtenir l'oxydation du manganèse dans la prochaine étape. La solution résultante est ensuite ajoutée goutte à goutte dans 100 mL de NaOH (2M), où ont été préalablement dissous 4 g de Na₂CO₃. Il faut rappeler que l'oxydation effective du manganèse se produit lorsque les solutions de sels et de soude sont mélangées, c'est-à-dire à pH basique. La suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après filtration, le matériau est lavé avec de l'eau distillée et séché à 45°C. La phase ainsi obtenue est notée LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-acrylate)[#], où le symbole [#] signifie « préparée à partir d'une phase ex-précipitée ». Une phase de « référence » a également été obtenue après réduction par H₂O₂ de la phase oxyhydroxyde γ au manganèse dans la boîte à gants, sans anions acrylate dans le milieu réactionnel. Elle sera notée LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30})_{ref}[#] ; des études précédentes ont révélé que la réduction d'un oxyhydroxyde γ par H₂O₂ dans de l'eau décarbonatée et à l'abri de l'air, suivie d'une filtration immédiate, conduisait à l'obtention de phases LDHs contenant des anions OH⁻ intercalés. Puis, plus le temps de séjour dans la solution réductrice était long, plus l'échange entre les anions OH⁻ et les anions CO₃²⁻ était important. La phase ainsi obtenue contenait donc des anions OH⁻ et CO₃²⁻ co-intercalés [32]. Afin d'établir des comparaisons avec les phases précédentes au manganèse, une synthèse

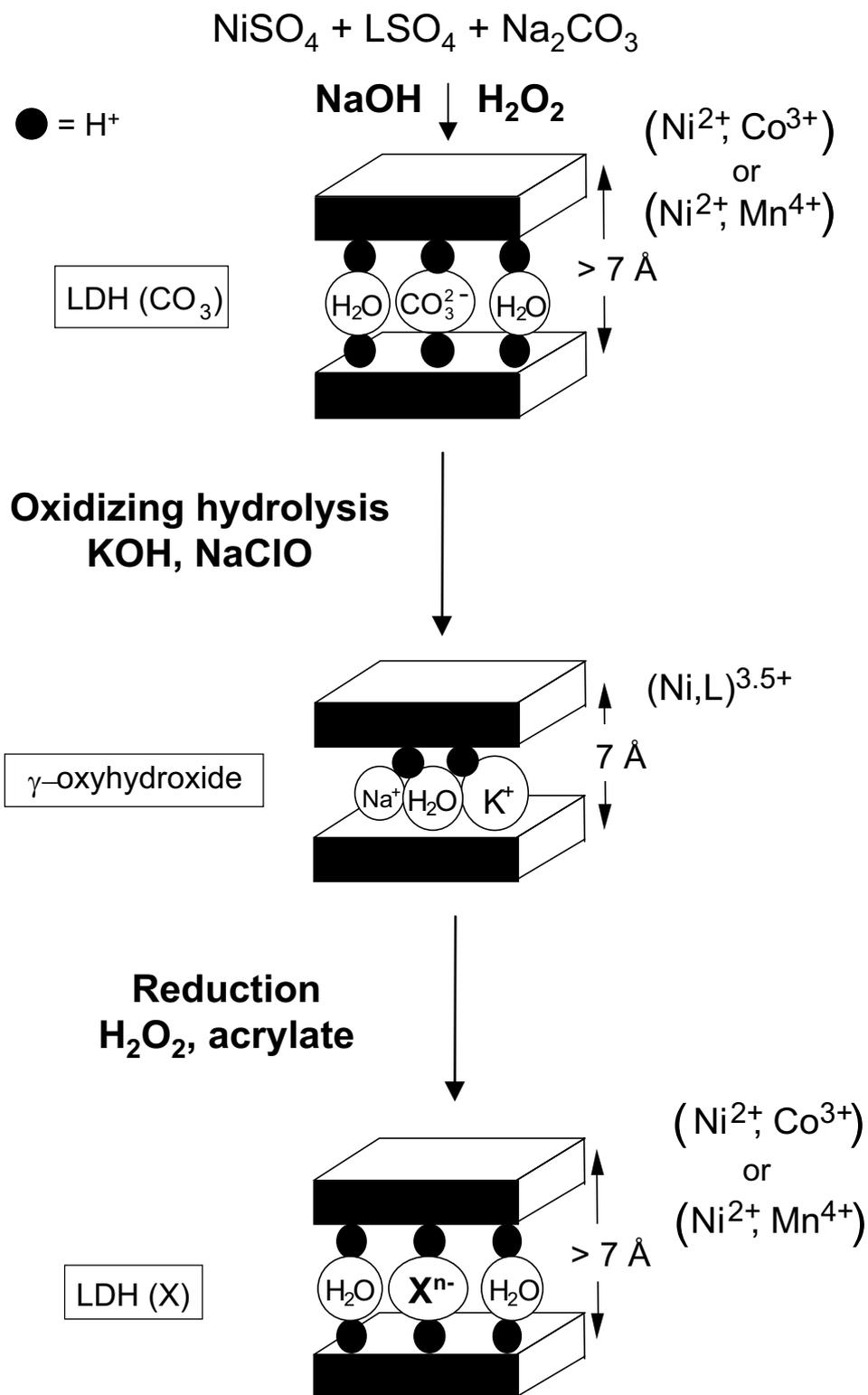


Fig. 46 : Schéma des réactions successives mises en jeu lors de la synthèse des phases $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ et $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$

similaire a été faite à partir de NiSO_4 et CoSO_4 , et a conduit à la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$. Cette voie de synthèse n'est pas applicable à l'hydroxyde de nickel substitué au fer, car, à notre connaissance, aucun oxydant ne permet d'oxyder la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-CO}_3)$ en phase oxyhydroxyde correspondante.

La polymérisation *in situ* des anions acrylate a été réalisée ensuite dans les mêmes conditions que pour la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-acrylate})$ (cf. D- II- 3- 1).

D- III- 2- CARACTERISATION

Nous nous intéressons dans un premier temps à la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$; les résultats obtenus pour la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$, très similaires, seront présentés plus succinctement.

D- III- 2- 1- Phases au manganèse

D- III- 2- 1- 1- Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X présentés à la Fig. 47 montrent la filiation entre les phases $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-CO}_3)^\#$, oxyhydroxyde au manganèse, $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$, avant et après traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30})_{\text{ref}}^\#$. Les diffractogrammes X des phases réduites, obtenues en présence d'anions acrylate ou non, sont assez semblables. Les raies de diffraction sont larges, notamment pour la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-CO}_3)^\#$ comparativement aux phases contenant des anions carbonate intercalés obtenues par *chimie douce*. L'indexation des diffractogrammes X doit être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuilletts par maille. Les paramètres de maille des phases sont : $a = 3.06 \text{ \AA}$ et $c = 22.8 \text{ \AA}$ pour $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-CO}_3)^\#$, $a = 3.05 \text{ \AA}$ et $c = 22.9 \text{ \AA}$ pour $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30})_{\text{ref}}^\#$ et $a = 3.07 \text{ \AA}$ et $c = 23.5 \text{ \AA}$ pour $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$. Les distances interfeuilletts sont quasi identiques et l'on pourrait, à première vue, conclure à la présence d'anions carbonate intercalés dans l'espace interfeuillet. Après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, la distance interfeuillet et la position des raies (012), (015), (018) et (110) ne varient pas. Le fait que la position de la raie (110) soit inchangée suggère la conservation de la distance métal-métal dans le feuillet et donc du degré d'oxydation des ions métalliques. Ceci est en accord avec la conservation de la couleur marron de la poudre, indiquant que la phase obtenue est une phase réduite. Comme dans le cas des phases au fer et au cobalt

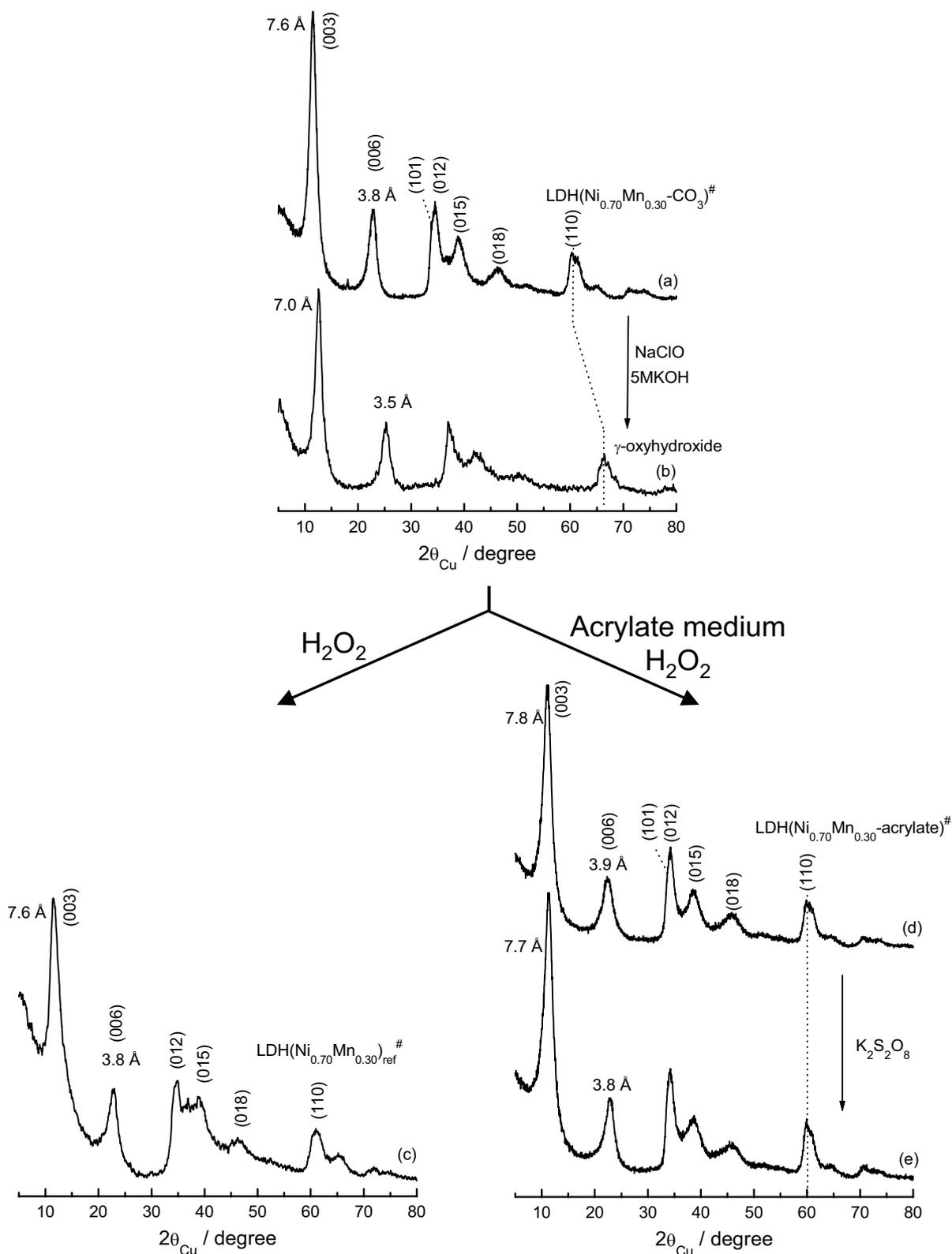
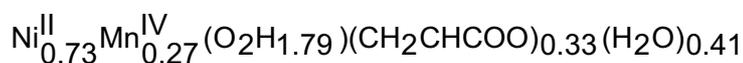


Fig. 47 : Diffractogrammes X des phases (a) LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}-CO_3$)[#], (b) oxyhydroxide γ , (c) LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}$)_{ref}[#] et LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}$ -acrylate)[#] (d) avant et (e) après le traitement par $K_2S_2O_8$.

préparées par la voie état solide/*chimie douce*, $K_2S_2O_8$ n'a pas permis l'oxydation de la phase réduite en phase oxyhydroxyde γ .

