

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de : Chimie

Mémoire de Fin d'études MASTER II

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

Etude structurale et texturale d'incorporation du cuivre dans une matrice HDL

Présenté par : **Ladmek Abdelali**
Fares Mohamed El Amin

Soutenu le : **26 / 06 / 2014**

Devant le jury composé de :

Mr B. MEDJAHED	Président	Maitre de conférence « B »	Univ. Saida
Mme F. ZAOUI	Examinatrice	Maitre de conférence « B »	Univ. Saida
Mr M. BOUDINAR	Examineur	Maitre assistant « A »	Univ. Saida
Mr M. ADJDIR	Encadreur	Maitre de conférence « B »	Univ. Saida

Année universitaire : 2013 - 2014

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de laboratoire de chimie du département de chimie industrielle de l'université de Saïda.

Nous sommes très sensible à nos reconnaissance à Monsieur M.Adjdir de nous avoir dirigé ce travaille et de nous avoir initié à la recherche. Je la remercie vivement pour ses spéciaux conseils, pour les remarques objectives qu'elle n'a cessées de nous apporter ainsi que pour les moyens qu'elle a mis à notre disposition durant la formation.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur B.Mdjahed d'avoir bien voulu présider ce jury, qu'il trouve ici, l'expression de notre profonde attitude.

Nos respectueux remerciements à M^{me} F.Zaoui qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette travaille.

Nos remerciements à Monsieur M.Boudinar qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette travaille.

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à tous les enseignants qu'ont contribués dans cette formation.

Un merci spécial à M^{me} M.Reguig Qui a été le premier à nous supervision pour accomplir ce travail.

Que nos amies et nos camarades qui nous accompagnons durant cette période trouvent ici notre profonde reconnaissance et nos remerciements les plus sincères de nous avoir soutenu et supporté.

Nous remercions profondément tous les personnes qui nous ont aidés à finaliser se travaille (Enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires).

**Ladmek
& Fares**

SOMMAIRE

Introduction générale	11
------------------------------------	-----------

Etude bibliographie

Chapitre I : Hydroxyde double lamellaire

I-1-Introduction	15
I-2-Historique	15
I-3-Propriétés structurales des HDL	17
I-3-1-Description structurale	17
I-3-2-Empilement des feuillets	19
I-3-3-Taux du métal trivalent	21
I-3-4-Composition des feuillets	22
I-3-4-1-Le paramètre de maille a	23
I-3-4-2-Structure des couches	23
I-3-5-Anions interlamellaires	24
I-3-5-1-Distance interlamellaire	25
I-4-Préparation des hydroxydes doubles lamellaires	25
I-4-1-Coprécipitation	26
I-4-1-1-Coprécipitation à sursaturation élevée	27
I-4-1-2-Coprécipitation à basse sursaturation	28
I-4-1-3-Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement	29
I-4-2-Méthode d'échange anionique	30
I-4-3-Méthode hydrothermale	32
I-4-4-Méthode par reconstruction à partir d'oxydes	32
I-4-5-Synthèse à la surface d'un support	33
I-4-6-Électro synthèses	33
I-5-Applications des hydroxydes doubles lamellaires	34
I-5-1-Applications en (bio) catalyse	34
I-5-2-Applications en échange ionique et/ou adsorption	35
I-5-3-Bio-applications	36
I-5-3-1-Applications en médecine	36

I-5-3-2-Applications en biochimie	36
I-5-4-Applications en électrochimie	36

Chapitre II : méthodes de caractérisation

II-1-Diffraction des rayons X	40
II-1-1-Définition	40
II-1-2-Principe	40
II-1-3-La loi de Bragg	41
II-1-4-Exemples sur les diffractogramme des rayons X des phases HDLs	42
II-1-5-Paramétré cristallographique	43
II-1-6-Taille des cristallites	43
II-1-7-Cristallinité	43
II-2-Spectroscopie infrarouge	44
II-2-1-Définition	44
II-2-2-Principe	44
II-2-3-Exemples sur spectres Infrarouge des phases HDLs	45
II-3-L'isotherme d'adsorption	46
II-3-1-L'isotherme d'adsorption/désorption	47
II-3-2-Adsorption d'azote	48
II-3-3-BET	49
II-3-4-Porosité	50
II-3-4-1-Volume poreux	50
II-3-5-Exemple sur la surface spécifique de hydrotalcite	50

Chapitre III : Partie Expérimentale

III-1-Synthèse de l'hydrotalcite Al-Mg-CO₃	53
III-1-1-Synthèse de l'hydrotalcite Al-Mg-CO ₃ avec un rapport de (Mg/Al=2)	53
III-1-1-1-Réactifs	53
III-1-1-2-Matériels	53
III-1-1-3-La composition molaire et la composition massique	54
III-1-1-4-Mode de synthèse	54
III-1-1-4-1-Le montage de synthèse	54
III-1-1-4-2-Mode opératoire	55

III-1-1-5-Parametres des synthèses	55
III-1-1-5-1-Lavage	55
III-1-1-5-2-Séchage	55
III-1-1-5-3-Calcination	55
III-1-2-Synthèse de l'hydrotalcite Al-Mg-CO ₃ avec un rapport de (Mg/Al=4)	56
III-1-2-1-Réactifs	56
III-1-2-2-Matériels	56
III-1-2-3-La composition molaire et la composition massique	56
III-1-2-4-Mode de synthèse	57
III-1-2-4-1-Le montage	57
III-1-2-4-2-Différents méthode de synthèse	59
III-1-2-4-2-1-Coprécipitation avec reflux et sans reflux	59
III-1-2-4-2-2-Vieillessement	59
III-1-2-4-2-3-Traitement hydrothermale	59
III-1-2-4-3-Paramètres de synthèse	59
III-1-2-4-3-1-Lavage	59
III-1-2-4-3-2-Séchage	59
III-1-2-4-3-3-Calcination	59
III-2-Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃	60
III-2-1-Réactifs	60
III-2-2-Matériels	60
III-2-3-La composition molaire et la composition massique	60
III-2-4-Les différents rapports entre Mg ²⁺ , Al ³⁺ et Cu ²⁺	61
III-2-5-Mode de synthèse	61
III-2-5-1-Le montage	61
III-2-5-2-Mode opératoire	62
III-2-5-3-Parametres de synthèse	62
III-2-5-3-1-Lavage	62
III-2-5-3-2-Séchage	62
III-2-5-3-3-Calcination	62

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1-Hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (rapport Mg/Al=2)	65
IV-1-1-Caractérisation par diffraction des rayons X	65
IV-1-2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge	67
IV-2-Hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (rapport de Mg/Al=4)	68
IV-2-1-Caractérisation par diffraction des rayons X	68
IV-2-2-Isotherm N ₂ -sorption de Mg-Al-HDL cal	69
IV-3-Hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃	70
IV-3-1-Caractérisation par diffraction des rayons X	70
IV-3-2-Isotherm N ₂ -sorption de Mg-Al-Cu-HDL cal	72
IV-3-4-Influence la teneur en cuivre [Cu] sur les paramètres de maille a et c	73
IV-3-5-Influence la teneur en cuivre [Cu] sur β	75
IV-3-6-Influence du paramètre a sur les diamètres des particules	76
IV-3-7-Influence du de la teneur sur les diamètres des particules	77
Conclusion	80
Références et bibliographies	83

Introduction générale

Introduction Générale

Grâce à leur différentes propriétés, les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDH, acronyme de Layered Double Hydroxides) ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelque années. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent dans une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxyles, faible pour la cohésion des feuilles entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganique qu'organique, qui joue un rôle très important dans leurs propriétés et leurs réactivités. Néanmoins, ces matériaux présentent une très faible affinité vers quelque élément tel que le cuivre, le nickel et le manganèse

Notre travail se présente comme une simple contribution à résoudre le problème de l'incorporation du cuivre dans la matrice octaédrique des HDLs et il est présenté sous trois axes.

- Le premier axe est centré sur l'étude de différentes méthodes de synthèse des HDLs et sur leur propriété « effet mémoire ».
- Le deuxième axe cible la synthèse de Mg-Al-CO₃ à différents rapport Mg²⁺/Al³⁺.
- Le troisième axe est consacré sur l'étude d'incorporation du cuivre à différents concentrations tout en préservant la structure de l'HDL

Cette étude comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les propriétés structurales des HDLs, la composition de leurs feuillets, les différentes méthodes des synthèses et les domaines d'applications des HDLs.

Le deuxième chapitre s'articule sur les méthodes d'analyses (DRX, IR, BET) qui sont utilisé pour la caractérisation de nos matériaux.

Le troisième chapitre ou le chapitre expérimental est destiné à la synthèse :

- a) Des hydrotalcite Mg-Al-CO₃ avec différents rapports (Mg/Al=2, Mg/Al=4)
- b) Des hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (Mg/Al=4) par trois méthodes de synthèses coprécipitation direct, coprécipitation indirect (vieillissement) et hydrothermal.
- c) Des hydrotalcites Mg-Al-Cu-CO₃ avec différents rapports entre Al et Cu par la méthode de coprécipitation.

Le chapitre quatre est destiné à la discussion des résultats des différents techniques de caractérisations telles que le DRX, IR et la sorption d'azote.

Chapitre I

Hydroxyde double lamellaire

I-Les hydroxydes doubles lamellaires

I-1-Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), également appelés argiles anioniques [1], sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite minérale, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux. La stoechiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [2,3] ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite (Almann [4] et Taylor [5,6]). Presque 40 ans plus tard, cependant, beaucoup de petits détails de la structure comme le gamme de compositions possibles et la stoechiométrie, la mesure de la commande de des cations métalliques dans les couches, l'agencement d'empilement des couches et la arrangement des anions et des molécules d'eau dans les galeries de couches intermédiaires ne sont pas bien compris et ont fait l'objet d'une certaine controverse dans la littérature.

I-2-Historique

Les matériaux type-hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) font partie d'une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) suggéra pour la première fois la formule chimique $\text{Mg}_6\text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3 4\text{H}_2\text{O}$ de l'hydrotalcite naturelle qui reste une référence pour les HDLs. Issus de la nomenclature minéralogique, Kurnakov et al [07], Aminoff et al [08], Read et al [09], Frondel [10], des composés analogues sont reportés : hydrotalcite, Manasseite, Pyroaurite, Sjögrenite, Stichtite, Takovite, Meixnerite... la composition et le mode d'empilement des feuillets qui conduisent à des symétries hexagonales (H) ou rhomboédriques (R) qui sont toutes décrites dans une maille hexagonale où le paramètre de maille **a** représenté généralement la distance a_0 entre deux cations métalliques voisins dans le feuillet font leur différence. On peut aussi avoir $a > a_0$ lorsqu'une surstructure est présente. De la même façon le paramètre de maille **c** correspond généralement à un multiple de la distance basale **d** des feuillets. Le tableau I-1 donne quelques exemples de ces matériaux :

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales de quelques minéraux.

Nom	Formule chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie
		a (Å)	c (Å)	
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,054$	$c=3d=22,81$	3R
Manasseite	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8 \cdot 0,5\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,1$	$c=2d=15,6$	2H
Pyroaurite	$[\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,109$	$c=3d=23,41$	3R
Meixnerite	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8 \cdot 0,5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,046$	$c=3d=22,92$	3R
Sjögrenite	$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8 \cdot 0,5\text{CO}_3 \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,113$	$c=2d=15,61$	2H
Stichtite	$\text{Mg}_3\text{Cr}(\text{OH})_8 \cdot 0,5\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,10$	$c=3d=23,40$	3R
Takovite	$\text{Ni}_3\text{Al}(\text{OH})_8 \cdot 0,5\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,025$	$c=3d=22,59$	3R
Reevésite	$\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_8 \cdot 0,5\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,081$	$c=3d=23,05$	3R
SO ₄ Hydrotalcite	$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,04$	$c=3d=26,55$	3R
Wermlandite	$\text{Mg}_7(\text{Al}_{0,57}\text{Fe}^{3+}_{0,43})(\text{OH})_{18}[(\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,4})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$	$a=3a_0=9,303$	$c=2d=22,57$	2H
11A-phase	$[\text{Mg}_{3,96}(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}^{3+}_{0,06})(\text{OH})_{12}][\text{Na}_{0,56}(\text{SO}_4)_{1,3} \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}]$	$a=\sqrt{3}a_0=5,28$	$c=d=11,16$	1H
Honessite	$[(\text{Ni}_{5,55}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}^{3+}_{2,35})(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{1,18} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,083$	$c=3d=26,71$	3R
Shigaite	$[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3[(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a=3a_0=9,512$	$c=3d=33,074$	3R

La préparation des phases synthétiques commencées avec le travail de Feitknecht [11] et qui est basée généralement sur la précipitation contrôlée de solutions aqueuses qui contiennent les cations métalliques sont rapportés depuis le début du XXème siècle.

Un intérêt croissant est donné aux hydroxydes doubles lamellaires, depuis la fin des années soixante pour la découverte des nouvelles méthodes de synthèse, l'étude des propriétés d'échange anionique synthétique, électrochimiques et magnétiques et la réalisation de la caractérisation structurale de ces matériaux. Ces études finissent par trouver des applications en catalyse hétérogène, les produits pharmaceutiques, etc.

I-3-Propriétés structurales des HDL

I-3-1-Description structurale

Les HDLs qui se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets sont une classe important de composé lamellaire. D'où l'indispensabilité d'une étude de la structure de ces matériaux pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet et celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure de HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDLs présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents ; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. Toute la structure est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure 1, où la formule générale du produit est : $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^{x-}$

- M^{II} et M^{III} représentent les cations du feuillet
- x est le taux de métal trivalent
- X^{y-} représente l'anion interfoliaire de valence y

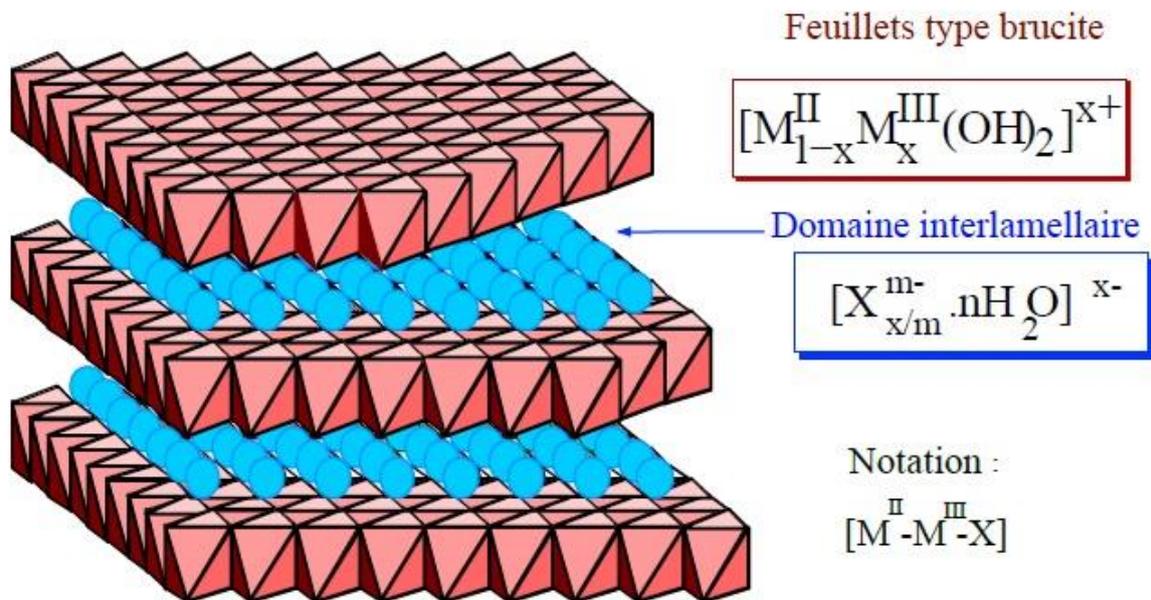


Figure I-1 : Présentation générale des HDLs [12].