D- III- 2- 1- 2- Analyse chimique

L'analyse élémentaire de la phase LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}$ -acrylate)[#] après traitement par $K_2S_2O_8$ a été effectuée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IX, en comparaison avec les résultats d'analyse de la phase initiale contenant des anions carbonate intercalés. Le rapport molaire C/(Ni+Mn) est trois fois plus élevé dans la phase LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}$ -acrylate)[#] que dans la phase LDH initiale contenant des anions carbonate intercalés (respectivement 0.99 contre 0.31) (Tableau IX), confirmant ainsi le fait que des entités acrylate sont intercalées dans l'espace interfeuillelet. Le fait que la distance interfeuillelet soit de 7.8 Å contre 13.4 Å pour la phase LDH($Ni_{0.70}Fe_{0.30}$ -acrylate) suggère que les anions acrylate ne sont pas disposés perpendiculairement aux feuillets, mais parallèlement aux feuillets. L'épaisseur de l'anion acrylate correspond alors au diamètre d'un anion oxygène, comme dans le cas de l'anion carbonate. Or, il a été montré, lors d'une étude précédente de phases LDHs au manganèse contenant des anions carbonate intercalés [48,49], que l'état d'oxydation des ions manganèse dans ces composés est +4. Le résultat a été vérifié par dosage iodométrique dans les phases étudiées ici. Pour des raisons d'encombrement stérique de l'espace interfeuillelet, la compensation de charge ne peut donc être effectuée par la seule insertion des anions acrylate. En effet, le nombre maximal de motifs acrylate qui peuvent être intercalés, disposés parallèlement aux feuillets, est de 0.35 anion par cation métallique des feuillets ; cette valeur est calculée sur la base des dimensions d'un motif acrylate, occupant une surface approximative de $5.7 \times 5.3 \text{ \AA}^2$. Cette considération nous amène donc à supposer qu'il existe un déficit de protons dans les feuillets et nous conduit à écrire la formule suivante :



D- III- 2- 1- 3- Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des phases réduites obtenues à partir de la phase oxyhydroxyde γ au manganèse sont rassemblés à la Fig. 48. Le spectre infrarouge montre une bande de vibration $\nu_3(CO_3)$ vers 1360 cm^{-1} d'intensité relativement importante pour la phase LDH($Ni_{0.70}Mn_{0.30}$)_{ref}[#] (Fig. 48-e), alors que cette bande est absente sur le spectre de

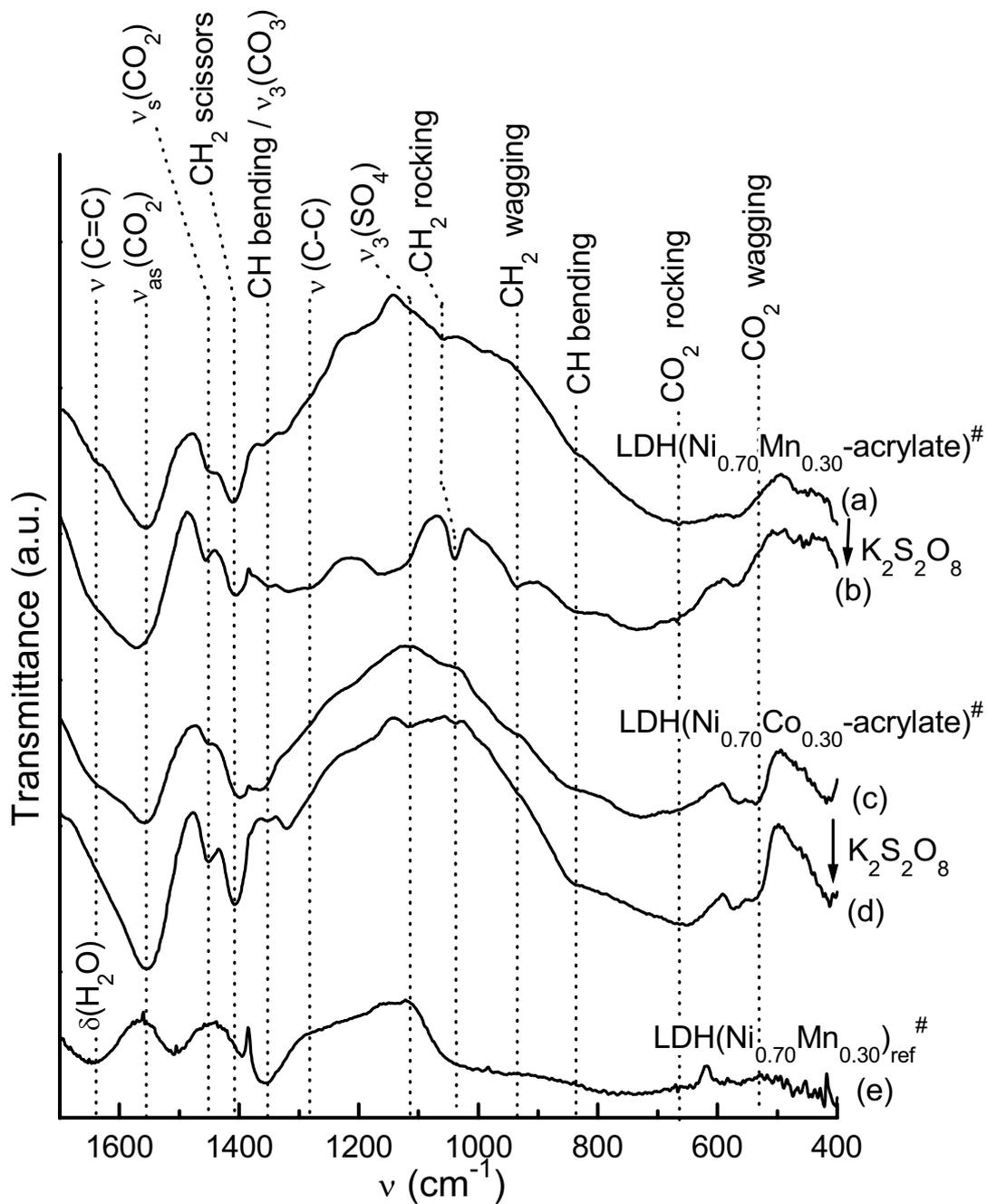


Fig. 48 : Spectres infrarouges des phases LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{L}_{0.30}$ -acrylate)[#] (L = Mn, Co) avant et après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et de la phase LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}$)_{ref}[#]

la phase contenant des anions acrylate intercalés. Ce résultat confirme le fait que certains anions OH^- ont été échangés par des anions carbonate lors du séjour dans la solution réductrice [32]. Bien que les bandes de vibration ne soient pas très intenses, le spectre infrarouge de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ (Fig. 48-a) avant le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ confirme la présence d'entités organiques ; la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ est à peine détectée, alors qu'elle a disparu après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Fig. 48-b). De plus, la bande de vibration $\nu_3(\text{SO}_4)$ est détectée après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, mais son intensité est faible. Ce résultat montre que le nombre d'anions sulfate ou persulfate présents dans l'espace interfeuillet est réduit, comparativement à la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-polyacrylate})$. L'ensemble de ces résultats semble donc indiquer qu'une polymérisation spontanée s'est produite simultanément à l'intercalation des anions acrylate.

D- III- 2- 2- Phases au cobalt

Afin d'établir des comparaisons et de mieux comprendre le fait que la distance interfeuillet soit de 7.8 Å pour la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ (contre 11.6-12.6 Å pour les phases préparées par la voie état solide/*chimie douce*), une phase homologue $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ a été préparée en utilisant la même voie de synthèse. Les spectres infrarouges et les diffractogrammes X de cette phase avant et après traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont présentés respectivement aux Fig. 48 et Fig. 49. Comme dans le cas de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$, l'indexation du diffractogramme X de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ doit être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille. Les paramètres de maille sont : $a = 3.04$ Å et $c = 23.3$ Å. Le diffractogramme X est semblable à celui d'une phase contenant des anions carbonate intercalés ; en effet, la distance interfeuillet est de 7.8 Å avant le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, le diffractogramme X est similaire, avec une distance interfeuillet de 7.7 Å et les positions des raies (012), (015), (018) et (110) sont identiques. L'analyse chimique confirme la présence d'entités acrylate intercalées, le rapport $\text{C}/(\text{Ni}+\text{Co})$ étant de 0.87, ce qui correspond à 0.28 motifs acrylate par cation métallique du feuillet. La spectroscopie infrarouge confirme l'absence d'anions carbonate dans l'espace interfeuillet, l'intensité de la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ vers 1360 cm^{-1} étant très faible. De plus, la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ est peu visible. Après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ a disparu ; la bande de vibration $\nu_3(\text{SO}_4)$ est détectée, mais avec une très faible intensité, comparé à celle observée pour la phase au cobalt préparée par la voie état solide/*chimie douce*. Ceci est sans doute dû à un plus grand encombrement de l'espace

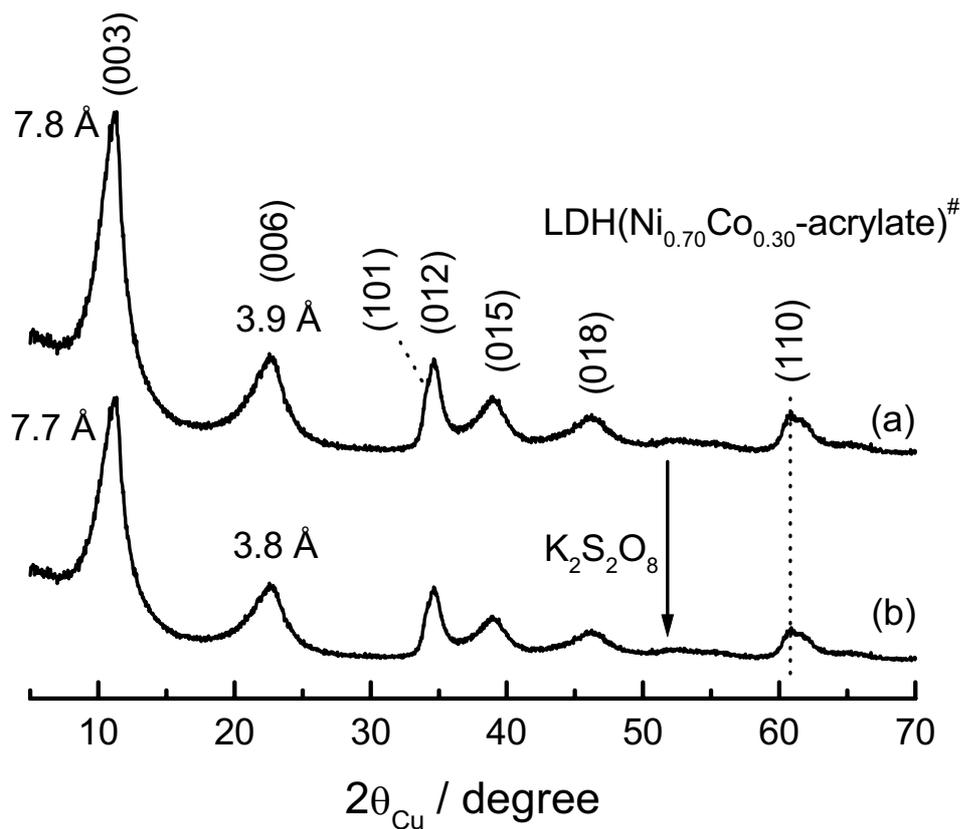


Fig. 49 : Diffractogrammes X de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate)[#] avant et après le traitement par K₂S₂O₈.

interfeuillet dans le cas de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate)[#], à cause de la disposition des anions parallèlement aux feuillets, qui limite l'intercalation d'anions sulfate ou persulfate.

D- III- 2- 3- Etude texturale comparative des phases obtenues par les voies état solide/*chimie douce* et coprécipitation/*chimie douce*

Les différences de distance interfeuillet et de rapport molaire C/(Ni+L) (L = Co, Mn) entre les phases préparées, soit par la voie état solide/*chimie douce*, soit par la voie coprécipitation/*chimie douce*, indiquent que la première étape de la synthèse (réaction à l'état solide ou coprécipitation) a une influence majeure sur le taux et l'arrangement des macromolécules dans l'espace interfeuillet. En effet, c'est la seule différence entre les deux voies de préparation de nos matériaux LDHs. Les clichés de MEB des différentes phases LDHs avant traitement par K₂S₂O₈ révèlent que la texture et la taille des particules sont les principales différences morphologiques entre les matériaux obtenus par les deux voies de synthèse (Fig. 50). Les particules des phases préparées par une première étape de réaction à l'état solide (quel que soit le cation substituant, Fe ou Co, dans les feuillets) ont un diamètre d'environ 5 µm et sont bien définies, avec des lignes angulaires et une texture légèrement exfoliée (Fig. 50-a et Fig. 50-b). Les phases LDHs préparées par une première étape de coprécipitation sont des particules beaucoup plus petites et fortement agrégées (Fig. 50-c et Fig. 50-d).

Dans le cas des phases préparées par la voie coprécipitation/*chimie douce*, le fait que les particules soient de taille plus faible soulève la question d'une possible adsorption d'une quantité non négligeable d'espèces acrylate à la surface des grains. Néanmoins, les poudres sont lavées à l'eau bidistillée avant leur séchage et leur caractérisation ; ce lavage se traduit par un re-largage des espèces adsorbées (s'il y en a) dans la solution. De plus, si la majorité des anions acrylate était adsorbée, la compensation des charges dans le matériau poserait un problème et nécessiterait l'intercalation d'un autre anion, vraisemblablement carbonate. Mais ce dernier n'est pas détecté par spectroscopie infrarouge.

Ces différences de morphologie pourraient influencer le gradient de concentration autour des particules, ainsi que les cinétiques d'intercalation dans les grains, et jouer ainsi au final sur l'arrangement des macromolécules dans l'espace interfeuillet.

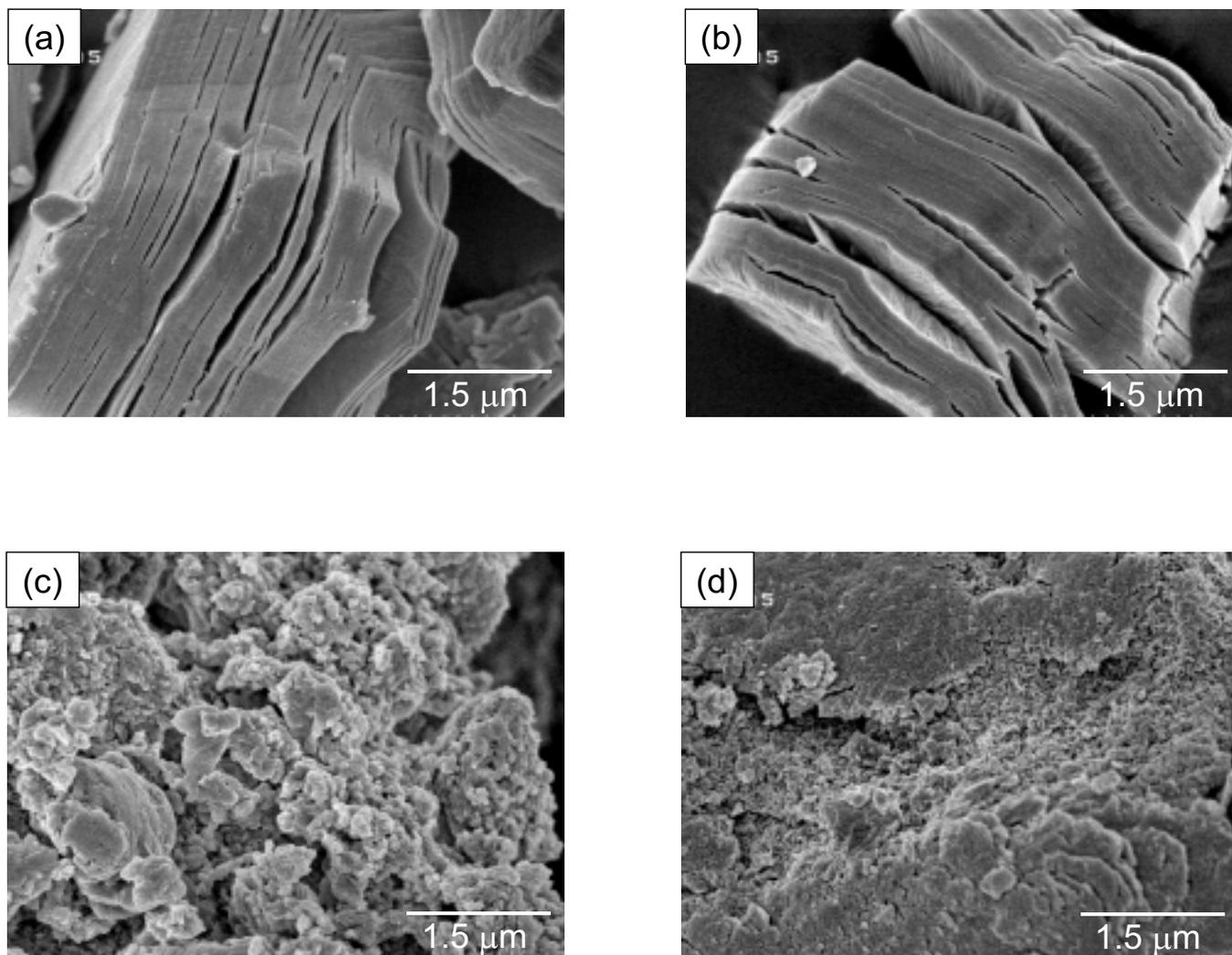
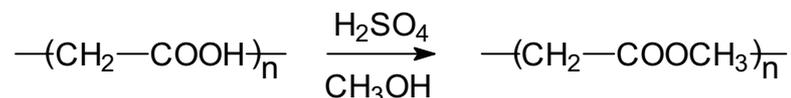


Fig. 50 : Clichés de MEB de : (a) LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate), (b) LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate), (c) LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-acrylate)[#] et (d) LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate)[#] avant le traitement par K₂S₂O₈.

D- IV- ETUDE DES MACROMOLECULES FORMEES *IN SITU* – ARRANGEMENT DANS L'ESPACE INTERFEUILLET

D- IV- 1- EXTRACTION DES MACROMOLECULES ET DERIVATISATION³

Afin de récupérer les macromolécules formées *in situ* dans l'espace interfeuillet des phases LDHs, l'échange anionique des macromolécules par des anions carbonate a été entrepris. 500 mg de phase LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-polyacrylate) (L = Fe, Co, Mn) sont dispersés dans 50 mL d'eau contenant 4 g de Na₂CO₃ dissous. La suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant 4 jours à température ambiante, puis filtrée, lavée et séchée pendant 15 heures à 45°C. L'analyse par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge de la poudre finale a montré la présence d'une phase de distance interfeuillet 7.7 Å et l'apparition de la bande de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$ vers 1360 cm⁻¹, confirmant l'obtention d'une phase LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-CO₃) et par conséquent le succès de l'extraction des macromolécules. Le filtrat est récupéré, puis acidifié avec de l'acide sulfurique ; l'eau est ensuite évaporée. Puis le poly(acide acrylique) est extrait dans le méthanol à partir du mélange des sels. La solution de méthanol contenant les macromolécules est ensuite portée au reflux en présence de H₂SO₄ pendant 48 heures afin d'estérifier les chaînes de poly(acide acrylique) en chaînes de poly(acrylate de méthyle), ces dernières étant solubles dans les solvants organiques. Le schéma ci-dessous résume la réaction :



Les masses molaires de poly(acrylate de méthyle) ont été estimées par analyse en chromatographie d'exclusion stérique⁴ dans le tétrahydrofurane (THF), en utilisant la calibration standard en polystyrène (PS). Les masses molaires moyennes en masse (\overline{M}_w)

³ La dérivatisation est la modification chimique des macromolécules affectant exclusivement les groupes pendants des motifs unitaires (c'est-à-dire sans coupure de chaînes).

⁴ Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique consiste à faire passer une solution contenant des macromolécules (que l'on peut assimiler à des sphères dont le volume hydrodynamique est proportionnel à la longueur de leur chaîne) dans une colonne remplie d'un support de porosité contrôlée. Les plus petites macromolécules, qui diffusent plus facilement à l'intérieur de ces pores, séjournent plus longtemps dans la colonne que les plus volumineuses et leur temps de rétention est donc plus important.

obtenues sont donc exprimées en g.mol^{-1} en équivalent polystyrène (PS). Autrement dit, cette valeur est la masse molaire qu'aurait un échantillon de PS de volume hydrodynamique équivalent, toute chose étant égale par ailleurs.

La méthode de dérivation a préalablement été appliquée à un poly(acide acrylique) commercial ($\overline{M}_w = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$). Sa masse molaire moyenne en masse obtenue après dérivation est de 5450 g.mol^{-1} équivalent PS, ce qui valide la méthode employée et montre que l'estérification n'entraîne pas la coupure des chaînes.

D- IV- 2- CARACTERISATION DES MACROMOLECULES

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des macromolécules issues des phases LDHs montre que la solution est constituée d'un mélange majoritaire d'oligomères⁵, dont la masse molaire moyenne en masse varie de 300 à 900 g.mol^{-1} équivalent PS, avec une faible proportion de macromolécules plus longues (entre 900 et 2900 g.mol^{-1} équivalent PS, c'est-à-dire correspondant à des temps de rétention compris entre 30 et 33 min.) (Fig. 51). Ce type de distribution est observé quelle que soit la phase LDH dont sont issues les macromolécules. Il n'est pas possible de connaître la masse molaire moyenne en masse exacte par cette méthode d'analyse car, dans notre cas, nous ne connaissons pas le facteur multiplicateur correctif à utiliser pour convertir les g.mol^{-1} équivalent PS en g.mol^{-1} absolus. Pour atteindre ces masses absolues, il aurait fallu mettre en œuvre une technique du type MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) ou LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry), dérivée de la spectrométrie de masse.

Ces masses molaires moyennes en masse relativement faibles sont en accord avec le fait que les anions polyacrylate ont pu être extraits par échange anionique avec des anions carbonate.

D- IV- 3- ARRANGEMENT DANS L'ESPACE INTERFEUILLET

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la distance interfeuille varie selon la voie de synthèse utilisée (réactions état solide/*chimie douce* ou réactions coprécipitation/*chimie douce*). Cette différence de distance interfeuille implique un arrangement différent des macromolécules dans l'espace interlamellaire. Lerner et coll. ont

⁵ Les oligomères sont des macromolécules comportant un nombre restreint de motifs unitaires.