Il est plus difficile de la caractériser, la structure du domaine interlamellaire que les couches principales. Avec les anions inorganiques et carbonates qui sont des petites espèces anioniques, et jusqu'à des HDLs contenant des sulfates avec un espacement fondamental de 11Å, on observe un empilement régulier des couches est dans les diffractogrammes de rayon X. Avec les anions volumineux, l'empilement des couches dans la plupart des cas manque d'ordre à longue distance (effet turbostratique) et les diffractogrammes sont relatifs seulement à l'espacement fondamental et à la structure des couches principales.

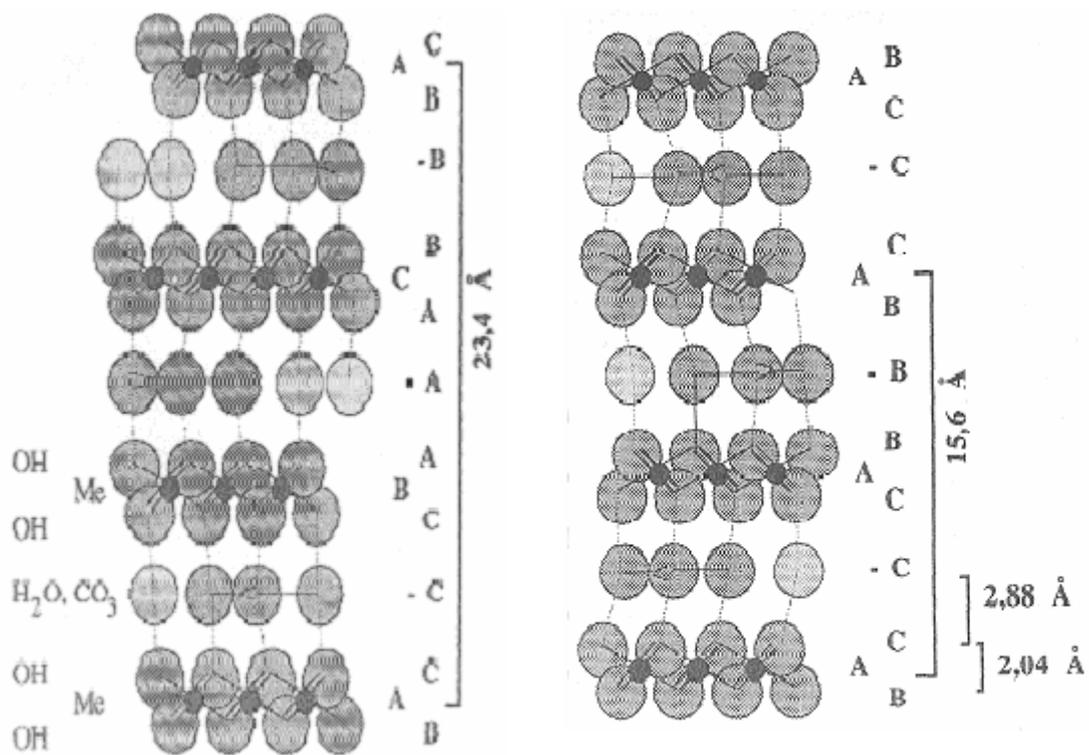
Une densité de charge élevée des couches principales est présentée par les HDLs. Par exemple, une charge élémentaire pour 25 Å² dans les domaines interlamellaires correspond à x=1/3. La formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement sont la principale description d'une phase HDL. Dans la figure I-1 la formule générale est souvent abrégée : [M^{II}-M^{III}-X] ou même [M^{II}-M^{III}] qui fait référence à la structure sans tenir compte de la nature de l'anion interlamellaire.

I-3-2-Empilement des feuillets

L'existence de deux structures qui diffèrent par la séquence d'empilement des feuillets comme le montre la figure I-2 est mise en évidence par l'étude structurale menée à la fin des années 1960, par Allmann [4,13], Ingram et Taylor [14] sur des monocristaux, $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ de même composition chimique, a montré l'existence de deux structures qui diffèrent par la séquence:

La pyroaurite est de symétrie rhomboédrique ($R-3m$) isostructurale de l'hydrotalcite. La séquence d'empilement des hydroxyles $-\text{BC}-\text{CA}-\text{AB}-\text{BC}-$ correspond à trois fois la distance entre deux feuillets consécutifs (mode 3R) $c = 3d = 23,41\text{Å}$, le paramètre a , quant à lui, correspond à la distance intermétallique au sein du feuillet, il est égal à $3,109\text{Å}$.

La sjögrenite présente une symétrie hexagonale ($P6_3/mmc$). La séquence d'empilement des hydroxyles $-\text{BC}-\text{CB}-\text{BC}-$ correspond à deux fois la distance entre deux feuillets consécutifs (mode 2H) $c = 2d = 15,61\text{Å}$, le paramètre de maille a est de l'ordre de $3,11\text{Å}$ Allmann. [13]



La pyroaurite (3R)

Le sjögrenite (2H)

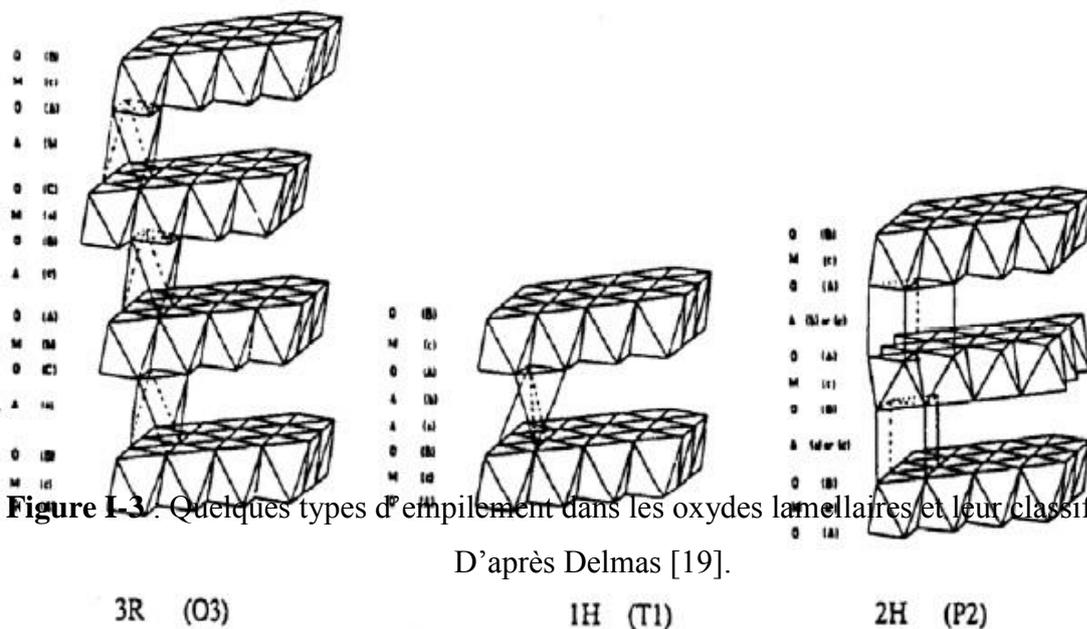
Figure I-2 : Séquence d'empilement de la sjögrenite et de la pyroaurite d'après Allmann [15].

Drits et al. (1987). [16,17] on signale un troisième empilement pour des minéraux naturels basés sur une matrice [Mg-Al] contenant des anions sulfate et des cations Na^+ supplémentaires. La distance $c=d=11\text{Å}$ est cristallisée par ce composé dans la maille hexagonale de type 1H. Analogue est fait de l'ordre d'empilement AB-AB à celui de la brucite.

Dans le domaine interlamellaire la wermlandite contient également des cations. Étudiée par Rius (1984) [18], elle est décrite dans une maille hexagonale 2H de paramètre $c=2d=22,57\text{Å}$.

Ces trois modes d'empilement sont reportés pour les matériaux naturels, mais un mode d'empilement rhomboédrique, correspondant à la séquence d'empilement des feuillets BC-CA-AB-BC est le plus souvent présenté par les phases synthétiques.

Des oxydes lamellaires A_xMO_2 (M=métal, A=alcalin) sont caractérisés par des feuillets de formule MO_2 constitués d'octaèdre associés. Le cation A est situé entre les feuillets qui sont chargés négativement. Les mêmes séquences d'empilement que dans les phases hydroxylées sont relevées et Delmas et al. [19] proposent une classification structurale basée sur la symétrie de l'environnement de l'alcalin : Tq tétraédrique, Pq prismatique ou Ohq octaédrique. L'entier q est la périodicité en nombre de feuillets. La figure I-3 présente quelques-unes de ces séquences.



I-3-3-Taux du métal trivalent

Le rapport M^{II}/M^{III} se rapproche souvent de 3 correspond à une valeur de x de 0,25 dans les minéraux naturels de type hydrotalcite. La plupart des auteurs s'accordent pour fixer les variations de x entre 0,2 et 0,4 dans le cas le plus probable avec une forte accumulation pour un taux de $x = 0,25$, pour les composés synthétiques. Ce n'est pas évident dans tous les cas qu'une phase HDL pure est toujours obtenue, c'est-à-dire que la composition globale du précipité correspond à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou sels du métal divalent.

L'hydroxyde $M(OH)_2$ ou de l'oxyde correspondant [20]; Apparaissent pour une tentative de préparation d'une phase HDL avec un taux de substitution inférieur à 0,2; de même, au-delà de la limite supérieure, l'excès se transforme en hydroxyde du métal trivalent.

Ces limites du taux de substitution pour le couple [Mg-Al] d'après Gastuche [21] sont montrées dans la figure I-5.

Ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatique entre métal trivalent dans les feuillets si $x > 1/3$, et aussi par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires sont expliquées par Brindley et Kikkawa. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaire qui mènent à une chute des domaines interfoliaires.

Pour des valeurs particulières de x , des surstructures peuvent être attendues. Dans les autres cas, les composés sont essentiellement non-stoechiométriques, sans ordre à longue distance des cations métallique dans les feuillets. En revanche, une valeur particulière peut être observée systématiquement dans quelques systèmes, par exemple $x = 1/3$ dans les phases [Zn-Cr]. Ces valeurs particulières sont aussi souvent reportées pour les minéraux, principalement les valeurs $x = 1/3$ et $x = 1/4$.

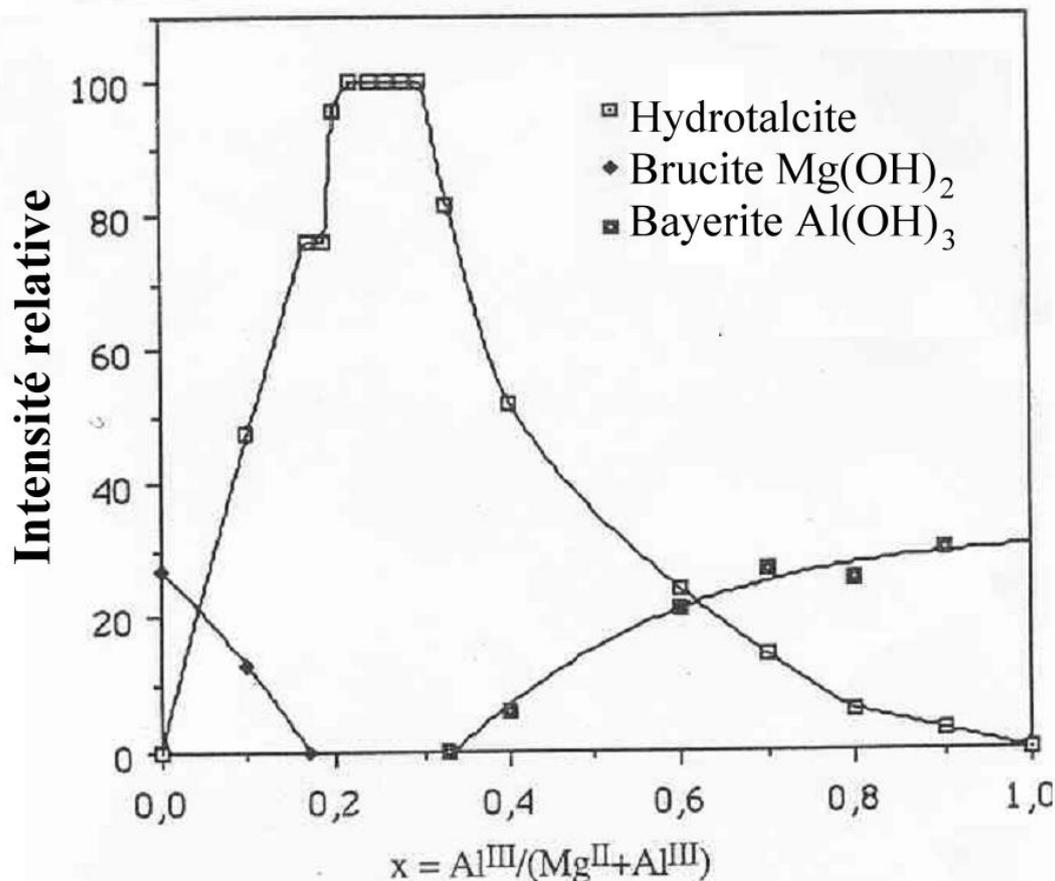


Figure I-4 : Les limites du taux de substitution pour le couple magnésium-aluminium [21].

I-3-4-Composition des feuillets

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

- cations divalent : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...

- cations trivalent : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al : 0,53Å.

Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent [22] et [Co-Ti] [23] une association divalent-tétraivalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets ; cela est aussi observé généralement dans des minéraux HDL qui contiennent des quantités variables d'éléments mineurs.

I-3-4-1-Le paramètre de maille a

Les HDLs cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre **a** et **c**.

Nous définissons donc le paramètre de maille **a** qui est lié à la distance inter-cation est en effet sensible à la taille et au rapport de ces cations. Les figures I-5-1 et I-5-2 représentent respectivement l'évolution du paramètre **a** en fonction du rayon trivalent et du taux de substitution. Le fait de remplacer des cations divalents par des cations trivalents de rayon généralement inférieur, le paramètre **a** décroît quand le taux de substitution *x* augmente, et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent.

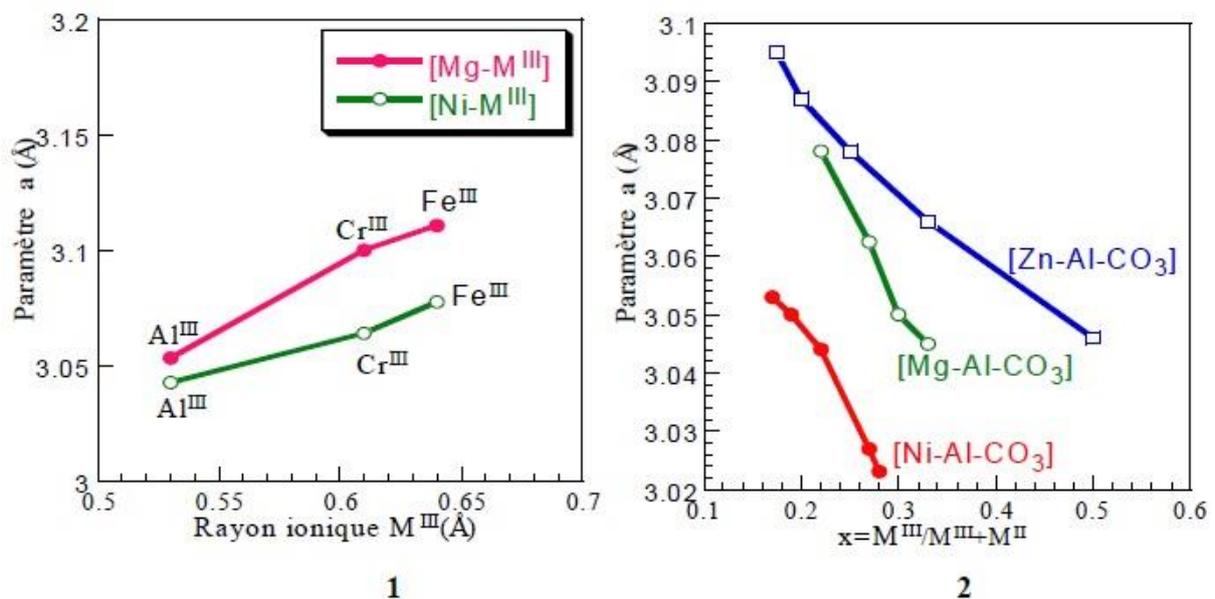


Figure I-5 : -1 : évolution du paramètre **a** en fonction du rayon trivalent [21].