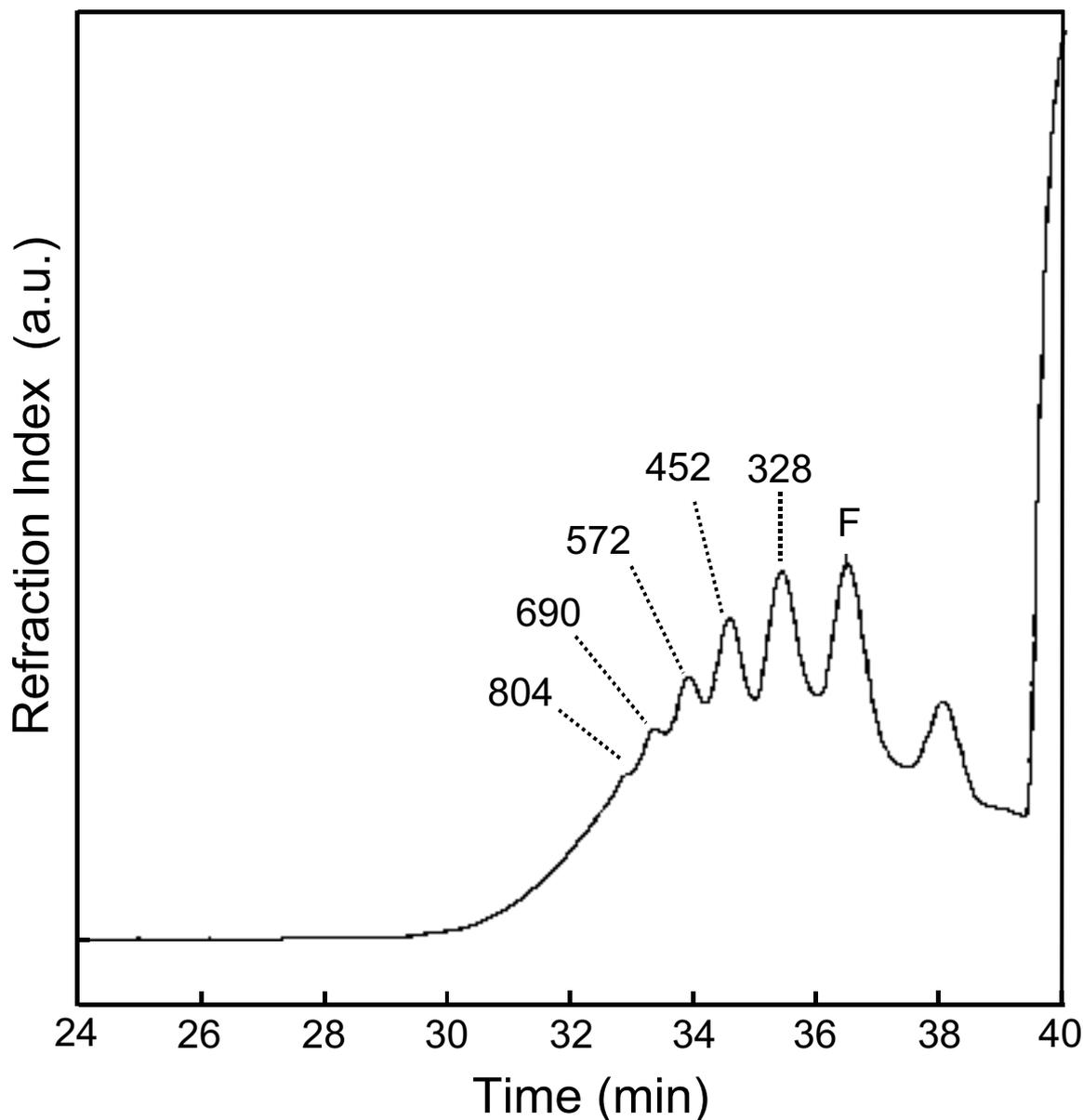


Fig. 51 : Chromatogramme d'exclusion stérique d'une solution de poly(acrylate de méthyle) provenant d'anions polyacrylate extraits de l'espace interfeuille de la phase LDH(Ni_{0,70}Mn_{0,30}-acrylate)[#] et dérivatisés. Les valeurs indiquées sur le diagramme sont les masses molaires moyennes en masse correspondant à chaque pic, exprimées en g.mol⁻¹ équivalent PS (le pic marqué F correspond au marqueur utilisé pour recalibrer le chromatogramme et s'affranchir ainsi des dérives de l'appareillage avant le calcul en référence à la courbe de calibration).

annoncé que les dimensions obtenues pour des anions polyacrylate (≈ 12 - 12.4 Å) sont compatibles avec celles attendues pour l'intercalation en bi-couche de polymères anioniques [108]. Dans ce cas, les groupes carboxylate sont disposés du même côté de la chaîne, face aux feuillets inorganiques, afin de minimiser les répulsions électrostatiques entre les composantes hydrophiles et hydrophobes (Fig. 52-a). Cependant, cette valeur de la distance interfeuillelet peut également correspondre à un arrangement en une couche des macromolécules, les groupes carboxylate faisant face aux feuillets inorganiques. Il y aurait une alternance des groupes carboxylate le long de la chaîne, comme le montre le dessin de la Fig. 52-b. Cette conformation macromoléculaire conduirait en effet à une distance interfeuillelet théorique de l'ordre de 12 Å (calculée sur la base d'une liaison C=O de 1.10 Å, d'une liaison C(sp²)-C(sp³) de 1.21 Å, d'une liaison C(sp³)-C(sp³) de 1.51 Å, d'une liaison C-H de 0.95 Å). Cette configuration est compatible avec les distances interfeuillelets observées pour les phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-polyacrylate) (L = Fe, Co). Cependant, la conformation représentée à la Fig. 52-a implique la présence d'environ deux fois plus de motifs acrylate que celle représentée à la Fig. 52-b. Les résultats déduits de l'analyse chimique de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-polyacrylate) (Tableau IX) (0.48 motifs acrylate par cation métallique du feuillet) semblent plus en accord avec le schéma de la Fig. 52-a, pour lequel il y a environ 0.50 motifs acrylate par cation métallique contre 0.25 motifs acrylate par cation métallique pour l'hypothèse de la Fig. 52-b. Néanmoins, ces conformations hypothétiques des anions polyacrylate sont idéalisées et ne rendent pas bien compte de l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres parallèlement au plan du feuillet. En particulier, la densité d'acrylate peut être modulée dans le plan parallèle au feuillet.

Au contraire, pour les phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-polyacrylate)[#] (L = Mn, Co), les distances observées sont plus faibles, indiquant un arrangement différent des macromolécules dans l'espace interfeuillelet. Par rapport à la configuration dessinée sur la Fig. 52-b, on peut supposer que les macromolécules présentent une autre conformation, de telle façon qu'elles aient à peu près l'épaisseur d'un anion oxygène (l'anion oxygène, beaucoup plus volumineux que les ions carbone et hydrogène, imposerait alors la distance interfeuillelet) (Fig. 52-c). Cette disposition expliquerait la distance interfeuillelet de 7.8 Å observée dans ces phases. De plus, les résultats de l'analyse chimique ont montré qu'il y avait un rapport molaire C/(Ni+L) (L = Mn, Co) plus faible dans les phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-polyacrylate)[#], c'est-à-dire que ces phases contiennent moins de motif acrylate que les phases préparées par la voie état solide/*chimie douce* (environ 0.3 contre 0.5). Cette différence de nombre de motifs pourrait expliquer que les macromolécules puissent se disposer différemment dans l'espace interfeuillelet des phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-polyacrylate)[#].

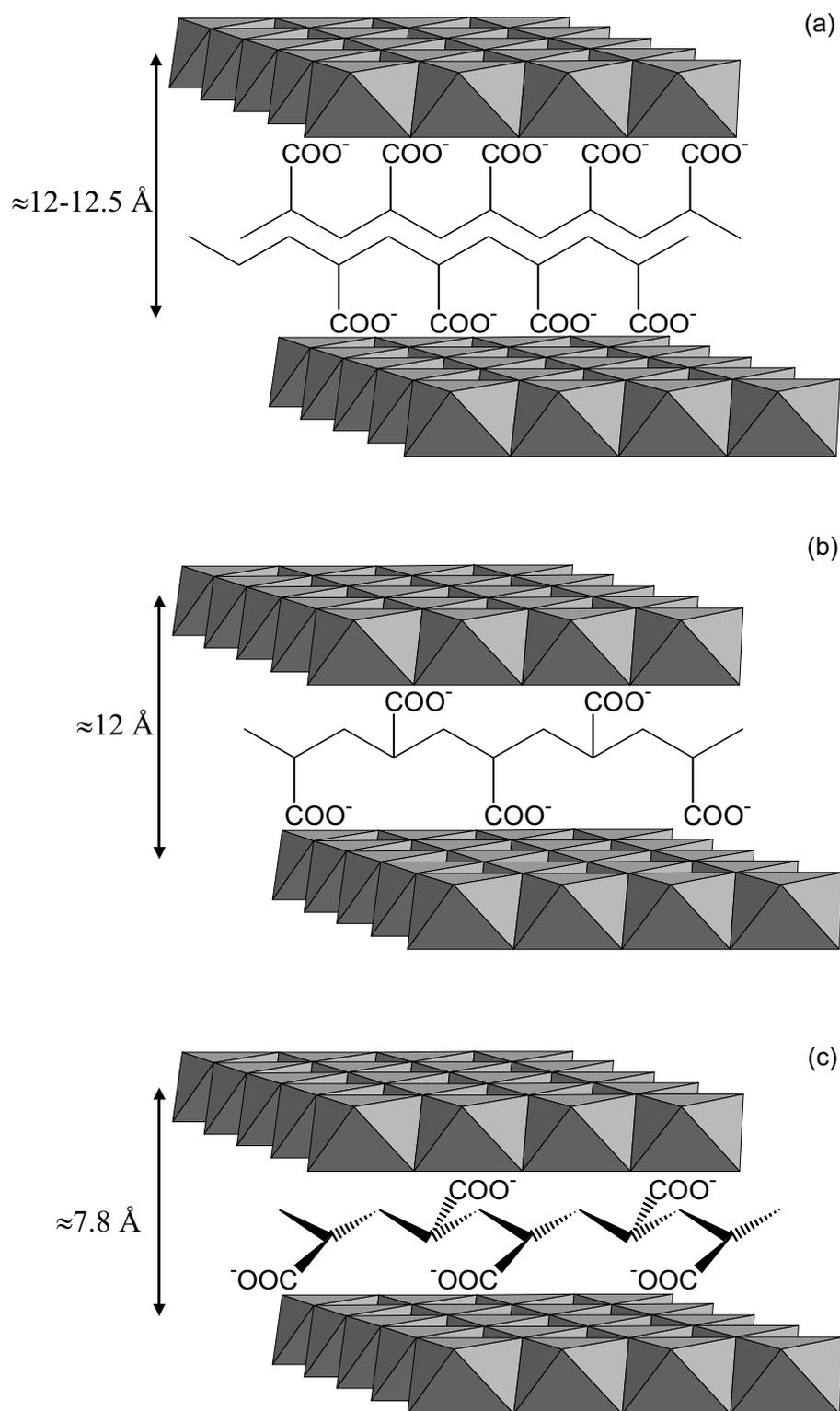


Fig. 52 : Schémas d'arrangements hypothétiques des anions polyacrylate (a) en bi-couche et (b) en mono-couche dans les phases LDHs préparées par les réactions état solide/chimie douce et (c) en monocouche dans les phases LDHs préparées par les réactions coprécipitation/chimie douce .

D- V- PROPOSITION DE MECANISMES DE POLYMERISATION

IN SITU

Pour la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate), la polymérisation des monomères intercalés a été effectuée par un traitement avec un amorceur radicalaire, K₂S₂O₈; en effet, la polymérisation cationique ou anionique des monomères acrylate n'est pas possible, car les cations ou anions formés avec les monomères acrylate ne peuvent être stabilisés par la fonction carboxylate. Des expériences complémentaires ont été effectuées pour mettre en évidence le rôle effectif de l'amorceur dans la polymérisation des monomères. Pour une phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) chauffée à 60°C pendant 24 heures (dans les conditions expérimentales utilisées pour la polymérisation), sans K₂S₂O₈, le diagramme de diffraction est inchangé. Au contraire, une phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate), en présence de K₂S₂O₈ et à 25°C, possède une distance interfeuillelet plus faible (de l'ordre de 12 Å) et le spectre infrarouge montre la disparition de la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Fig. 53). De plus, on peut noter la faible intensité de la bande $\nu_3(\text{SO}_4)$ vers 1100 cm⁻¹ par rapport à la phase traitée par K₂S₂O₈ à 60°C. Ceci s'explique par une cinétique de décomposition plus lente des anions S₂O₈²⁻ en radicaux-anions sulfate SO₄^{•-} à 25°C qu'à 60°C. Ces résultats permettent de conclure sur la nécessité d'utiliser K₂S₂O₈ pour la polymérisation *in situ* des anions acrylate dans le cas de la phase au fer. Les anions S₂O₈²⁻ se décomposeraient en deux anions-radicaux SO₄^{•-} (étape d'amorçage), ce qui permettrait de polymériser les monomères selon le schéma présenté à la Fig. 54-a. L'amorçage de la polymérisation s'effectue vraisemblablement en bordure de feuillet, mais également au sein de l'espace interfeuillelet. En effet, quelques anions carbonate interlamellaires sont échangés avec des anions S₂O₈²⁻ qui se décomposent ensuite en radicaux-anions sulfate SO₄^{•-}. Ces derniers permettent la polymérisation radicalaire interlamellaire, qui se traduit par une diminution de la distance interfeuillelet. Ce mécanisme est en accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge présentée précédemment, qui avait mis en évidence la présence d'une quantité non négligeable d'anions sulfate ou persulfate dans l'espace interfeuillelet.

Pour la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate), pour laquelle une polymérisation spontanée se produit, le mécanisme semble être différent. Afin de préciser le rôle exact des anions acrylate vis-à-vis de la polymérisation au sein de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate), le comportement d'une phase oxyhydroxyde possédant du cobalt dans les feuillettes (notée γ_{Co} ci-après) en milieu acrylate exclusif a été étudié. L'évolution des diffractogrammes X obtenus

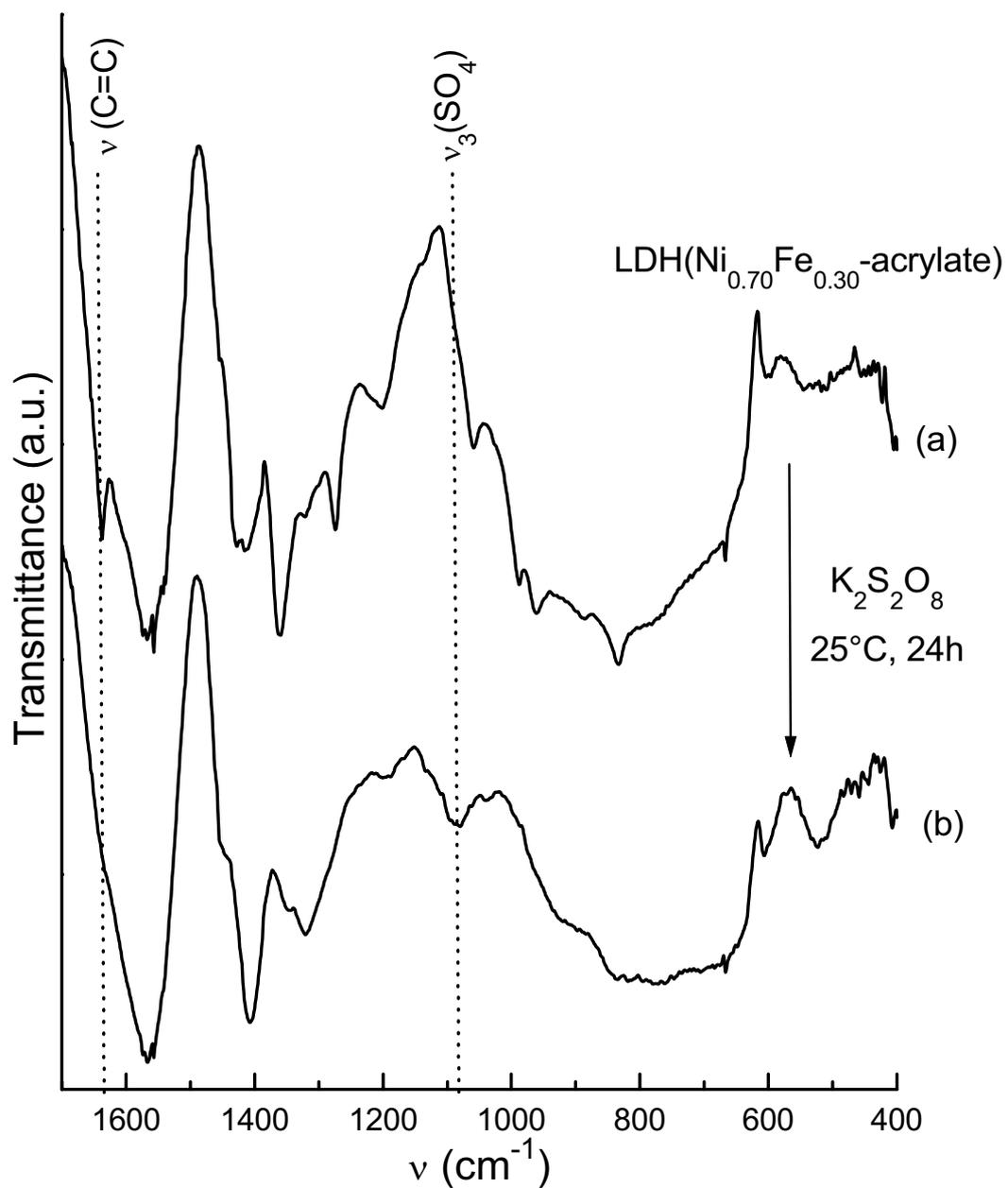
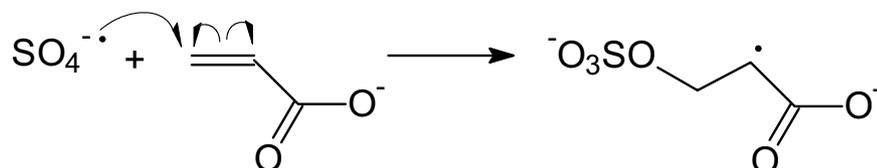
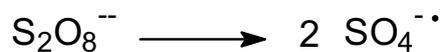


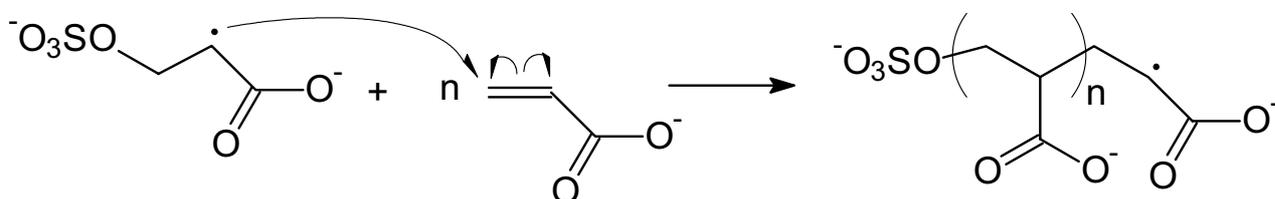
Fig. 53 : Spectres infrarouges de la phase LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}$ -acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 25°C.

(a) Iron-based LDHs

▪ initiation :

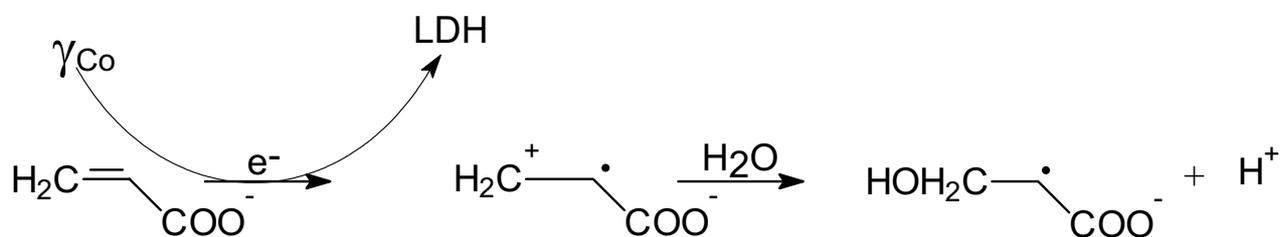


▪ propagation :



(b) Cobalt-based LDHs

▪ initiation :



▪ propagation :

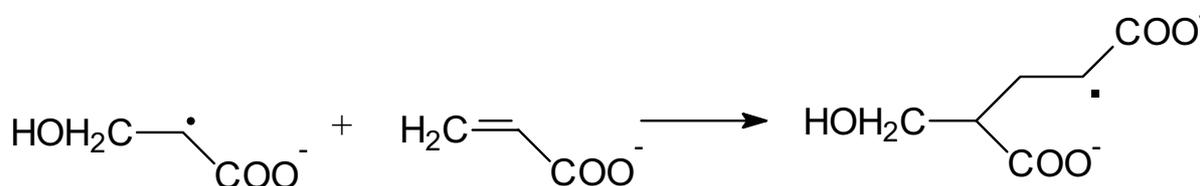


Fig. 54 : Propositions de mécanisme de polymérisation *in situ* de
(a) LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}$ -polyacrylate) et (b) LDH($\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}$ -polyacrylate).

est présentée à la Fig. 55. Une phase γ_{Co} est stable pendant quelques jours lorsqu'elle est en suspension dans l'eau (le diffractogramme X est inchangé). Lorsque cette phase γ_{Co} est mise en suspension dans une solution contenant des anions acrylate (pH = 4.3, c'est-à-dire dans les conditions de pH de l'étape de réduction), sans peroxyde d'hydrogène, elle est lentement réduite. Deux phases réduites LDHs apparaissent, l'une (minoritaire) contenant des anions polyacrylate intercalés ($d_{interfeuillelet} = 12 \text{ \AA}$), l'autre (majoritaire) des anions carbonate intercalés ($d_{interfeuillelet} = 7.7 \text{ \AA}$). Au fur et à mesure, en même temps que s'achève la réduction de la phase γ_{Co} restante, un échange des anions polyacrylate s'opère au profit d'anions carbonate, conduisant à la disparition de la phase contenant des anions polyacrylate intercalés. Après 6 jours, seule une phase LDH($Ni_{0.70}Co_{0.30}-CO_3$) est détectée. Au niveau mécanistique, la réduction de la phase γ_{Co} est probablement corrélée à l'oxydation concomitante des anions acrylate, présents dans la solution ; comme le groupe carboxylate ne peut pas être plus oxydé, c'est la double liaison C=C qui serait oxydée en radical-cation $CH_2^+-CH^{\bullet}COO^-$. Le radical cation réagirait ensuite avec des espèces nucléophiles présentes dans la solution, telles que les molécules d'eau, conduisant à l'obtention du radical $CH_2OH-CH^{\bullet}COO^-$; en effet, le groupe carboxylate n'est pas capable de stabiliser les centres actifs cationiques. Il serait alors possible de polymériser les monomères acrylate non oxydés présents dans l'espace interfeuillelet, par un mécanisme radicalaire en chaîne, schématisé à la Fig. 54-b. Ce mécanisme peut être comparé à un mécanisme de type RIP (« Redox Intercalative Polymerization ») ; néanmoins, dans la véritable RIP, le processus d'intercalation coïncide avec la réduction spontanée de la composante minérale et la polycondensation simultanée des monomères par oxydation (avec échange d'un électron par molécule de monomère) [99-102]. Dans notre cas, la réaction d'oxydation de quelques monomères sert à créer des centres actifs, qui suffisent à conduire la polymérisation en chaîne d'autres molécules acrylate voisines, mais non oxydées. Quand la réduction de la phase γ_{Co} est effectuée par H_2O_2 , une compétition se produit entre l'oxydation de H_2O_2 et des anions acrylate.

Dans tous les cas, et quelle que soit la phase, il n'est pas surprenant que les masses molaires en masse des macromolécules obtenues dans l'espace interfeuillelet soient faibles, car dans l'hypothèse où la conversion serait totale, le degré de polymérisation moyen est le rapport « nombre de molécules de monomères/nombre de centres actifs créés ». Or nous avons induit un grand nombre de centre actifs en utilisant de grandes quantités de $K_2S_2O_8$ d'une part, et en ne contrôlant pas la proportion de molécules de monomères oxydées dans le deuxième cas. Les masses molaires ont donc tout lieu d'être faibles.