-2 : évolution du paramètre **a** en fonction du taux de substitution

[24], [25].

I-3-4-2-Structure des couches

L'environnement de l'octaèdre des cations métalliques est loin d'être un polyèdre régulier dans les HDLs. Il ya un aplatissement fort des octaèdres le long de la direction de l'empilement, en abaissant la symétrie d' O_h à D_{3d} . Les plus hauts sont les octaèdres dont le métal a un rayon ionique moyen, les plus aplatis sont les octaèdres avec un abaissement de l'épaisseur de la couche et une augmentation de la distance **a** entre métaux qui est le même entre groupes OH sur même côté de la couche.

Si le rayon d'un des cations métallique est trop grand, la coordination de l'octaèdre est perdue en s'ouvrant d'un côté de l'octaèdre sur le domaine interlamellaire qui mène à une coordination supplémentaire avec une molécule d'eau interlamellaire. La symétrie autour du métal est abaissée de D_{3d} à C_{3v} . ceci est observé dans les minéraux du groupe de l'hydrocalumite. Pour les couches [Ca-Al], trois distances différentes sont observées autour du calcium : 3 Ca-OH à 2,375Å, 3 Ca-OH à 2,455Å, et 1 Ca-OH à 2,497Å.

I-3-5-Anions interlamellaires

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

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ces anions peuvent être :

- des anions inorganiques simples : fluorures, chlorures,...
- oxo anions : carbonates, nitrates, sulfates, bromates,...
- oxo et polyoxo-metallates : chromates, dichromates, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$,...
- complexe anionique : ferro et ferricyanure, $(PdCl_4)^{2-}$,...
- anions organiques : carboxylates, phosphonates, alkylsulfates,...

Par rapport à la dimension, charge et disposition des espèces interlamellaire, l'espacement fondamental des couches est fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine interlamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières (inclinaison de molécules, interdigitation) qui induiront alors la dimension de l'espace interlamellaire.

Le composé [Mg-Al-SO₄, CO₃] avec $d=16,5$ Å présente une structure constituée de feuillets type brucite avec une surstructure selon l'axe c, caractérisée par une alternance ordonnée du contenu interfoliaire CO₃²⁻ et SO₄²⁻ dont les distances lamellaires correspondent respectivement à 7,56Å et 8,85Å. D'autres systèmes présentent également ces effets de stade. La présence d'un inter stratification semble due aux différentes orientations des molécules dans

l'espace interlamellaire, nous citerons ainsi le cas des téréphtalates et des carbonates et ceux plus récents des succinates.

I-3-5-1-Distance interlamellaire

L'addition de deux grandeurs constitue la distance séparant deux feuilles consécutives : celle relative à l'épaisseur des feuillets et celle de l'espace interfoliaire. La première de ces grandeurs est première considération fixe. Elle représente la dimension des plans d'octaèdres (feuillelet de type brucitique) perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'additionne l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène. Elle est communément fixée à 4,8 Å. La seconde grandeur dépend bien entendu de la nature de l'anion interlamellaire mais aussi de son orientation. Plusieurs études ont mis en évidence la forte dépendance de la distance interlamellaire, vis-à-vis de la taille et de la charge de l'anion. Boehm et al. (1977)[26] ont montré, pour le composé $Zn_2Cr(OH)_6 \cdot X \cdot nH_2O$, que la distance d passe de 7,73Å à 32,6Å en échangeant l'anion chlorure par alkyl-sulfate $nC_{18}H_{37}SO_4$.

La distance interfoliaire dépend aussi de la température et de l'humidité relative. Un espacement des feuillets de 8,9Å est donné par la takovite intercalée par des anions sulfate donne pour des humidités relatives inférieures à 50%; cette distance passe à 10,8Å pour des humidités relatives supérieures à 50%. Les HDLs sulfatés ou chlorurés peuvent être solvates par l'éthylène glycol, le glycérol suivant des résultats intéressants, reporté par BISH [27]. Par exemple, la distance interlamellaire d'un composé [Ni-Al-Cl] qui passe de 7,8Å dans l'eau à 12,9 Å dans l'éthylène glycol. Ce qui démontre, la dépendance de la distance interfoliaire vis-à-vis de la nature du solvant.

I-4-Préparation des hydroxydes doubles lamellaires

Pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès : la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

La figure I-6 représente les principales méthodes d'élaboration et de modification des phases HDL.

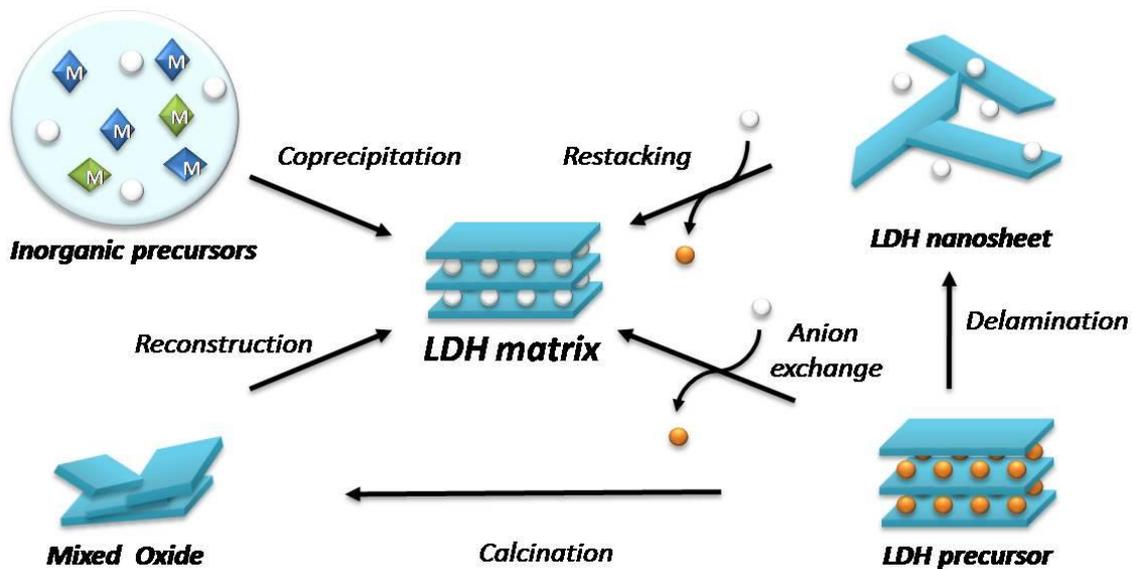


Figure I-6 : Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases HDL [28].

I-4-1-Coprécipitation

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée ; elle a permis d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillettes et les interfeuillettes. Elle consiste à mettre en présence d'une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les interfeuillettes, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Les ions carbonate peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO_2 dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillettes. Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [29]. Le tableau I-1-2 reporte les pH de précipitation, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Tableau I-2 : pH de précipitation d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires. [29]

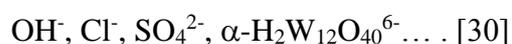
Cations (10^{-2} mol L ⁻¹)	pH
Al ³⁺	[3,9 ~ 8,0]
Cr ³⁺	[5,0 - 9,5]
Zn ²⁺	[6,5 - 8,0 - 14]
Ni ²⁺	[7,0 - 8,5]
Fe ²⁺	[7,5 - 9,0]
Ca ²⁺	[12,5 - 13,5]
Mg ²⁺	[9,5 - 10,5]

La coprécipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques M(OH)₆ qui conduit à la formation de feuilletts bauxitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anion solvate. Pour augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules, un traitement thermique est souvent effectué après coprécipitation. Les trois méthodes de coprécipitation les plus utilisées sont détaillées ci-dessous.

I-4-1-1-Coprécipitation à sursaturation élevée

Cette méthode consiste à ajouter une solution contenant les cations divalents et trivalents métalliques, à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler. L'excès de base initial induit l'existence d'un nombre élevé de germes de cristallisation, ce qui conduit la formation d'hydroxydes doubles lamellaires mal cristallisés ; il peut également favoriser dans certains cas, la formation d'autres composés (oxydes/hydroxydes métalliques). La cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires peut être améliorée par un traitement thermique après coprécipitation sans permettre l'élimination des autres composés présents. Cette coprécipitation a été ainsi utilisée pour :

- la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires bimétalliques et multi métalliques avec des carbonates dans les interfeuilletts tels que Cu/Co/Zn-Al-CO₃ et Cu/Zn/Co-Cr-CO₃ qui sont des précurseurs de catalyseurs, la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires à base de Mg⁻Al avec divers anions intercalés :



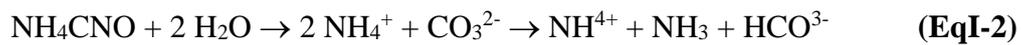
- la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires avec des anions organiques comme le phényle phosphonate, et l'indole-2-carboxylate (ICTA).

I-4-1-2-Coprécipitation à basse sursaturation

On additionne en même temps et lentement la solution contenant les cations divalents et trivalents et la solution de base à la solution contenant l'anion à intercaler tout en contrôlant le pH. Ce mode opératoire fait que l'anion à intercaler est en excès, ce qui peut conduire à sa présence quasi-exclusive dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire formé. De nombreux hydroxydes doubles lamellaires avec divers anions intercalés tels que CO_3^{2-} NO_3^- , le naphthalène-2,6-disulfonate, les tetracyanoquinodiméthane et $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ont été ainsi préparés par coprécipitation à basse sursaturation. Une variante de cette coprécipitation consiste à ajouter la base à une solution contenant les cations divalents et trivalents et l'anion à intercaler. C'est cette variante qui a été utilisée par Bolaire et Braterman [31]. Ils ont ainsi suivi les variations de pH au cours de l'ajout d'une solution basique dans les mélanges suivants (Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al, Co-Al) en présence d'ions chlorure.

Ils sont arrivés à attribuer les divers processus à des réactions de neutralisation et de déterminer le pH de formation de l'hydroxyde double lamellaire grâce à la comparaison des courbes de neutralisation obtenues avec les mélanges de cations métalliques et avec des solutions renfermant un seul cation métallique. ils ont montré que la formation de l'hydroxyde double lamellaire à l'état pur est favorisé par l'écart de pH important entre la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et celle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ avec les mélanges Mg-Fe et Mg-Al. Contrairement au cas des mélanges Co-Al et Ni-Al, pour lesquels l'écart de pH entre la précipitation des hydroxydes de cations métalliques trivalents et divalents est faible, ce qui mène à la formation de composés hydroxydes qui s'adsorbent sur l'hydroxyde double lamellaire. L'intérêt de la coprécipitation à basse sursaturation entre autres est qu'elle conduit à des composés mieux cristallisés que la coprécipitation à sursaturation élevée grâce à l'ajout lent du (des) réactif(s) (base principalement) et au contrôle du pH. Ce qui favorise, plutôt que la nucléation d'autres particules, la croissance des particules formées. Prinetto et coll. [32] ont obtenu avec des tailles de particules allant jusqu'à 300 nm, des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al- NO_3 et Ni-Al- NO_3 . contrairement, le mode opératoire dans lequel on mélange les cations métalliques et l'anion à intercaler peut conduire à la formation d'un complexe entre les cations métalliques et l'anion avant l'addition de la soude rendant plus difficile la formation de l'hydroxyde double lamellaire à l'état pur ou ce qui peut conduire à une intercalation de ce complexe dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire, s'il est anionique.

Il existe également une autre variante de cette méthode de Coprécipitation, utilisant l'urée comme "source basique " pour précipiter les ions métalliques en présence de l'anion approprié. L'urée est une base très faible ($pK_b=13,8$), soluble dans l'eau ; son taux de décomposition est contrôlable par la température et par l'utilisation d'une enzyme, l'uréase. La décomposition de l'urée se fait en deux étapes : la première conduit à la formation du cyanate d'ammonium (NH_4CNO) ; la seconde correspond à l'hydrolyse de ce composé en carbonate d'ammonium :



Les produits de décomposition tamponnent le pH de la solution autour de 9, pH favorable à la précipitation des hydroxydes métalliques. Constantino et coll. [33] ont préparé par cette méthode des hydroxydes doubles lamellaires $[M-Al-CO_3]$ avec $M = Mg, Zn$ ou Ni , en définissant les conditions expérimentales à respecter (concentration des cations métalliques, fractions molaires $(Al/Al+M)$ et $(urée/Al+M)$, température et temps de vieillissement) pour les obtenir à l'état pur et bien cristallisés. La coprécipitation à basse sursaturation est la méthode la plus couramment utilisée lorsqu'il s'agit d'intercaler dans les inter-feuillets des hydroxydes doubles lamellaires, des biomolécules telles que les acides aminés, les monophosphates de nucléoside, l'acide désoxyribonucléique (ADN) [34], les vitamines (A, C, E) [34]. Elle permet en effet de travailler à pH contrôlé, en évitant des pH trop basiques qui pourraient conduire à la dénaturation des biomolécules.

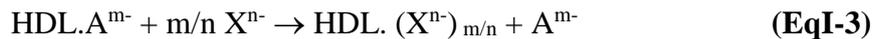
I-4-1-3-Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement

Plusieurs phénomènes interviennent en même temps dans le procédé conventionnel de coprécipitation : nucléation, croissance, agglomération, rupture, maturation d'Ostwald. Plusieurs brevets [35,36], ont été déposés pour la coprécipitation par séparation qui consiste à réaliser le mélange et la nucléation dans un temps très court puis à mettre les germes de nucléation dans des conditions telles que seule l'étape de vieillissement intervienne.

Avec cette méthode on peut obtenir des cristallites de forme et de taille homogènes ; et aussi l'utiliser pour produire des hydroxydes doubles lamellaires avec le cation divalent Cu , difficiles à synthétiser par les autres méthodes.

I-4-2-Méthode d'échange anionique

Lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut être formé directement la seule voie de synthèse possible est La méthode d'échange anionique. A titre d'exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^{m-}). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^{m-} et X^{n-} l'anion intercalé dans le composé final :



Lorsque l'anion X^{n-} présente des propriétés acido-basiques, une réaction de neutralisation peut accompagner l'échange anionique :



L'échange anionique dépend principalement de la différence d'interactions électrostatiques entre les feuillets chargés positivement et les anions A^{m-} et X^{n-} et dans une moindre mesure, d'un point de vue thermodynamique, de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydrations.

Les facteurs influençant sur l'échange anionique sont les suivants :

- **L'affinité pour l'anion entrant**

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. L'affinité diminue ainsi dans l'ordre : $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pour les anions inorganiques divalents et $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, pour les anions inorganiques monovalents. Il a été aussi montré que la co-intercalation d'un second anion avait peu d'influence sur cette classification. La position dans le classement des ions nitrate et des ions chlorure justifie le fait qu'ils sont habituellement employés comme anions sortants et comme contre-ions des sels métalliques utilisés pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

- **Le milieu d'échange**

L'échange des anions inorganiques est favorisé par un milieu aqueux, et celui des anions organiques par un milieu organique.

- **Le pH**

Le pH peut avoir une influence dans le cas où les anions sortants sont des bases faibles (téréphtalate, benzoate...), via la réaction (I-4). Une diminution du pH de la solution induit en effet un affaiblissement des interactions entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire et l'anion intercalé ce qui conduit à la formation de l'acide conjugué correspondant et à l'entrée

d'un autre anion présent dans la solution. Si cet autre anion est aussi une base faible, il doit avoir nécessairement une valeur de pKa plus petite que l'anion sortant. Enfin, pour éviter une dissolution importante de l'hydroxyde double lamellaire qui est possible lorsque la valeur de pH est abaissée, il faut bien choisir la valeur de pH.