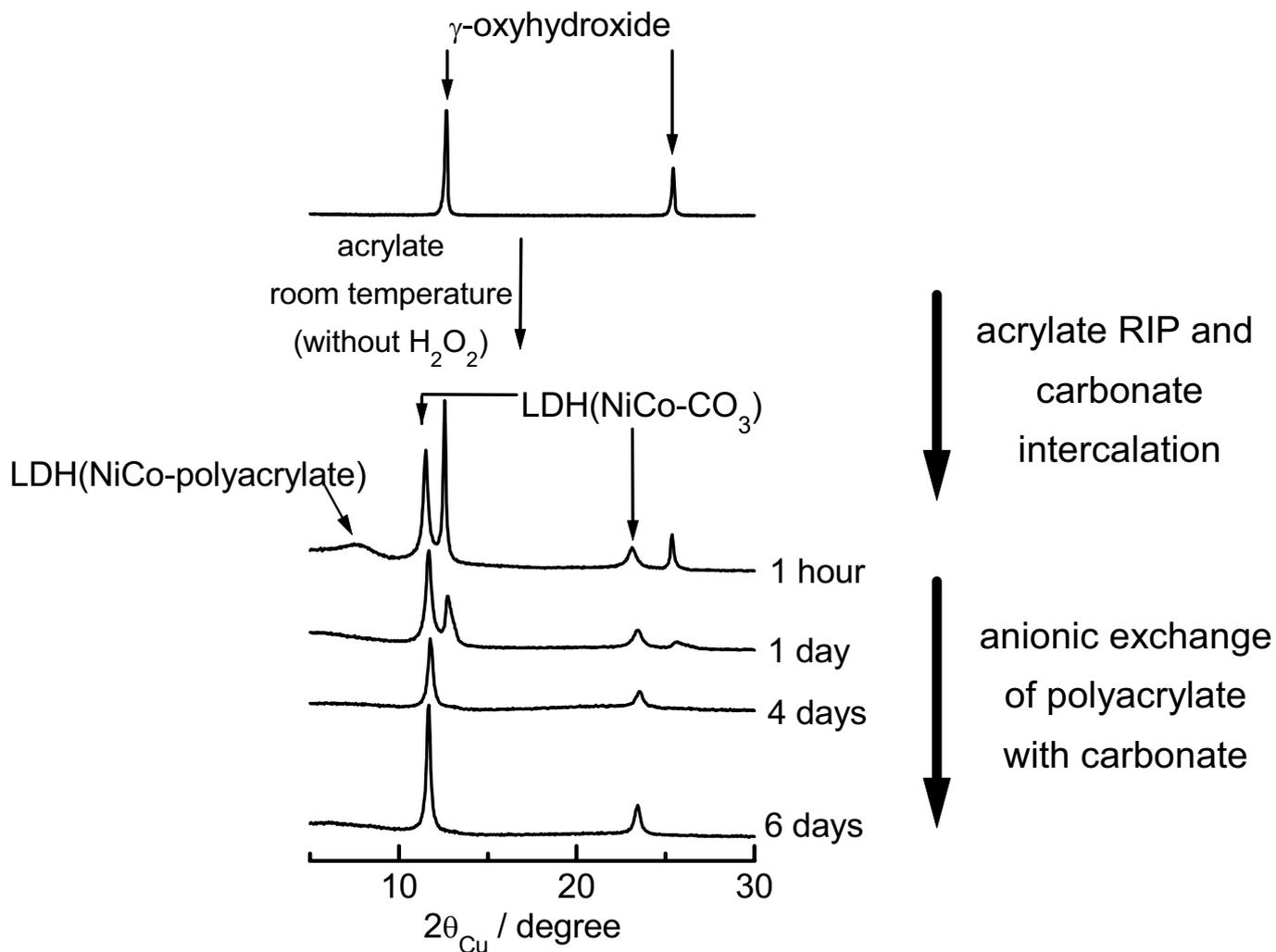


Fig. 55 : Evolution des diffractogrammes X d'une phase oxyhydroxyde γ_{Co} après différents temps de séjour dans une solution contenant des anions acrylate, et sans ajout de peroxyde d'hydrogène.

La différence de comportement entre les phases LDHs au fer ou au cobalt n'est pas expliquée à ce jour.

D- VI- CONCLUSION

Cette étude a montré que les anions acrylate pouvaient être intercalés dans des phases LDHs dérivées de Ni(OH)₂ par une méthode originale mettant en jeu plusieurs réactions de *chimie douce*. Dans le cas de la phase au fer, le matériau contenant des anions acrylate intercalés a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Dans une seconde étape, la polymérisation radicalaire interlamellaire des anions acrylate a été initiée avec succès par le persulfate de potassium à 60°C. Au contraire, dans le cas des phases au cobalt et au manganèse, un processus pouvant être comparé à un mécanisme de type RIP semble se produire, donnant directement des phases LDHs contenant des anions polyacrylate intercalés.

De plus, la première étape de préparation des phases LDHs (réaction à l'état solide ou coprécipitation) semble avoir une influence sur l'arrangement des macromolécules dans l'espace interfeuillet. Les macromolécules formées *in situ* ont été extraites de l'espace interfeuillet par réaction d'échange anionique, puis dérivatisées en poly(acrylate de méthyle) ; leur analyse par chromatographie d'exclusion stérique a montré, dans tous les cas, la présence d'oligomères, dont la majorité possède une masse molaire moyenne en masse comprise entre 300 et 900 g.mol⁻¹ équivalent PS. Ces valeurs relativement faibles sont compatibles avec les mécanismes proposés précédemment.

CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier de nouveaux LDHs contenant des entités inorganiques (molybdate et tungstate) ou organiques (acrylate) intercalés, obtenus par une méthode mise au point au laboratoire voici quelques années, et mettant en jeu plusieurs étapes de « *chimie douce* » (hydrolyse oxydante suivie d'une réduction). La stabilité thermique des LDHs contenant des ions oxométallates (Mo, W) intercalés a également été appréhendée, en comparaison de phases homologues contenant des ions carbonate intercalés.

La première partie de ce mémoire concerne l'étude de LDHs contenant des ions oxométallates intercalés, obtenus à partir du nickelate de sodium substitué au cobalt $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.10 \leq y \leq 0.40$). Les études menées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et EXAFS ont montré que, dans les deux cas, des anions $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) constitués de deux tétraèdres à sommet commun étaient intercalés. Dans ces tétraèdres MO_4 , la liaison M-O avec l'atome d'oxygène pontant est plus longue que les trois autres, et l'angle M-O-M est de l'ordre de 115° . Les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillelet sont dirigés vers les faces des tétraèdres MO_4 . La présence de ces entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ volumineuses ainsi que l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène induisent des distorsions au niveau local au sein du feuillelet, qui se traduisent sur les diffractogrammes X par des bandes asymétriques et larges.

L'évolution structurale des phases LDHs contenant des ions oxométallates libres dans l'espace interfeuillelet, traitées thermiquement jusqu'à 800°C , a été étudiée. Il a ainsi été montré que les anions oxométallates étaient greffés aux feuillelets au voisinage de 200°C . Ce phénomène de greffage a été mis en évidence par diffraction des rayons X, qui a montré une contraction de la distance interfeuillelet, et par des études EXAFS au seuil K du molybdène et au seuil L(III) du tungstène, qui ont montré un changement de l'environnement local des atomes de molybdène ou de tungstène. Ce phénomène de greffage a également été confirmé par des tests de vieillissement dans KOH (5M) sur les matériaux traités thermiquement, qui ont révélé qu'aucun échange anionique entre les anions oxométallates et les anions carbonate n'était possible. Des considérations géométriques, basées sur les résultats d'EXAFS, ont permis d'expliquer que les entités M_2O_7 étaient greffées à deux feuillelets consécutifs, présentant un empilement oxygéné (AB AB) ou (AB CA BC). Les études thermogravimétriques ont également montré que la stabilité thermique est plus importante pour les LDHs contenant des ions oxométallates intercalés que pour la phase homologue contenant des ions carbonate intercalés.

L'étude du comportement thermique de phases LDHs contenant des ions carbonate intercalés a ainsi été entreprise. Le spectre infrarouge et les résultats d'analyse chimique nous ont permis de mettre en évidence un mono-greffage des anions aux feuillets. Les études d'ATG ont montré qu'il y avait d'abord perte de l'eau interfeuille, puis mono-greffage des anions carbonate. Le fait que la ré-intercalation de molécules d'eau soit possible dans la matrice traitée thermiquement à 200°C, renforce l'hypothèse du mono-greffage. En effet, le ré-écartement des feuillets est alors possible, ce qui n'était pas le cas pour les phases contenant des ions oxométallates intercalés bigreffés. La plus grande stabilité de ces phases contenant des ions oxométallates intercalés par rapport aux phases contenant des ions carbonate intercalés est sans doute due au bi-greffage des anions à deux feuillets consécutifs.

La deuxième partie de ce mémoire concerne l'étude de phases LDHs contenant des anions acrylate intercalés et leur polymérisation *in situ* entre les feuillets, dont l'élément substituant du nickel est soit du fer, soit du cobalt, soit du manganèse. Dans le cas des phases LDHs à base de fer, la phase contenant des ions acrylate a pu être isolée et caractérisée. Dans une deuxième étape, la polymérisation radicalaire entre les feuillets des anions acrylate a pu être réalisée à 60°C en utilisant du persulfate de potassium comme amorceur. Au contraire, dans le cas des phases à base de cobalt et de manganèse, il n'a pas été possible d'isoler la phase LDH contenant des anions acrylate libres intercalés ; il y a intercalation des anions acrylate et polymérisation simultanée des anions acrylate, conduisant à l'obtention de phases LDHs contenant des anions polyacrylate intercalés. Un mécanisme de polymérisation radicalaire a été proposé, impliquant une première étape d'amorçage électrochimique, dans laquelle quelques ions acrylate seraient oxydés et conduiraient à la formation d'ions carbonium. Les macromolécules polymérisées *in situ* ont été extraites par échange anionique, dérivatisées en poly(acrylate de méthyle) et analysées par chromatographie d'exclusion stérique. Seuls des oligomères ont été détectés, avec des masses molaires moyennes en masse allant de 300 à 2900 g.mol⁻¹ équivalent PS.

Ce travail offre de nombreuses perspectives d'études sur les phases LDHs, qu'elles contiennent des anions inorganiques ou organiques.

Dans le premier cas, il serait intéressant de tester nos matériaux dans des réactions de catalyse hétérogène par exemple et de comprendre les mécanismes mis en jeu au sein de la matrice.

Dans le second cas, plusieurs points pourraient être développés :

- étudier l'influence du taux de cation substituant au nickel sur les quantités de monomères intercalés, sur les longueur de chaînes des macromolécules formées *in situ*,
- étudier la tacticité⁶ des macromolécules par RMN du ¹³C,
- étudier l'intercalation et la polymérisation de monomères anioniques contenant deux fonctions polymérisables et conduisant ainsi à des macromolécules planes en utilisant l'espace interfeuillet comme un nano-réacteur bidimensionnel.

⁶ La tacticité est la configuration globale des macromolécules, dépendant de la configuration des carbones asymétriques de chaque motif unitaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. T. Coradin, R. Clément, P. G. Lacroix and K. Nakatani, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2153.
2. V. Prevot, C. Forano and J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 155.
3. U. Costantino, M. Casciola, G. Pani, D. J. Jones and J. Rozière, *Solid State Ionics*, 97 (1997) 261.
4. L. Poul, N. Jouini and F. Fievet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123.
5. C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497.
6. L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 713.
7. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1007.
8. L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France 7*, Colloque C2 (1997) 949.
9. L. Bigey, F. Malherbe, A. De Roy and J. P. Besse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) 221.
10. F. Malherbe and J. P. Besse, *J. Solid State Chem.*, 155 (2000) 332.
11. F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Chem. Soc.: Dalton Transactions*, (1999) 3831.
12. V. Prévot, C. Forano and J.-P. Besse, *Applied Clay Science*, 18 (2001) 3.
13. C. Delmas, C. Faure and Y. Borthomieu, *Mat. Sc. and Eng.*, B13 (1992) 89.
14. C. Delmas and Y. Borthomieu, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 345.
15. C. Faure, Y. Borthomieu, C. Delmas and C. Fouassier, *J. Power Sources*, 36 (1991) 113.
16. K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 84 (1996) 227.
17. V. Rives and M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61.
18. F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.