- **La composition chimique des feuillets**

La composition chimique des feuillets de l'hydroxyde double lamellaire a une influence sur la densité de charge des feuillets et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

- **La température**

Généralement, l'échange ionique est favorisé par l'augmentation de la température, mais celle-ci doit rester modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'hydroxyde double lamellaire. Bish [37] est le premier qui a proposé la méthode d'échange anionique qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonates et les ions chlorures, nitrates, bromures et sulfates. Pérez a aussi mis en évidence un tel échange entre les ions de l'EDTA et les ions nitrates en partant du précurseur Zn-Al-NO₃ via l'analyse par diffraction des rayons X du composé formé. Une représentation schématique de la structure du composé a été proposée [38] (Figure I-7).

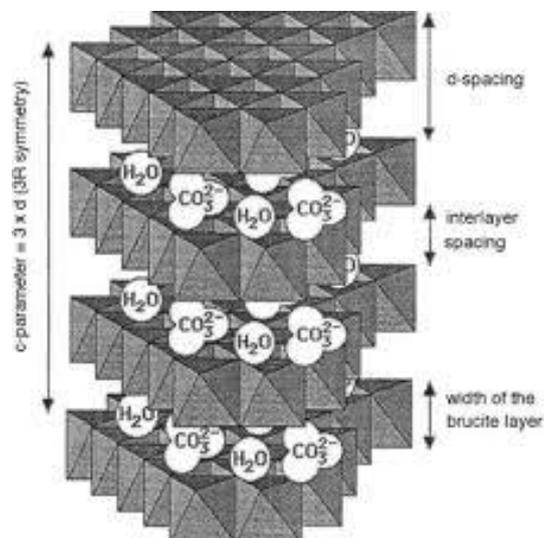


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure de l'hydroxyde double lamellaire [38].

Cette méthode d'échange anionique a incorporé un grand nombre d'ions organiques et inorganiques dans des hydroxydes doubles lamellaires : carboxylates [39], phosphonates [40], naproxen [41], dérivés de β -Cyclo dextrine [42], sulfonâtes [43], ions phosphates [44], ions complexes métalliques [45]. Pour cela il est nécessaire de partir de précurseurs M-N-A où A n'est pas l'ion carbonate, car il est difficilement échangeable.

I-4-3-Méthode hydrothermale

Les méthodes basées sur les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques). Dans ce cas la synthèse par la méthode hydrothermale est une des méthodes de synthèse possible. Qui consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler ; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde OH^- .

La synthèse hydrothermale a été également utilisée avec succès pour obtenir des particules de Mg (ou Co ou Zn) -Al- CO_3 et du composé Ni-Fe- CO_3 avec une faible dispersion de taille et pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires Ca-Al- CO_3 . On évite ainsi la formation de CaCO_3 dont la synthèse est favorisée lors de l'ajout d'une base dans une solution contenant des ions calcium et carbonate.

I-4-4-Méthode par reconstruction à partir d'oxydes

La méthode par reconstruction à partir d'oxydes consiste à partir d'un hydroxyde double lamellaire en effectuant sa calcination à obtenir les oxydes mixtes correspondants.

Ces oxydes sont après, mis au contact d'une solution contenant un nouvel anion en absence d'ions carbonate. Ce contact mène à la formation d'un hydroxyde double lamellaire, avec le nouvel anion intercalé dans l'inter feuillet. Cette méthode en partant de Zn-Cr- CO_3 pour préparer le composé Zn-Cr-Cl a été proposée en premier, par Boehm et coll. [45]

La formation d'autres hydroxydes doubles lamellaires a été ensuite reportée dans la littérature : Cd-Cr-Cl à partir de CdO et CrCl_3 [46], Mg-Al- CO_3 à partir du mélange MgO et Al_2O_3 . [47]

La difficulté à obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en hydroxyde double lamellaire est l'inconvénient de cette méthode.

I-4-5-Synthèse à la surface d'un support

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

I-4-6-Électro synthèses

Kamath et coll. [48,49] ont utilisé pour la première fois la synthèse par voie électrochimique pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate :

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{HO}^-$. Ils ont synthétisé ainsi les HDLs : Mg-Al-NO₃, Mg-Cr-NO₃, Ni-Al-NO₃, Ni-Mn-NO₃, Ni-Fe-NO₃ et Ni-Cr-NO₃ avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique. La synthèse électrochimique des rouilles vertes, hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe^{II} et Fe^{III} a été développée. Cette synthèse consiste à oxyder un substrat de fer ou une espèce soluble Fe^{II} sur un substrat inerte (Au, Pt, Ag) en milieu légèrement basique en présence d'ions carbonates, sulfates ou chlorures ; l'oxydation conduit à la formation de Fe^{III} et à la précipitation des rouilles vertes à la surface de l'électrode sous forme de films minces reproductibles. Les conditions expérimentales de synthèse sont importantes, notamment le pH car selon sa valeur, l'oxydation de Fe(II) en Fe (III) est difficile ou la formation de la magnétite (Fe₃O₄) est favorisée. Les analyses par microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge ont montré que les films étaient constitués des particules de taille importante et bien cristallisés. Scavetta et coll. [50-51] et par Choi et coll [52] ont repris la voie électrochimique par réduction de nitrates. Les premiers ont obtenu des films uniformes Ni-Al-NO₃ et Co-Al-NO₃, et avec des tailles de cristallites comprises entre 110 à 740 nm ; les seconds ont formé des films purs et adhérents Zn-Al-NO₃.

I-5-Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires ont des nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

I-5-1-Applications en (bio) catalyse

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent une source moins coûteuse, souple et potentiellement recyclable, de supports de catalyseurs, de précurseurs de catalyseurs ou de catalyseurs. A titre d'exemples, on peut citer :

- les mélanges d'oxydes métalliques obtenus après décomposition thermique d'hydroxydes doubles lamellaires [Ni-Al-CO₃]. Les mélanges NiO et NiAl₂O₄ présentent une grande surface spécifique (100-300 m²/g), une dispersion homogène des ions métalliques, une bonne stabilité thermique, des effets synergétiques entre éléments [53].
- les supports de catalyseurs de Ziegler pour la polymérisation d'oléfines qui résultent de la calcination puis la chloruration d'hydroxydes doubles lamellaires M-Al-CO₃ avec M = Mg, Ni, Cr, Co, Mn.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes. Ren et coll [54-55] ont par exemple montré que l'immobilisation de la pénicilline G acylase (PGA) dans les interfeuillet d'un hydroxydedouble lamellaire à base de Mg-Al [54] conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. Ils ont démontré que l'immobilisation de l'enzyme se faisait en trois étapes mettant en jeu les ions glutamate présents dans les interfeuillet de l'hydroxyde double lamellaire.

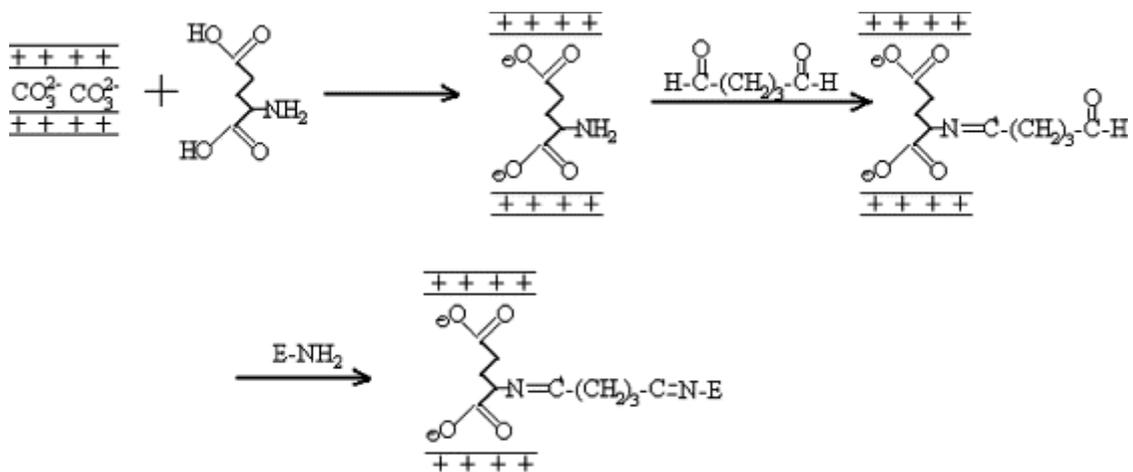


Figure I-8 : Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate [54-55].

I-5-2-Applications en échange ionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet mais aussi de la densité de charge des feuillets, c'est à dire du rapport molaire M(II)/M(III) : plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile. Cette aptitude à piéger des anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux. C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) par des hydroxydes doubles lamellaires calcinés ou non calcinés. Une étude [106] a par exemple comparé les propriétés de rétention de l'hydrocalumite ($[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de l'étringite ($[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) vis à vis des ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$, SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} présents dans les eaux usées ; cette étude a montré un piégeage plus important de ces ions avec l'hydrocalumite dans l'ordre suivant $\text{MoO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{B}(\text{OH})_4^-$. En revanche, l'étringite présente l'affinité la plus élevée avec les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique et / ou adsorption, avec les hydroxydes doubles lamellaires. Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillets des hydroxydes doubles lamellaires. Les hydroxydes doubles lamellaires où les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer :

- le cas des anions téréphtalate ou benzoate par les produits de calcination de Mg-Al- CO_3 (Crepaldi et coll [56]),
- le cas des pesticides (acide 4-chloro-2-méthylphenoxyacétique) [57] et des herbicides (terbuthylazine, sebacate et dodecylsulfate [58]) sur Mg-Al- CO_3 .
- le cas des acides humiques sur les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer ou rouilles vertes [59].

I-5-3-Bio-applications

I-5-3-1-Applications en médecine

Pour prévenir l'hyperphosphatémie [60] il a été envisagé pour la fixation des ions phosphates du fluide gastro-intestinal, l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires qui ont été aussi utilisés comme agents anti-inflammatoires [61,62]. Compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen que matrices de molécules pharmaceutiques ou l'acide hydroxyethylidene- 1,1-diphosphonique (HEDP) [63]. Ils interviennent dans ces applications, dans la préservation des molécules pharmaceutiques durant leur stockage mais également jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est-à-dire le lieu de leur action dans l'organisme.

I-5-3-2-Applications en biochimie

L'incorporation dans les hydroxydes double lamellaires des molécules biologiques telles que l'ADN [64], l'adénosine triphosphate (ATP) [65], les acides aminés ou les enzymes [66-67] et les vitamines [68] à suscité une attention croissante ces dernières années. On peut citer à titre d'exemples :

- par la méthode de coprécipitation l'intercalation des vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al. Cette intercalation permet aux vitamines d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène qu'elles n'ont pas lorsqu'elles sont en solution.
- la synthèse de nano hybrides bio inorganiques obtenus par intercalation de macromolécules biologiques (ADN, adénosine triphosphate, nucléosides) dans des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-NO₃ [69] qui ont des applications potentielles pour le transport ciblé dans des organismes vivants, pour la livraison de matériel génétique aux cellules ou comme système de codage moléculaire génétique.

I-5-4-Applications en électrochimie

Pour l'amélioration des performances de l'hydroxyde de nickel en tant d'accumulateurs secondaires alcalins, une proposition a été fait d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit qui mène à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn[70,48], Zn[71], Al[72], et Fe[73]. Mousty [74-75] a aussi préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des molécules organiques électro actives telles que l'antraquinonesulfonate, le m-nitrobenzensulfonate, et 2.2' - azinobis-3-ethylbenzothiazoline-

6-sulfonate. Ces molécules organiques sont capables de se réduire et de s'oxyder et elles peuvent dans ces conditions jouer le rôle de navette électronique entre l'électrode et des espèces présentes en solution. L'application potentielle de ces électrodes modifiées en électrocatalyse et pour des biocapteurs a été envisageable.

Chapitre II

Méthodes de caractérisation

II-1-Diffraction des rayons X

II-1-1-Définition

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la [diffraction](#) des [rayons X](#) sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière [cristalline](#), on parle aussi de radiocristallographie.

II-1-2-Principe

La diffraction des rayons X est couramment employée pour déterminer la structure cristalline. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible.

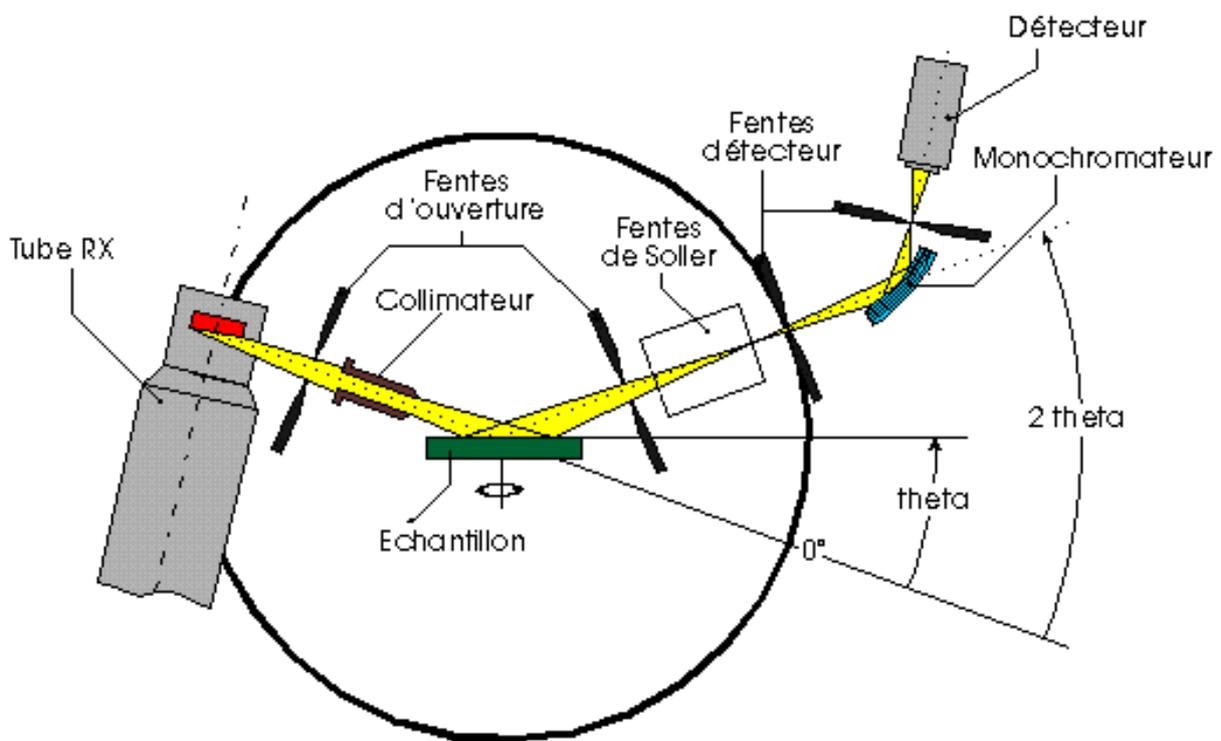


Figure II-1 : Schéma du principe d'un diffractomètre.