19. S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1043.
20. M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
21. C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, New Delhi (1996).
22. A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
23. S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73.
24. A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) 173.
25. B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
26. A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
27. C. Delmas, J. J. Braconnier, Y. Borthomieu and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 741.
28. L. Demourgues-Guerlou, J. J. Braconnier and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 359.
29. J. J. Braconnier, Thesis, University of Bordeaux I (1983)
30. C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagemuller, *Physica*, 99B (1980) 81.
31. C. Delmas, Y. Borthomieu, C. Faure, A. Delahaye and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 104.
32. Y. Borthomieu, Thesis, University of Bordeaux I (1990).
33. V. Prevot, Thesis, University of Blaise Pascal (1999).
34. I. Nenner, J. Doucet and H. Dexpert, *Techniques de l'ingénieur*, P2 700-1
35. A. De Roy, J. P. Besse and P. Bondot, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091.
36. A. Ennaqadi, M. Khaldi, A. De Roy, C. Forano and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, C2 (1997) 1231.

37. M. Ménétrier, K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 2441.
38. B. Sels, D. De Vos, P. J. Grobet, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker and P. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11114.
39. B. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker and P. Jacobs, *Nature*, 400 (1999) 855.
40. E. Gardner and T. J. Pinnavaia, *Appl. Catal. A - General*, 167 (1998) 65.
41. T. Tatsumi, K. Yamamoto, H. Tajima and H. Tominaga, *Chem. Letters*, (1992) 815.
42. M. A. Drezdson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4628.
43. J. Twu and P. K. Dutta, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 398.
44. H. Nijs, M. De Bock and E. F. Vansant, *J. Porous Mater.*, 6 (1999) 101.
45. S. Veil, *C. R. Acad. Sc. Paris*, (1925) 932.
46. S. Rey, J. Merida-Robles, K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas and E. Duguet, *Polymer International*, 48 (1999) 277.
47. R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, A39 (1985) 507.
48. L. Guerlou-Demourgues, C. Denage and C. Delmas, *J. Power Sources*, 52 (1994) 269.
49. L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *J. Power Sources*, 52 (1994) 275.
50. Y. Borthomieu, L. Demourgues-guerlou and C. Delmas, in *International Symposium "Soft chemistry routes to new materials"*, Trans Tech Publications, **152-153** (1994), 201.
51. K. Stadnicka, J. Haber and R. Kozlowski, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 3859.
52. C. Faure, C. Delmas, C. Fouassier and P. Willmann, *J. Power Sources*, 35 (1991) 249.
53. C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, *J. Power Sources*, 35 (1991) 263.
54. J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J. H. Van der Maas and E. T. G. Lutz, *Vibrational Spectros.*, 12 (1996) 25.

55. J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P. J. Deren, W. Streck, L. Folcik and H. Drulis, *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 468.
56. M. Maczka, J. Hanuza, E. T. G. Lutz and J. H. Van der Maas, *J. Solid State Chem.*, 145 (1999) 751.
57. J. Hanuza, A. Haznar, M. Mackza, A. Pietraszko, A. Lemiec, J. H. Van der Maas and E. T. G. Lutz, *J. Raman Spectros.*, 28 (1997) 953.
58. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganics and coordination compounds*, Wiskey-Interscience, (1997).
59. R. H. Busey and O. L. J. Keller, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 215.
60. L. J. Burcham and I. E. Wachs, *Spectrochim. Acta Part A*, 54 (1998) 1355.
61. N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.: Dalton Transactions*, (1989) 1203.
62. K. El Malki, A. De Roy and J. P. Besse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (1989) 339.
63. F. Kooli, V. Rives and M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5114.
64. F. Kooli, V. Rives and M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5122.
65. K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 85.
66. K. I. Pandya, W. E. O'Grady, D. A. Corrigan, J. McBreen and R. W. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 21.
67. B. C. Cornilsen, X. Shan and P. L. Loyselle, in *Proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxides Electrodes*, D. A. C. A. H. Zimmerman Editor, **P.V. 90-4**, p. 82, (1990).
68. A. N. Mansour and C. A. Melendres, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 65.
69. C. Tessier, L. Guerlou-Demourgues, C. Faure, A. Demourgues and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1185.
70. B. M. Gatehouse and P. Leverett, *J. C. S. Dalton* (1976) 1316.
71. M. Treacy, J. Newsam and M. Deem, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 43 (1991) 499.
72. A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, OXFORD (1950).

73. E. Kanezaki, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 279.
74. E. Kanezaki, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 2588.
75. F. Rey, V. Fornes and J. M. Rojo, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, 88 (1992) 2233.
76. E. Kanezaki, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 773.
77. V. Rives, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 406.
78. T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge and A. Tsunashima, *Clays and Clay Miner.*, 43 (1995) 427.
79. T. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov and N. Petrova, *J. Mat. Sci.*, 34 (1999) 4153.
80. F. Millange, R. I. Walton and D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1713.
81. T. Moroz, L. Razvorotneva, T. Grigorieva, M. Mazurov, D. Arkhipenko and V. Progov, *Applied Clay Science*, 18 (2001) 29.
82. M. A. Aramendia, Y. Avilès, V. Borau, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz and F. J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1603.
83. M. Jitianu, M. Balasoiu, R. Marchidan, M. Zaharescu, D. Crisan and M. Craiu, *Internat. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 287.
84. J. Rocha, M. Del Arco, V. Rives and M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2499.
85. J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn and J. Moulijn, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 821.
86. M. Louër, D. Louër and D. Grandjean, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 1696.
87. D. A. Loy, *MRS Bulletin*, 26 (2001) 364.
88. C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1007.
89. R. Bissessur, M. G. Kanatzidis, J. L. Schindler and C. R. Kannewurf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993 (1993) 1582.
90. J. P. Lemmon and M. M. Lerner, *Solid State Comm.*, 94 (1995) 533.
91. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 1395.
92. R. A. Vaia, H. Ishii and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 1694.

93. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and B. Casal, *J. Mater. Chem.*, 2(5) (1992) 581.
94. Y. J. Liu, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, *Advanced Mater.*, 5 (1993) 369.
95. L. F. Nazar, H. Wu and W. P. Power, *J. Mater. Chem.*, 5(11) (1995) 1985.
96. R. Bissessur, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993 (1993) 687.
97. Y. Ding, D. J. Jones, P. Maireles Torres and J. Rozière, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 562.
98. Y. J. Liu and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1525.
99. V. Mehrotra and E. P. Giannelis, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 115.
100. M. G. Kanatzidis, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf and T. J. Marks, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 594.
101. M. G. Kanatzidis and C. G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4139.
102. N. Kinomura, T. Toyama and N. Kumada, *Solid State Ionics*, 78 (1995) 281.
103. M. Tanaka, I. Y. Park, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 3442.
104. P. B. Messersmith and S. I. Stupp, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division Polymer Chemistry)*, 32 (1991) 536.
105. P. B. Messersmith and S. I. Stupp, *J. Mat. Res.*, 7 (1992) 2599.
106. P. B. Messersmith and S. I. Stupp, *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.*, 245 (1992) 191.
107. P. B. Messersmith and S. I. Stupp, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 454.
108. C. O. Oriakhi, I. V. Farr and M. M. Lerner, *J. Mater. Chem.*, 6(1) (1996) 103.
109. F. Kooli, I. C. Chisem, M. Vucelic and W. Jones, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1969.
110. S. P. Newman, S. J. Williams, P. V. Conevey and W. Jones, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 6710.
111. F. Millange, R. I. Walton, L. Lei and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1990.
112. W. K. Kuk and Y. D. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19 (1998) 1032.

113. A. M. Fogg, J. S. Dunn, S.-G. Shyu, D. R. Cary and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 351.
114. A. M. Fogg, J. S. Dunn and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 356.
115. V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse and F. Abraham, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4293.
116. M. Ogawa and S. Asai, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3253.
117. J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, J.-S. Park, Y.-J. Jeong and J. Portier, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1399.
118. J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong and J.-S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4041.
119. S. P. Newman and W. Jones, *New J. Chem.*, (1998) 105.
120. W. R. Fairheller and J. E. Katon, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2225.
121. A. Pottier, DEA multinational de chimie moléculaire, University of Bordeaux I (1996).
122. L. Demourgues-Guerlou, Thesis, University of Bordeaux I (1992).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Valeurs expérimentales et calculées des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH _{0.30} (Mo) et LDH _{0.30} (W). Les valeurs calculées correspondent à la formule hypothétique, déduite des résultats expérimentaux : ..	45
Tableau II : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS aux seuils K du molybdène et du nickel pour la phase LDH _{0.30} (Mo).....	54
Tableau III : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil L(III) du tungstène pour la phase LDH _{0.30} (W).	57
Tableau IV : Valeurs des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH _{0.30} (Mo) et LDH _{0.30} (W) avant et après traitement thermique à 200°C....	70
Tableau V : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil K du molybdène pour la phase LDH _{0.30} (Mo) avant et après traitement thermique.	72
Tableau VI : Paramètres obtenus après affinement des données EXAFS au seuil L(III) du tungstène pour la phase LDH _{0.30} (W) avant et après traitement thermique.....	74
Tableau VII : Valeurs des rapports molaires A / (Ni + Co) pour divers éléments dans les phases LDH _{Ni,Co} (CO ₃) initiale, après traitement thermique à 200°C et après réhydratation.	106
Tableau VIII : Attribution des bandes de vibration des anions acrylate dans la phase LDH(Ni _{0.70} Fe _{0.30} -acrylate).....	129
Tableau IX :Analyse chimique et valeurs des rapports molaires A/(Ni+L) (L = Co, Mn) pour divers éléments dans les phases LDH(Ni _{0.70} Co _{0.30} -acrylate), LDH(Ni _{0.70} L _{0.30} -acrylate) [#] et LDH(Ni _{0.70} Mn _{0.30} -CO ₃).....	137

LISTE DES FIGURES

Fig. 1 : Représentation schématique de la structure d'une phase LDH.....	20
Fig. 2 : Divers domaines d'applications des LDHs [22].....	23
Fig. 3 : Méthodes usuelles de synthèse des LDHs (d'après Carlino [23])	25
Fig. 4 : Elaboration des LDHs par une méthode utilisant plusieurs réactions de <i>chimie douce</i>	27
Fig. 5 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des LDHs	31
Fig. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases LDH _y (Mo) (y = 0.10 à 0.40). Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase LDH _{0.30} (CO ₃) est donné pour comparaison. Les pics de l'aluminium sont dus au porte-échantillon.....	41
Fig. 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases LDH _y (W) (y = 0.10 à 0.40).	42
Fig. 8 : Spectres IR des phases LDH _y (Mo) (y = 0.10 à 0.40). Les bandes de vibrations entre 1750 et 2750 cm ⁻¹ , qui sont dues à des artefacts provenant de la technique de réflexion diffuse et ne correspondant pas à des bandes de vibration des matériaux, sont occultées.	47
Fig. 9 : Spectres IR des phases LDH _y (W) (y = 0.10 à 0.40). Les bandes de vibrations entre 1750 et 2750 cm ⁻¹ , qui sont dues à des artefacts provenant de la technique de réflexion diffuse et ne correspondant pas à des bandes de vibration des matériaux, sont occultées.	48
Fig. 10 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X et (b) spectres IR de la phase LDH _{0.30} (CO ₃) et des phases LDH _{0.30} (Mo) et LDH _{0.30} (W), obtenues par réaction d'échange anionique à partir de la phase LDH _{0.30} (CO ₃).....	51
Fig. 11 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du molybdène et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase LDH _{0.30} (Mo).....	54
Fig. 12 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du nickel et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase LDH _{0.30} (Mo).....	56
Fig. 13 : (a) Spectre EXAFS au seuil L(III) du tungstène et (b) la transformée de Fourier correspondante, obtenus pour la phase LDH _{0.30} (W).	57