II-1-3-La loi de Bragg

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

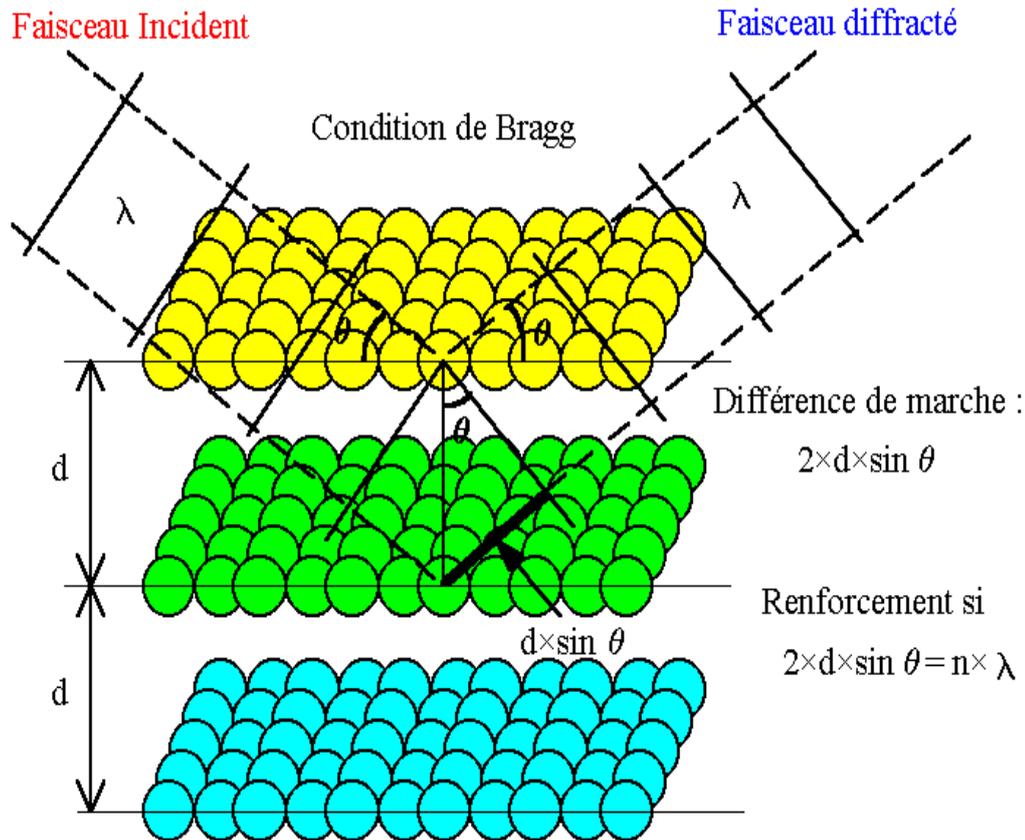


Figure II-2 : Schéma du principe de la loi de Bragg.

Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux (figure II-2) est :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

Que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec :

- d : distance inter-réticulaire ; θ : demi-angle de diffraction ; n : ordre de diffraction (nombre entier) et λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{\max} = 1.5403 \text{ \AA}$).

II-1-4-Exemples sur les diffractogramme des rayons X des phases HDLs

Exemple 01 : explique les diffractogrammes des rayons X des phases HDLs (non calcinée) :

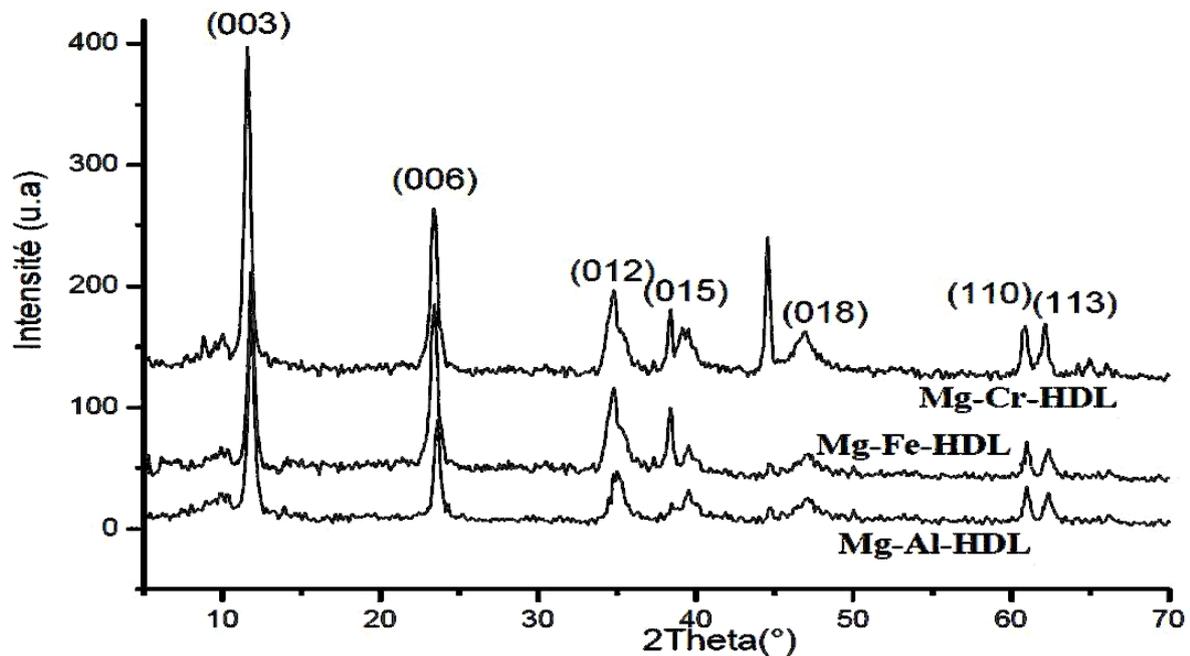


Figure II-3 : Diffractogramme des rayons X des phases HDL non calcinée
a) Mg-Cr-HDL; b) Mg-Fe-HDL; c) Mg-Al-HDL [77].

Exemple 02 : explique les diffractogrammes des rayons X des phases HDLs (calcinée) :

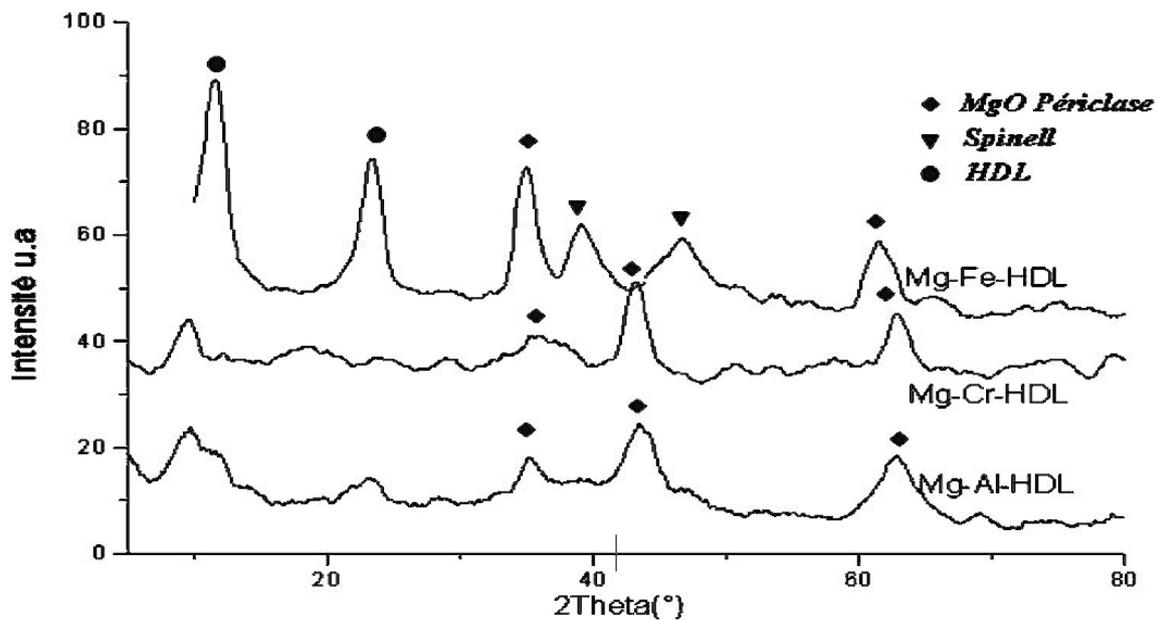


Figure II-4 : Diffractogrammes des rayons X des phases HDLs calcinée
a) Mg-Cr-HDL; b) Mg-Fe-HDL; c) Mg-Al-HDL [77].

II-1-5-Paramétré cristallographique

Les HDLs cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre **a**, **b** et **c** ($a = b \neq c$) (Figure II-5) où le paramètre de maille **a** représenté généralement la distance entre deux cations métalliques voisins et le paramètre de maille **c** correspond à un multiple de la *distance réticulaire* (basale) **d** des feuilletts.

Où : $a=b=2d_{(110)}$ et $c=3*d_{(003)}$

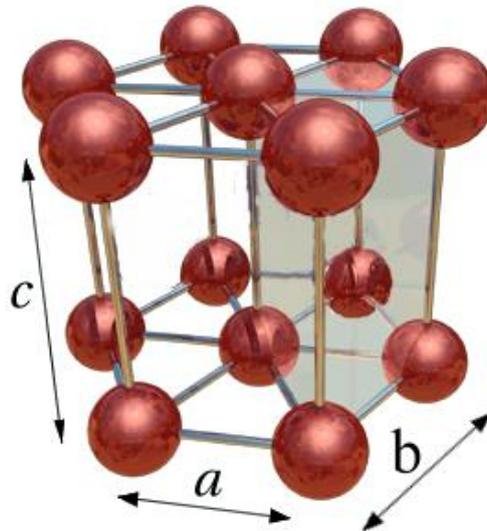


Figure II-5 : La maille hexagonale d'un HDL.

II-1-6-Taille des cristallites

Suivant la description de E.F. Bertaut, il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur pour la détermination de la taille des cristallites.

$$D = \lambda / (\beta_{\text{ech}} \cos \theta) \quad \beta_{\text{ech}} \text{ en rad}$$

II-1-7- Cristallinité

La cristallinité d'un HDL dépend du paramètre β ou de FWHM (full width at half maximum).

Où la relation entre la cristallinité et β contreproductif c-à-dire lorsque β augmente la cristallinité diminue.

II-2-Spectroscopie infrarouge

II-2-1-Définition

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des matériaux solides.

II-2-2-Principe

Un matériau solide est représenté par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique (caractérisée par l'énergie thermique $E_{\text{therm}} = kT$ avec $k =$ cte de Boltzmann et T la température en Kelvin), les matériaux solides vont être animés de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Les vibrations des liaisons chimiques se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des (ν_{vib}) de la molécule (Figure II-6 et 7).

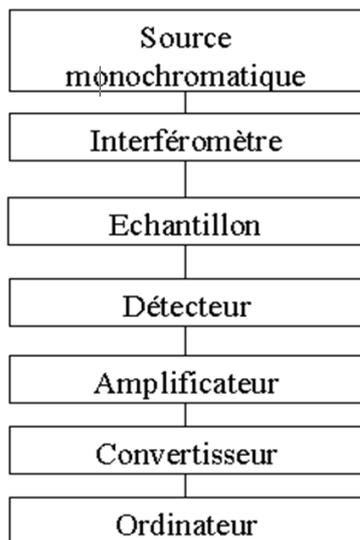


Figure II-6 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR).

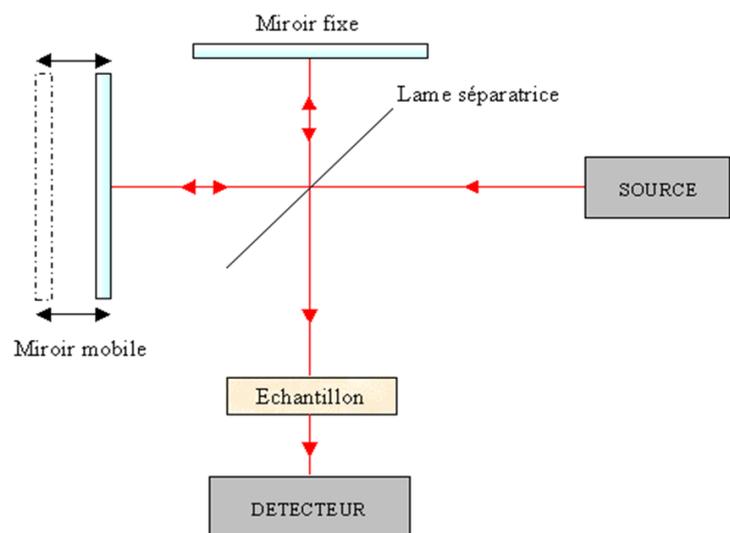


Figure II-7 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson

II-2-3-Exemples sur spectres Infrarouge des phases HDLs

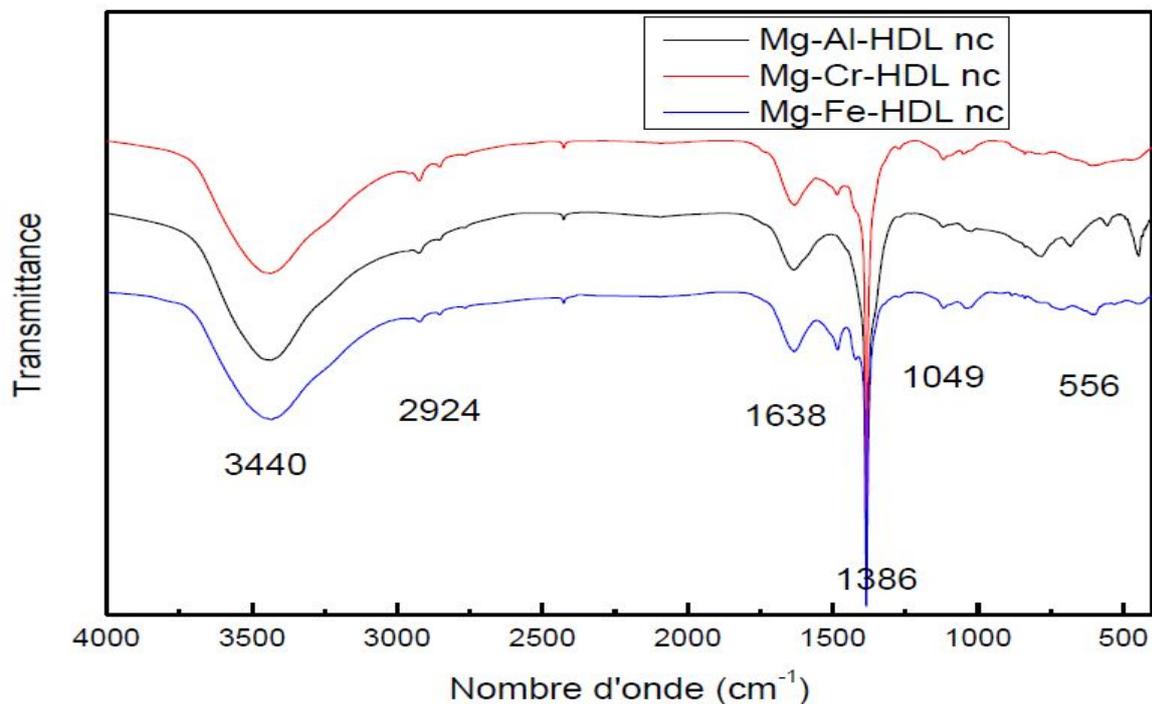


Figure II-8 : Spectres Infra-rouge des phases HDLs non calcinée
a) Mg-Cr-HDL; b) Mg-Fe-HDL; c) Mg-Al-HDL [77].

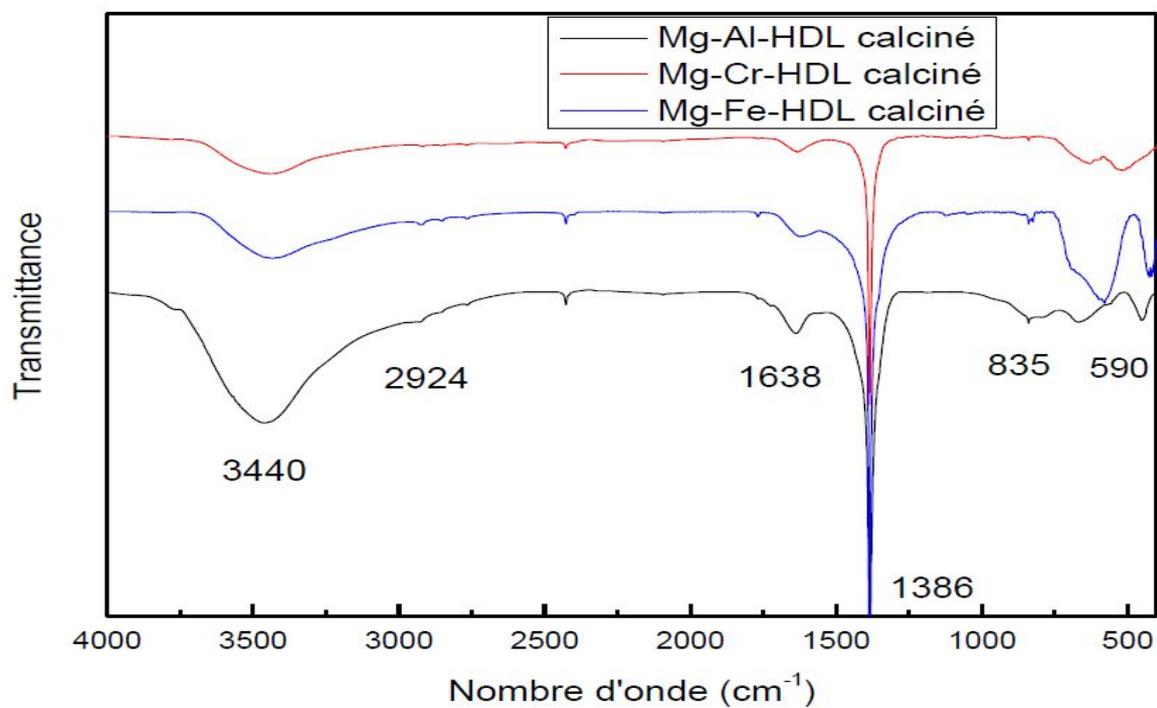


Figure II-9 : Spectres Infra-rouge des phases HDLs calcinée
a) Mg-Cr-HDL; b) Mg-Fe-HDL; c) Mg-Al-HDL [77].

Tableau II-1 : Principaux bandes d'un HDL dans le spectre IR.

Bande	Vibration
large bande aux environs de 3400 cm^{-1}	(OH) liés aux différents métaux
petite bande de vibration au voisinage de 3000 cm^{-1}	élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonate CO_3^{2-}
bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1}	déformation des molécules d'eau intercalées
bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm^{-1}	élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-})

II-3-L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat.

On admet généralement la classification suivante :

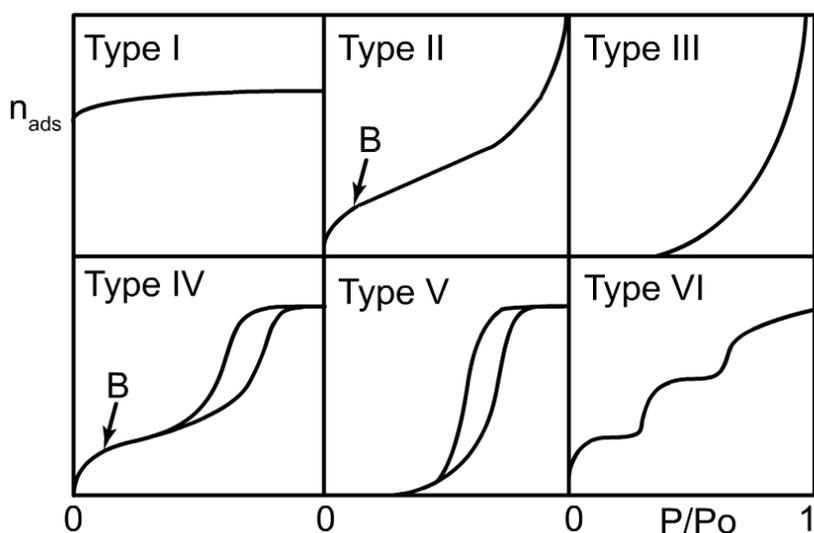


Figure II-10 : Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption [78].

- **Type I** : Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores souvent décrit par une isotherme de Langmuir.
- **Type II** : Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche).

- **Type III** : Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface).
- **Type IV** : Cette isotherme caractérise les matériaux mésoporeux dont le diamètre varie entre 2 et 50 nm. elle est composée en 03 parties.
 - a) une condensation monocouche à des pressions relatives faibles.
 - b) une condensation capillaire à des pressions relatives intermédiaire.
 - c) une condensation intra-particule à des pressions relatives élevées.
- **Type V** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- **Type VI** : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II-3-1-L'isotherme d'adsorption/désorption

La condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse : les phénomènes d'adsorption et de désorption se font généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable (ceci est plus vrai pour l'adsorption que pour la désorption). L'état d'équilibre serait un état entre les deux. De plus l'hystérèse peut être directement liée à la forme des pores (bouteilles) ou à la structuration des pores (interconnexions).

A des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression relative à laquelle la monocouche est souvent complète), De Boer [79] a identifié 4 types d'hystérèse qu'il a corrélé à différentes formes de pores.

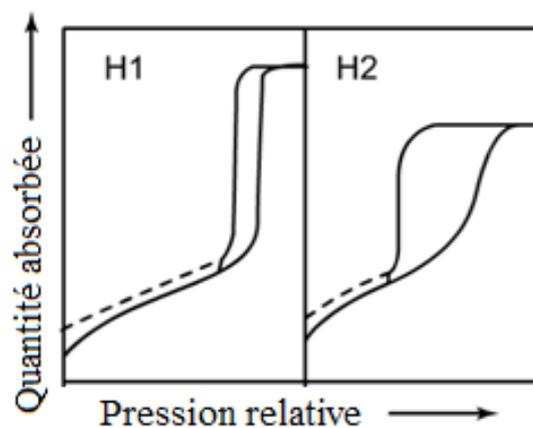


Figure II-11 : Classification des hystérèses d'adsorption/désorption [79].

De manière générale, lorsque l'on atteint un palier à haute pression relative, l'hystérèse est bien due à une condensation capillaire dans des pores (type H1 et H2).

Dans le type H1, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérèse se trouve pour des adsorbants ayant une distribution de pores cylindriques.

Lorsque la désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes.

II-3-2-Adsorption d'azote

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température (77 K). Il permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon.
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles (forces de Van Der Waals) à la surface du solide.

La méthode généralement adoptée, connue sous le sigle B.E.T, utilisant l'adsorption physique (ou physisorption) de gaz à basse température est fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938).

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est en effet possible de mesurer le volume de gaz V_m adsorbé correspondant à une monocouche complète, puis, connaissant l'aire développée par chaque molécule (S_m), de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique (S) du solide.

II-3-3-Méthode B.E.T

Brunauer, Emmett et Teller (BET), la méthode la plus couramment utilisée pour décrire la surface spécifique :

L'équation de BET.
$$\frac{1}{V((P_0/P)-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

D'où : V : poids du gaz adsorbé.

P/P_0 : pression relative.

V_m : poids d'adsorbant en monocouche.

C : constante B.E.T.

Équation B.E.T nécessite un tracé linéaire de $1 / [V (P/P_0) - 1]$ contre P/P_0 .

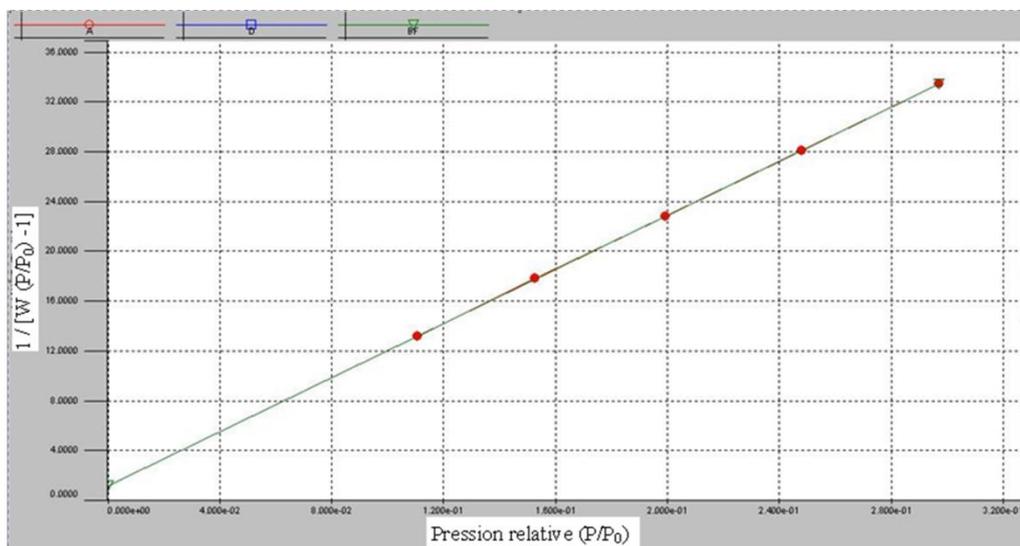


Figure II-12 : Linéarisation de l'équation de B.E.T [80].

Pente (s) Intercepte (i).

$$s = \frac{C-1}{V_m C} \quad i = \frac{1}{V_m C}$$

V_m (poids de monocouche).

$$V_m = \frac{1}{s+i}$$

Surface totale (S_t) peut alors être déduite.

Ou :

$$N : \text{nombre d'Avogadro } (6.023 \times 10^{23}). \quad S_t = \frac{V_m N A_{cs}}{M}$$

M : poids moléculaire d'Adsorbant.

A_{cs} : surface de section transversale Adsorbant (16.2 \AA^2 pour l'azote).

La surface spécifique (S) est alors déterminée par la surface totale divisée par le poids de l'échantillon.

$$S = \frac{S_t}{V}$$

II-3-4-Porosité

II-3-4-1-Volume poreux

Le volume total de pores est dérivé de la quantité de vapeur adsorbée à une température relativement proche de l'unité (en supposant que les pores sont remplis de liquide adsorbat).

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}$$

Ou : V_{ads} : volume de gaz adsorbé.

V_{liq} : volume de N_2 liquide dans les pores.

V_m : volume molaire. Adsorbat de liquide ($N_2 = 34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

P_a : pression ambiante.

T : température ambiante.

II-3-5-Exemple sur la surface spécifique de hydrotalcite

Tableau II-2 : Surface spécifique des hydrotalcite non calcinés et calcinés.

Catalyseurs	S_{BET} des non calcinés (m^2/g)	Volume total poreux non calcinés (cm^3/g)	S_{BET} des calcinés à 600°C m^2/g
Mg-Al-HDL	68	0,369	117
Mg-Cr-HDL	65	0,337	112
Mg-Fe-HDL	59	0,236	110
Cu-Al-HDL	38	0,189	79
Cu-Cr-HDL	36	0,112	81
Cu-Fe-HDL	33	0,103	75

Partie Expérimentale

III-1-Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃

La première partie de ce travail, est consacré pour la synthèse de l'hydrotalcite (HDL) Mg-Al- CO₃ avec un rapport de (Mg/Al=2) et avec un rapport de (Mg/Al=4).

III-1-1-Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ avec un rapport de (Mg/Al=2)

III-1-1-1-Réactifs

Nous avons préparé des HDLs à base de Magnésium et d'Aluminium par la méthode de coprécipitation en respectant la formule générale : Mg₄Al₂(OH)₁₄CO₃.4H₂O, et en utilisant les solutions décrites dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Les solutions utilisé dans la synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (Mg/Al=2).

Produits utilisés	Formule	Fournisseurs	Masse molaire (g/mol)	Puretés (%)
Nitrates d'aluminium	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Riedel-de Haen	375.13	98
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Biochem	120.37	70
Bicarbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Biochem	105.99	99.8
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	40	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	36.46	25

III-1-1-2-Matériels

La synthèse des HDLs nécessite l'utilisation de deux burettes de 50 ml, agitateur magnétique avec chauffage, pH mètre, bécher de 600 ml, éprouvette de 100 ml, trois béchers de 250 ml, fiole de 500 ml, erlenmeyer de 500 ml, entonnoirs, papier filtre, balance, spatule, verre à montre, pipette, pro pipette, thermomètre.

III-1-1-3-La composition molaire et la composition massique

Dans le tableau III-2 les compositions molaires et les compositions massiques de nos produits sont présentés.

Tableau III-2 : Les compositions molaires et les compositions pour l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (Mg/Al=2).

Formule	composition molaire (mol/l)	composition massique
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0.178	2g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
MgSO ₄	0.726	1.31g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
Na ₂ CO ₃	0.42	2.26g dissoudre dans 150ml l'eau distillée
NaOH	01	20g dissoudre dans 500ml l'eau distillée
HCl	0.01	1.27ml compléter à 10ml avec l'eau distillé

III-1-1-4-Mode de synthèse

III-1-1-4-1-Le montage de synthèse

Le dispositif de synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ sans reflux pour le rapport (Mg/Al=2) est présenté dans la figure suivant :



Figure III-1 : Dispositif de synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃.

III-1-1-4-2-Mode opératoire

L'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ est synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant, où on introduit le mélange des ions métalliques (Mg/Al=2) et la solution basique de soude gouttes à gouttes à la solution de carbonaté (Na₂CO₃) tout en maintenant le pH à 10 avec l'ajout d'une solution acide (acide chlorhydrique) ; une fois le précipite est obtenu, on le laisse sous agitation pendant 24h à 80°C en suite on le filtre et on le sèche à 80°C.

III-1-1-5-Parametres des synthèses

III-1-1-5-1-Lavage

Après la filtration ; le gel obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin d'éliminer les impuretés tels que le sodium et le chlorure de synthèse.

III-1-1-5-2-Séchage

Cette opération s'effectue dans une étuve à une température à 80°C pendant 24h.

III-1-1-5-3-Calcination

La calcination est effectuée dans un four dont la température de 450°C pendant 6h.

III-1-2-Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ avec un rapport de (Mg/Al=4)

III-1-2-1-Réactifs

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé des HDLs à base de magnésium et d'aluminium par différents méthodes (de coprécipitation, de vieillissement et d'hydrothermal) en respectant la formule générale : $Mg_8Al_2(OH)_{18}CO_3 \cdot 4H_2O$, et en utilisant les solutions décrites dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Les solutions utilisé dans la synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (Mg/Al=4).

Produits utilisés	Formule	Fournisseurs	Masse molaire (g/mol)	Puretés (%)
Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Riedel-de Haen	375.13	98
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	Biochem	120.37	70
Bicarbonate de sodium	Na_2CO_3	Biochem	105.99	99.8
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	40	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	36.46	25

III-1-2-2-Matériels

Pour la synthèse de Mg-Al-HDL on a utilisé deux Burettes de 50 ml, un Ballon de 500 ml, un agitateur magnétique avec chauffage, un pH mètre, un cristalliseur, une éprouvette de 100 ml, trois béchers de 250 ml, une fiole de 500 ml, une erlenmeyer de 500 ml, un entonnoir, du papier filtre, un bain thermostatique, une balance, une spatule, du verre à montre, une pipette, une pro pipette et un thermomètre.

III-1-2-3-La composition molaire et la composition massique

Le tableau III-4 résume les compositions molaires et les compositions massiques de nos produits.

Tableau III-4 : Les compositions molaires et les compositions pour l'hydrocalcite
Mg-Al-CO₃ (Mg/Al=4).

Formule	composition molaire (mol/l)	composition massique
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0.178	2g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
MgSO ₄	0.726	2.62g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
Na ₂ CO ₃	0.42	2.26g dissoudre dans 150ml l'eau distillée
NaOH	01	20g dissoudre dans 500ml l'eau distillée
HCl	0.01	1.27ml compléter à 10ml avec l'eau distillé

III-1-2-4-Mode de synthèse

III-1-2-4-1-Le montage

Pour la synthèse des HDLs par coprécipitation on a adopté deux types de montages le premier montage est sans reflux et le deuxième avec reflux (figures III-2).

a) Sans reflux



Figure III-2 : Montage sans reflux du mélange des réactifs pour la synthèse de l'HDL Mg-Al-CO₃.