- Fig. 14** : Schéma des entités $M_2O_7^{2-}$ ($M = Mo, W$) insérés dans les LDHs.60
- Fig. 15** : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour les phases $LDH_y(Mo)$ en fonction du rapport Mo:Ni dans le matériau. Une structure hypothétique, avec une formule « $NiO_2, xMoO_2$ », a été considérée. Le feuillet MoO_2 inséré entre les feuillets NiO_2 , est constitué de 3 couches successives (O, Mo, O).62
- Fig. 16** : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour les phases $LDH_y(W)$ en fonction du rapport W:Ni dans le matériau. Une structure hypothétique, avec une formule « NiO_2, xWO_2 », a été considérée. Le feuillet WO_2 inséré entre les feuillets NiO_2 , est constitué de 3 couches successives (O, W, O).63
- Fig. 17** : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $LDH_{0.30}(Mo)$ et $LDH_{0.30}(W)$ avant et après traitement thermique. Les pics correspondant à l'aluminium sont dus au porte-échantillon.66
- Fig. 18** : Evolution des diffractogrammes X après vieillissement pendant 2 semaines dans KOH (5M) des phases (a) $LDH_{0.30}(Mo)$ et (b) $LDH_{0.30}(W)$ avant et après traitement thermique. Les pics correspondant à l'aluminium sont dus au porte-échantillon.68
- Fig. 19** : (a) Spectre EXAFS au seuil K du molybdène et (b) transformée de Fourier correspondante obtenue pour la phase $LDH_{0.30}(Mo)$ après traitement thermique, comparée à (c) la transformée de Fourier obtenue pour la phase de départ.72
- Fig. 20** : (a) Spectre EXAFS au seuil L(III) du tungstène et (b) transformée de Fourier obtenue pour la phase $LDH_{0.30}(W)$ après traitement thermique, comparée à (c) la transformée de Fourier obtenue pour la phase de départ.74
- Fig. 21** : (a) Courbe d'ATG de la phase $LDH_{0.30}(Mo)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG.76
- Fig. 22** : (a) Courbe d'ATG de la phase $LDH_{0.30}(W)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG.78
- Fig. 23** : Comparaison des courbes d'ATG des phases $LDH_{0.30}(Mo)$, $LDH_{0.30}(W)$ et $LDH_{0.30}(CO_3)$80
- Fig. 24** : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $LDH_{0.30}(Mo)$ et $LDH_{0.30}(W)$ chauffées à différentes températures.82

- Fig. 25** : Représentation schématique d'un tétraèdre greffé à un feuillet. Les diverses distances O-O et Mo-O sont indiquées sur le dessin. 84
- Fig. 26** : Représentation schématique de différentes configurations hypothétiques des entités $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ greffées : (a) au même feuillet, et à deux feuillets adjacents présentant un empilement oxygéné des feuillets (b) AB BC CA, (c) AB AB ou (d) AB CA BC 85
- Fig. 27** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux et calculés des phases $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ et $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement. Pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$, le feuillet WO_2 inséré entre les feuillets NiO_2 est constitué de 3 couches successives (O, W, O). Pour la phase $\text{LDH}_{0.30}(\text{W})$ traitée thermiquement, 2 feuillets de tungstène et un feuillet d'oxygène sont insérés entre les feuillets NiO_2 , avec des rapports $\text{W:Ni} = 0.30$ et $\text{W:O} = 0.40$ 87
- Fig. 28** : Représentation schématique du mécanisme de greffage/fragmentation proposé pour les entités $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ (M = Mo, W). 89
- Fig. 29** : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ 96
- Fig. 30** : Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ pour des températures allant de 40 à 300°C. 97
- Fig. 31** : Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ pour des températures allant de 40 à 300°C. 98
- Fig. 32** : Evolution de la distance interfeuillet dans les phases $\text{LDH}_{\text{Ni,L}}(\text{CO}_3)$ (L = Fe, Co) en fonction de la température. 99
- Fig. 33** : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après un traitement thermique à 200°C et après réhydratation. 102
- Fig. 34** : Spectres infrarouges des phases $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ initiale, après un traitement thermique à 200°C et après réhydratation. 104
- Fig. 35** : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Co}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate. 109

- Fig. 36** : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Fe}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate..... 110
- Fig. 37** : (a) Courbe d'ATG de la phase $\text{LDH}_{\text{Ni,Al}}(\text{CO}_3)$ et (b) courbes de spectrométrie de masse couplée à l'ATG. Le point A correspondrait au matériau complètement déshydraté, les anions carbonate étant libres, et le point B au matériau déshydraté, avec un mono-greffage de la totalité des anions carbonate..... 112
- Fig. 38** : Représentation schématique du mécanisme de greffage des anions carbonate aux feuillets 114
- Fig. 39** : Formule chimique de diverses molécules possédant une fonction carboxylate et dont l'intercalation dans les LDHs a été rapportée dans la littérature 122
- Fig. 40** : Schéma de la boîte à gants utilisée lors de la synthèse des LDHs hydrides..... 126
- Fig. 41**: Diffractogrammes X de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-acrylate})$ (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. [* : raies dues à la phase parasite $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-CO}_3)$; ♦ : raies dues à la phase parasite $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-S}_2\text{O}_8)$; • : raies dues au porte-échantillon en aluminium]. 128
- Fig. 42** : Hypothèse schématique de l'arrangement des anions acrylate dans la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-acrylate})$ 130
- Fig. 43** : Spectres infrarouges de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{-acrylate})$ (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 131
- Fig. 44** : Diffractogrammes X de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})$ (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 136
- Fig. 45** : Spectres infrarouges de la phase $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})$ (a) avant et (b) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 139
- Fig. 46** : Schéma des réactions successives mises en jeu lors de la synthèse des phases $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ et $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ 141
- Fig. 47** : Diffractogrammes X des phases (a) $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-CO}_3)^\#$, (b) oxyhydroxyde γ , (c) $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-CO}_3)^\#$ obtenue par déduction dans la boîte à gants et $\text{LDH}(\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-acrylate})^\#$ (d) avant et (e) après le traitement par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 143

- Fig. 48** : Spectres infrarouges des phases LDH(Ni_{0.70}L_{0.30}-acrylate)[#] (L = Mn, Co) avant et après le traitement par K₂S₂O₈ et de la phase LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-CO₃)[#] 145
- Fig. 49** : Diffractogrammes X de la phase LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate)[#] avant et après le traitement par K₂S₂O₈. 147
- Fig. 50** : Clichés de MEB de : (a) LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate), (b) LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate), (c) LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-acrylate)[#] et (d) LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-acrylate)[#] avant le traitement par K₂S₂O₈. 149
- Fig. 51** : Chromatogramme d'exclusion stérique d'une solution de poly(acrylate de méthyle) provenant d'anions polyacrylate extraits de l'espace interfeuille de la phase LDH(Ni_{0.70}Mn_{0.30}-acrylate)[#] et dérivatisés. Les valeurs indiquées sur le diagramme sont les masses molaires moyennes en masse correspondant à chaque pic, exprimées en g.mol⁻¹ équivalent PS (le pic marqué F correspond au marqueur utilisé pour recalibrer le chromatogramme et s'affranchir ainsi des dérives de l'appareillage avant le calcul en référence à la courbe de calibration). 152
- Fig. 52** : Schémas d'arrangements hypothétiques des anions polyacrylate (a) en bi-couche et (b) en mono-couche dans les phases LDHs préparées par les réactions état solide/*chimie douce* et (c) en monocouche dans les phases LDHs préparées par les réactions coprécipitation/*chimie douce* 154
- Fig. 53** : Spectres infrarouges de la phase LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-acrylate) (a) avant et (b) après le traitement par K₂S₂O₈ à 25°C. 156
- Fig. 54** : Propositions de mécanisme de polymérisation *in situ* de (a) LDH(Ni_{0.70}Fe_{0.30}-polyacrylate) et (b) LDH(Ni_{0.70}Co_{0.30}-polyacrylate). 157
- Fig. 55** : Evolution des diffractogrammes X d'une phase oxyhydroxyde γ_{Co} après différents temps de séjour dans une solution contenant des anions acrylate, et sans ajout de peroxyde d'hydrogène. 159

RESUME :

De nouveaux hydroxydes doubles lamellaires (LDHs) contenant des entités oxométallates (Mo, W) intercalées ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse chimique, spectroscopie infrarouge (IR) et EXAFS. Dans les deux cas, des anions $M_2O_7^{2-}$ (M = Mo, W) constitués de deux tétraèdres à sommet commun, sont intercalés. L'évolution structurale des phases LDHs contenant des ions oxométallates libres dans l'espace interfeuille, traitées thermiquement jusqu'à 800°C, a été étudiée. Il a ainsi été montré que les anions oxométallates se greffent à deux feuillets adjacents au voisinage de 200°C.

Le comportement thermique de phases contenant des anions carbonate intercalés a également été appréhendé par DRX *in et ex situ*, spectroscopie IR, analyse chimique et thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse. Il a été mis en évidence un mono-greffage des anions carbonate aux feuillets.

L'intercalation et l'oligomérisation d'anions acrylate dans les LDHs ont également été réalisées. Des différences de comportement sont observées selon la nature de l'ion substituant du nickel (Fe, Co ou Mn) dans les feuillets. Dans le cas du fer, la phase contenant les monomères intercalés a pu être isolée et caractérisée, alors que dans le cas du cobalt et du manganèse, une polymérisation spontanée, simultanément à l'intercalation dans la matrice, a été observée. Les macromolécules polymérisées *in situ* ont été extraites par échange anionique, dérivatisées en poly(acrylate de méthyle) et analysées par chromatographie d'exclusion stérique.

Mots-clés : hydroxyde double lamellaire ; hydrotalcite ; *chimie douce* ; intercalation ; oxométallate ; greffage ; EXAFS ; acrylate ; polymérisation interfeuille ; matériaux hybrides organiques-inorganiques.

ABSTRACT :

New layered double hydroxides (LDHs), containing intercalated oxometalate species (Mo, W) were prepared and characterised by X-Ray Diffraction (XRD), chemical analysis, infrared spectroscopy (IR) and EXAFS. In both cases, $M_2O_7^{2-}$ anions (M = Mo, W), made of corner-sharing tetrahedra, are intercalated. The structural evolution of LDHs containing free oxometalate species, thermally treated up to 800°C, was studied, showing that the oxometalate anions are grafted to two adjacent slabs at 200°C.

The thermal behaviour of carbonate-intercalated LDHs was also studied by *in and ex situ* XRD, IR spectroscopy, chemical analysis and thermogravimetry, coupled with mass spectrometry. A mono-grafting of the carbonate anions to the slabs was shown.

The intercalation and oligomerisation of acrylate anions into LDHs were also performed. Different behaviour are observed, depending on the substituting metal ion for nickel (Fe, Co or Mn) within the slab. In the case of iron, the monomer-intercalated phase could be isolated and characterised, while in the case of cobalt and manganese, a spontaneous polymerisation occurs, simultaneously to the intercalation. The macromolecules, polymerised *in situ*, were extracted by anionic exchange reaction, derivatised into poly(méthyl acrylate), and analysed by size exclusion chromatography.

Mots-clés : layered double hydroxides ; hydrotalcite ; *chimie douce* ; intercalation ; oxometalate ; grafting ; EXAFS ; acrylate ; interslab polymerisation ; hybride organic-inorganic materials.