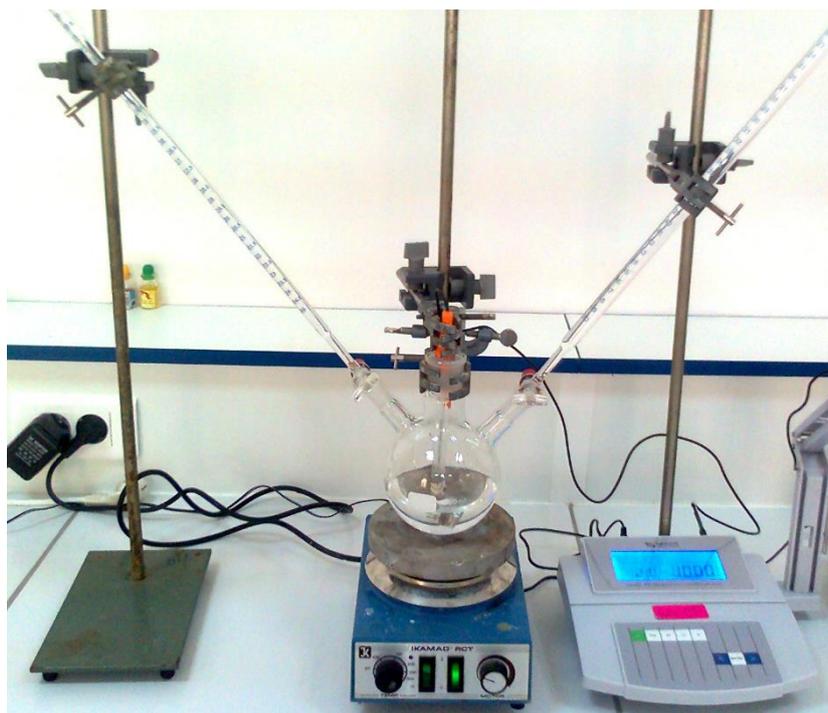


Figure III-3 : Montage sans reflux pour la synthèse de l'HDL Mg-Al-CO₃.

b) Avec reflux



Figure III-4 : Montage avec reflux pour la synthèse de l'HDL Mg-Al-CO₃.

III-1-2-4-2-Différents méthode de synthèse

III-1-2-4-2-1-Coprécipitation avec reflux et sans reflux

L'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ est synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant, où on introduit le mélange des ions métalliques (Mg/Al=4) et la solution basique de soude gouttes à gouttes à la solution carbonaté (Na₂CO₃) tout en maintenant le pH à 10 avec l'ajout d'une solution acide (acide chlorhydrique) ; une fois le précipité est obtenu, on le laisse sous agitation pendant 24 heures à 80°C.

III-1-2-4-2-2-Vieillessement

La synthèse des HDLs par la méthode de vieillissement se fait de la même manière que dans le cas de coprécipitation seulement lorsque le précipité est obtenu on le laisse vieillir pendant 24 heures à température ambiante ; puis on le soumet sous agitation pendant 24 heures à 80°C.

III-1-2-4-2-3-Traitement hydrothermale

Pour la synthèse des HDLs par cette méthode les réactifs sont mélangés en respectant l'ordre décrit par la méthode de coprécipitation ; une fois le précipité obtenu, on le laisse sous agitation pendant 2 heures à 80°C sous reflux. La solution obtenue est mise dans des tubes fermés puis laissés dans une étuve à 100 °C pendant 24h.

III-1-2-4-3-Paramètres de synthèse

III-1-2-4-3-1-Lavage

Après la filtration ; le gel obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, afin d'enlever les impuretés et de diminuer la quantité de sodium et chlorure du matériau obtenu.

III-1-2-4-3-2-Séchage

Cette opération s'effectue dans une étuve à 80°C pendant 24h.

III-1-2-4-3-3-Calcination

La calcination est effectuée à 450°C pendant 6h.

III-2-Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃

III-2-1-Réactifs

Les réactifs de départ décrits dans le tableau III-5 sont utilisés.

Tableau III-5 : Les solutions utilisé dans la Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃.

Réactifs de départ	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrates d'aluminium	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Riedel-de Haen	375.13	98
Nitrates de cuivre	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Fluka	241.55	99
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Biochem	120.37	70
Bicarbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Biochem	105.99	99.8
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	40	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	36.46	25

III-2-2-Matériels

Pour la synthèse des HDLs à différent rapport Al/Cu, deux Burettes de 50 ml, un Ballon de 500 ml, un agitateur magnétique avec chauffage, un pH mètre, un cristalliseur, une éprouvette de 100 ml, trois béchers de 250 ml, une fiole de 500 ml, une erlenmeyer de 500 ml, un entonnoir, du papier filtre, un bain thermostatique, une balance, une spatule, du verre à montre, une pipette, une pro pipette et un thermomètre.

III-2-3-La composition molaire et la composition massique

Tableau III-6 : Les compositions molaires et les compositions pour l'hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃.

Formule	composition molaire (mol/l)	composition massique
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0.178	2g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
MgSO ₄	0.726	2.62g dissoudre dans 30ml l'eau distillée
MgSO ₄	0.726	3.93g dissoudre dans 45ml l'eau distillée
Na ₂ CO ₃	0.42	3.39g dissoudre dans 225ml l'eau distillée
NaOH	01	20g dissoudre dans 500ml l'eau distillée
HCl	0.01	2.60ml compléter à 20ml avec l'eau distillé

III-2-4-Les différents rapports entre Mg^{2+} , Al^{3+} et Cu^{2+}

Le tableau III-7 présente la composition massique de Al^{3+}/Cu^{2+} et Les rapports $[M^{II}/M^{III}]$; $[(M_1^{II} + M_2^{II})/M^{III}]$.

Tableau III-7 : Les différents rapports entre Mg^{2+} , Al^{3+} et Cu^{2+} .

Formule	Composition massique (g)			Les rapports [M^{II}/M^{III}] ; [$(M_1^{II} + M_2^{II})/M^{III}$]	
	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (m_1)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (m_2)	Al^{3+}/Cu^{2+}	Mg^{2+}/Al^{3+}	$(Mg^{2+}+Cu^{2+})/Al^{3+}$
$Mg_{0.80}-Al_{0.15}-Cu_{0.05}-CO_3$	2.28	0.49	(m_1+m_2) dissoudre dans 45ml d'eau distillé	5.33	5.67
$Mg_{0.80}-Al_{0.10}-Cu_{0.10}-CO_3$	1.52	0.98	(m_1+m_2) dissoudre dans 45ml d'eau distillé	8	9
$Mg_{0.80}-Al_{0.06}-Cu_{0.14}-CO_3$	0.91	1.37	(m_1+m_2) dissoudre dans 45ml d'eau distillé	13.33	15.67
$Mg_{0.80}-Al_{0.05}-Cu_{0.15}-CO_3$	0.76	1.47	(m_1+m_2) dissoudre dans 45ml d'eau distillé	16	19
$Mg_{0.80}-Cu_{0.20}-CO_3$	0	1.96	1.96g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dissoudre dans 45 ml d'eau distillé	/	/

III-2-5-Mode de synthèse

III-2-5-1-Le montage



Figure III-5 : Montage de synthèse des HDLs Mg-Al-Cu- CO_3 .



Figure III-6 : Montage avec reflux pour la synthèse des HDLs Mg-Al-Cu CO₃.

III-2-5-2-Mode opératoire

L'hydrotaalcite Mg-Al-Cu-CO₃ est synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constante (pH10) ou on prépare différents rapports entre Al et Cu [(Al_{0.75}-Cu_{0.25}), (Al_{0.50}-Cu_{0.50}), (Al_{0.30}-Cu_{0.70}), (Al_{0.25}-Cu_{0.75}), (Mg-Cu-CO₃)]. Où on introduit le mélange des ions métalliques (Mg-Al/Cu) et la solution basique de soude gouttes à gouttes à la solution carbonatée (Na₂CO₃) tout en maintenant le pH à 10 avec l'ajout d'une solution acide (acide chlorhydrique) ; une fois le précipité obtenu, on le laisse sous agité pendant 24 heures à 80°C.

III-2-5-3-Paramètres de synthèse

III-2-5-3-1-Lavage

Après la filtration ; le gel obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin d'enlever les impuretés et de diminuer la quantité de sodium et chlorure de synthèse.

III-2-5-3-2-Séchage

Cette opération s'effectue dans une étuve à une température à 80°C pendant 24h.

III-2-5-3-3-Calcination

La calcination est effectuée dans un four dont la température de 450°C pendant 6h.

Résultats et discussions

IV-1-Hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (rapport Mg/Al=2)

IV-1-1-Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de l'hydrotalcite Al-Mg-CO₃ non calciné est représenté sur la figure IV-1(a). La figure IV-1(a) montre bien qu'on a obtenu une phase bien cristallisée typique aux hydrotalcites [77]. L'indexation du spectre des rayons X est effectuée avec une maille hexagonale.

La distance réticulaire de la raie (003) correspond à la distance interfeuillelet, alors que la distance réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal les plus proches voisins dans le feuillet.

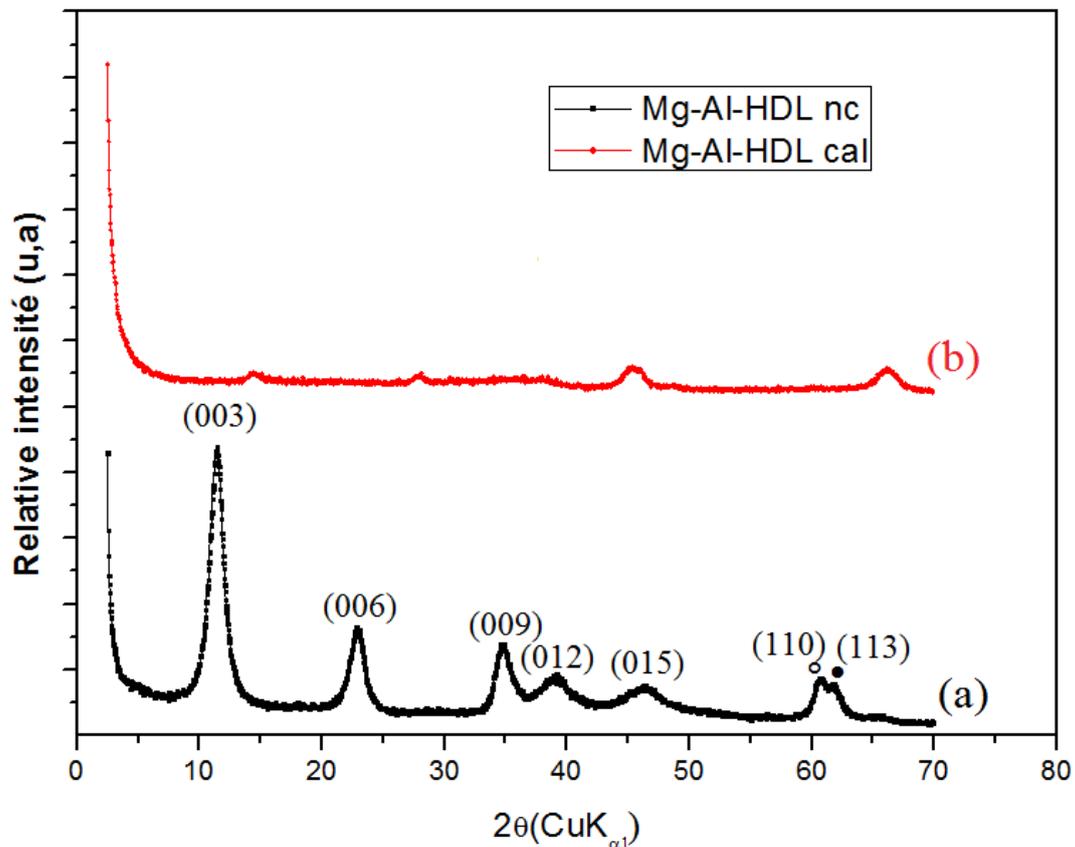


Figure IV-1 : Diffractogramme de l'hydrotalcite

(a) : Mg-Al-HDL nc ; (b) : Mg-Al-HDL cal.

Les différents paramètres de maille du Mg-Al-HDL non calciné sont calculés à partir des deux distances réticulaires $d_{(003)}$ et $d_{(110)}$ dont la $d_{(003)}$ conduit au calcul du paramètre de maille (c) tel que :

$$c = 3d_{003} \quad \text{Eq. IV. 1}$$

Tandis que le paramètre **a** est obtenu à partir de la raie (110) selon la relation :

$$a = 2 d_{110} \quad \text{Eq. IV. 2}$$

Les paramètres de mailles (a) et (c) sont donnés dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 : Paramètre de la maille hexagonal de l'hydrotalcite.

Echantillon	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	a (Å)	c (Å)
Al-Mg-CO ₃	7	1,52	3.04	21

Selon la figure IV-1(b), Le diffractogramme de DRX du HDL cal montre que les phases de HDL se sont disparues pour former le monoxyde de magnésium.

Le diffractogramme de DRX montre que l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ regagne sa forme initiale lors de sa mise en contact avec de l'eau (Figure IV-2). La comparaison entre le spectre HDL nc (Figure IV-2(a)) et HDL réhydraté (Figure IV-2(c)) montre que la cristallinité de ce dernier augmente par rapport au HDL nc ; cette augmentation est justifiée par l'apparition des pics (110) et le (113).

La réhydratation est une propriété spécifique de ces types des hydrotalcites et qui est appelée « effet de mémoire ». Cette propriété leur confère la possibilité d'être utilisés dans la catalyse et l'adsorption à cause de leurs régénérations.

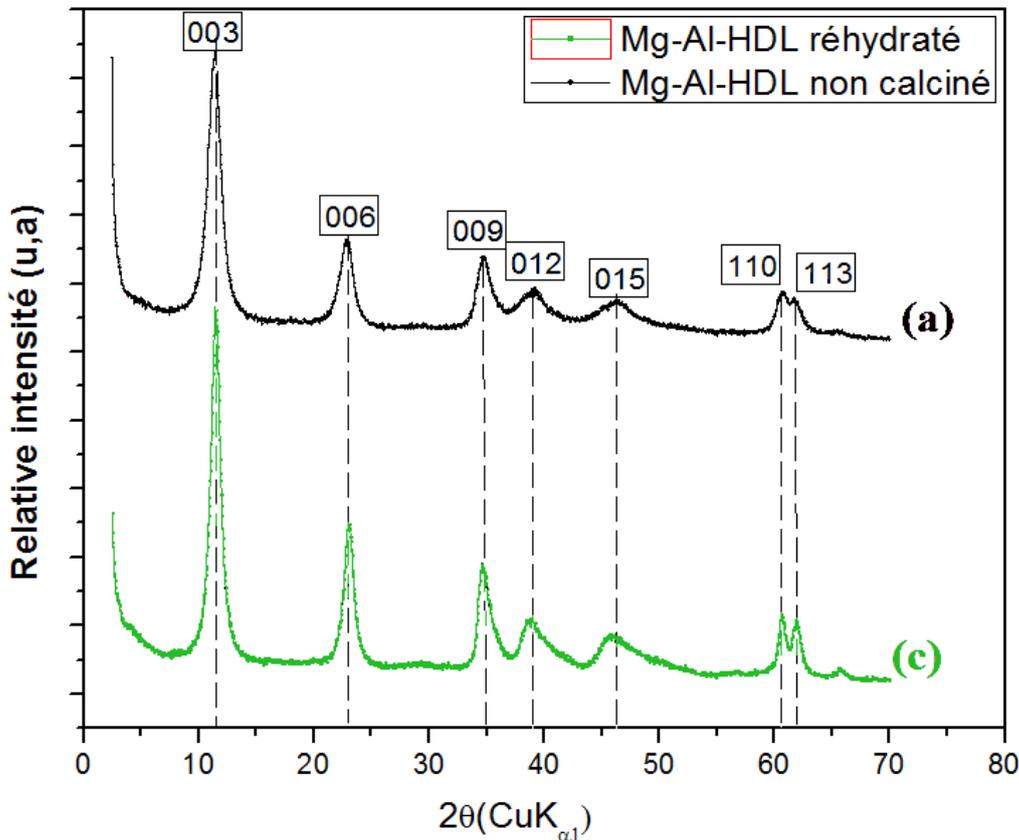


Figure IV- 2 : Diffractogramme de l'hydrotalcite

(a) : Mg-Al-CO₃ cal ; (b) : Mg-Al-CO₃ hydraté.

IV-1-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'examen du spectre d'infrarouge (figure IV-3(a)) montre une bande d'absorption à 3500cm^{-1} due aux vibrations des ions OH^- , l'épaule à 3000cm^{-1} est attribuée à la liaison hydrogène entre l'eau et les anions CO_3^{2-} intercalé. La bande à 1655cm^{-1} correspond à H_2O tandis que la bande 1371cm^{-1} aux élongations des carbonates. Les basses fréquences sont généralement dues aux liaisons métal-oxygène ou oxygène-métal- oxygène.

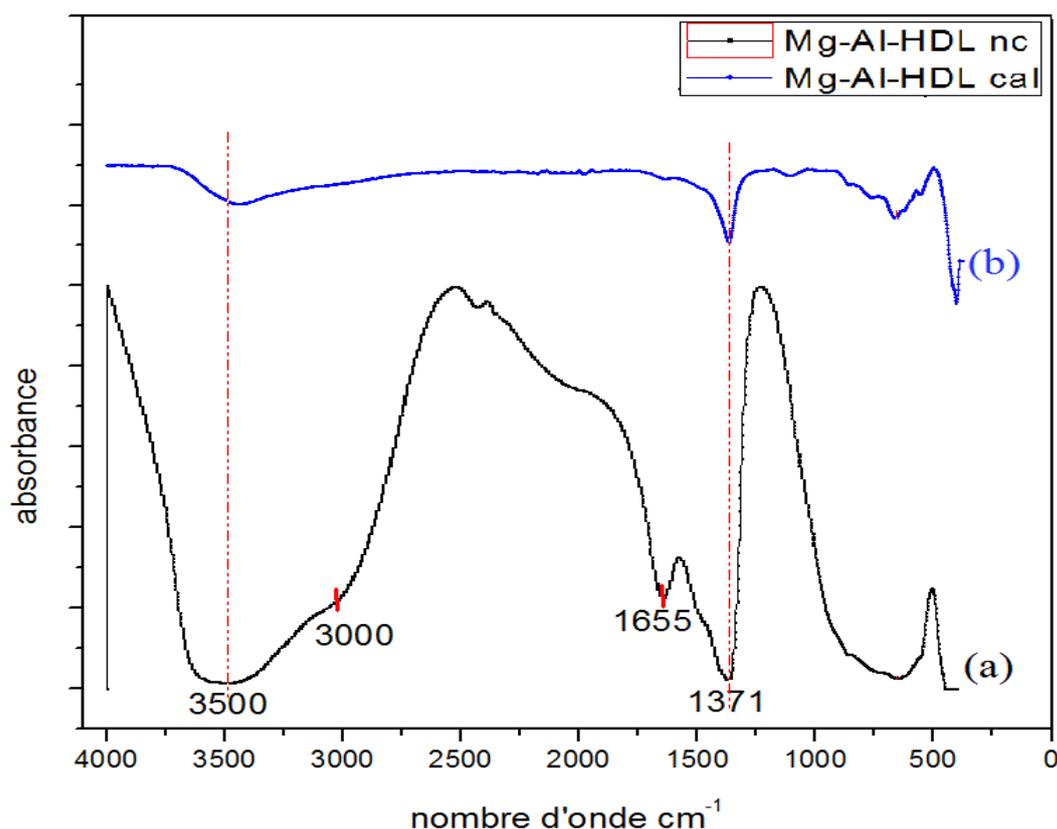


Figure IV-3 : Spectre d'infrarouge de l'hydrotalcite

(a) : Mg-Al-HDL nc ; (b) : Mg-Al-HDL cal.

L'analyse du spectre IR de l'hydrotalcite Mg-Al-HDL calciné (figure IV-3(b)) révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3500cm^{-1} et 1371cm^{-1} liée à un déshydroxylation et une décarboxylation, ainsi que la disparition des pics aux environs de 1655cm^{-1} et 3000cm^{-1} qui correspond à une déshydratation des hydrotalcites et une décarboxylation de leurs surfaces.

Ce phénomène peut conduire à la diminution de la distance interlamellaire.

IV-2-Hydrotalcite Mg-Al-CO₃ (rapport de Mg/Al=4)

IV-2-1-Caractérisation par diffraction des rayons X

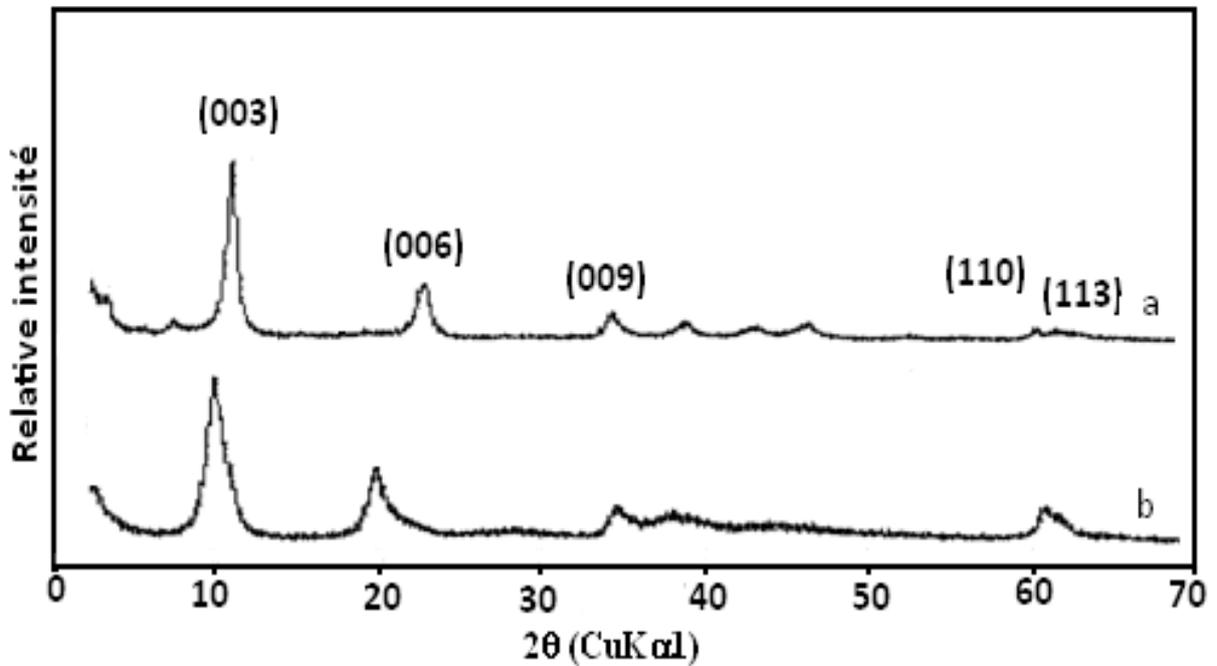


Figure IV-4 : Diffractogramme de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ non calciné

(a) : avec reflux ; (b) : méthode hydrothermale.

Le diffractogramme de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ non calciné (a) avec reflux et (b) méthode hydrothermale sont représenté sur la figure IV-4. La figure IV-4 montre bien qu'on a obtenu une phase bien cristallisée typique aux hydrotalcites [77]. L'indexation du spectre des rayons X est effectuée avec une maille hexagonale. Les hydrotalcites issues de la méthode hydrothermale présente une meilleure cristallinité cela est due probablement soit à l'effet du volume réduit des tubes utilisés pour la synthèse soit de l'effet de la température sur la réactivité des différents constituants.

IV-2-2-Isotherm N₂-sorption de Mg-Al-HDL cal

La figure IV-5 représente l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77K de Mg-Al-HDL cal. L'isotherme physisorption du matériau est de type II (Figure IV-6) selon la classification d'IUPAC [78]. Ce type d'isotherme caractérise les matériaux non poreux ou les macroporeux. La position du point d'inflexion «B» dans l'intervalle des pressions relatives faible $P/P_0 < 0.1$ indique une faible affinité de l'adsorbant (N₂) et l'adsorbant (HDL) [78]. La boucle d'hystérésis se produit lors de la désorption. [79]

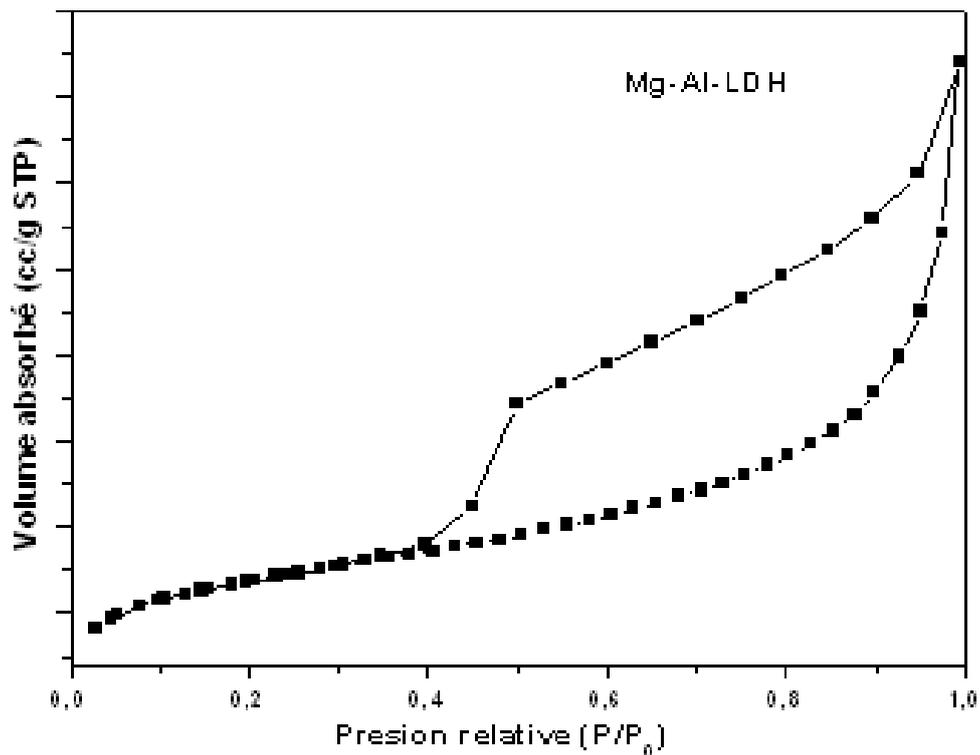


Figure IV-5 : Isotherme N₂-sorption de Mg-Al-HDL cal.

IV-3-Hydrotalcite Mg-Al-Cu-CO₃

IV-3-1-Caractérisation par diffraction des rayons X

a) Les HDLs non calcinés

Les résultats obtenus du diffractogramme de rayon X de l'hydrotalcite Al-Mg-Cu-CO₃ non calciné sont représentés sur le tableau IV-3. Les différents résultats de DRX montrent bien qu'on a obtenu une phase cristallisée typique d'une hydrotalcite excepté pour Mg-Cu-CO₃ où on note l'absence des pics caractéristiques à la phase lamellaire. L'apparition des pics relatifs aux réflexions (003), (006) et (009) révèle la présence d'une *phase lamellaire et l'apparition des deux sous pics indexés (110) et (113) témoigne d'une meilleure cristallisation*. Le HDL avec un rapport Al_{0.75}-Cu_{0.25} présente tous les pics qui caractérisent une phase lamellaire bien cristallisée. L'absence des réflexions (003), (006) et (009) qui caractérisent la phase lamellaire du HDL est observée dans le cas Mg-Cu-CO₃. Cette absence est attribuée à l'effet Jahn-Teller. Ce dernier provoque une distorsion de l'octaèdre ordonné soit en compressant les liaisons axiales soit en les allongeant. Due à cet effet la géométrie devient plan carré D4h.

L'espace basal des différents HDLs augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. (Tableau IV-2) Les valeurs de l'espace basale des différents hydrotalcites synthétisés sont proches de ceux qui caractérisent les hydrotalcites intercalés par du carbonate [81]. Le calcul de l'espace basale ou l'espace interfoliaire ou encore l'espace réticulaire est basé sur l'équation (Eq IV. 1)

Les paramètres de mailles (a) et (c) sont donnés dans le tableau IV-2 :

Tableau IV-2 : Paramètre de la maille hexagonal de l'hydrotalcite.

	Mg-Al	Al _{0.75} -Cu _{0.25}	Al _{0.50} -Cu _{0.50}	Al _{0.30} -Cu _{0.70}	Al _{0.25} -Cu _{0.75}	Mg-Cu-CO ₃
d(003) (Å)	7,93	7,83	8,80	9,07	9,87	n.i
c(Å)	23,79	23,49	26,4	27,21	29,61	n.i
d(110) (Å)	1,96	1,57	1,48	1,33	1,18	1,14
a(Å)	3,92	3,14	2,96	2,66	2,36	2,28

b) Les HDLs calcinés

Les diffractogrammes de DRX des HDLs cal sont représentés sur la figure IV-6. Ce dernier montre que les phases de HDLs se sont disparues pour former des oxydes (MgO, CuO, Al₂O₃).

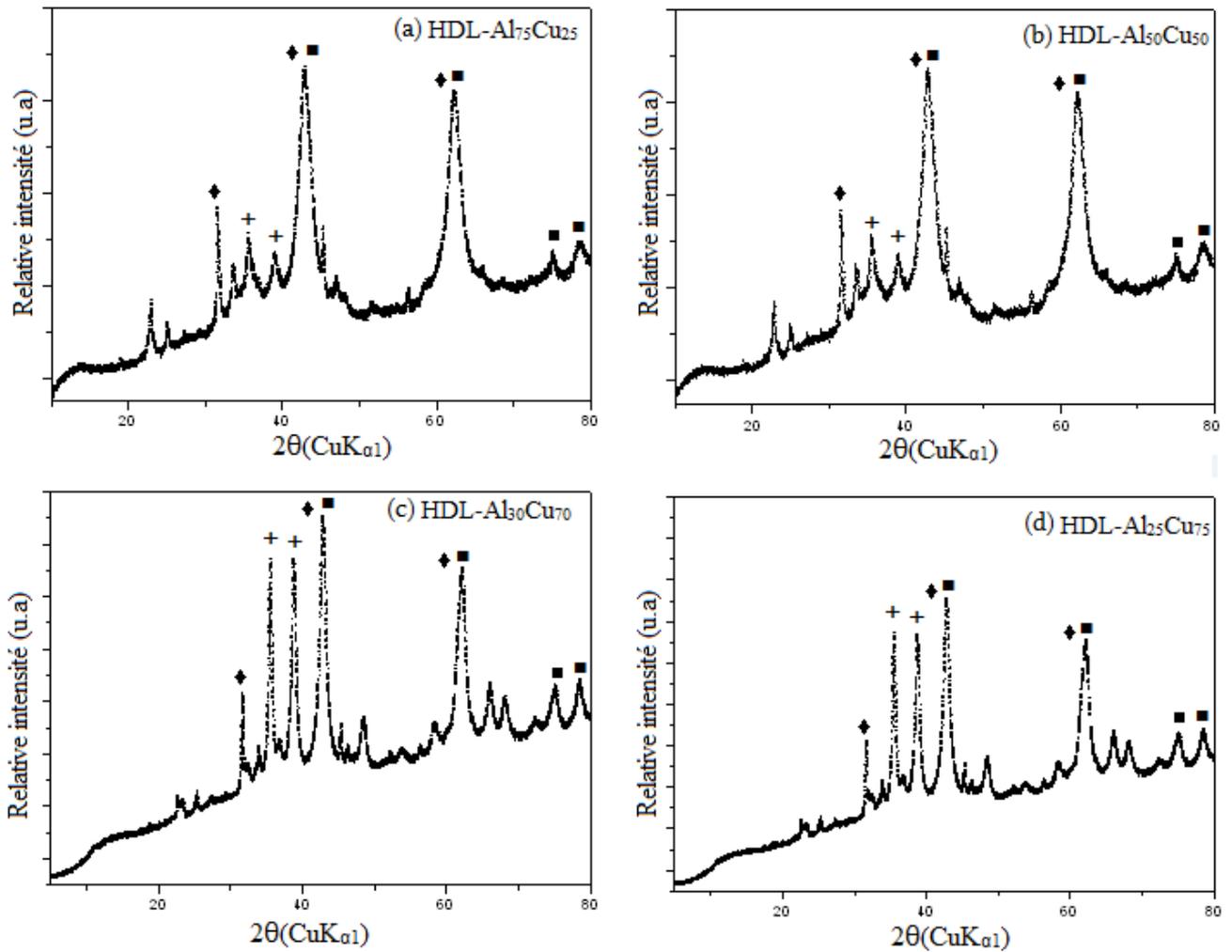


Figure IV-6 : Diffractogramme de l'hydroxalcite cal.

■: MgO; +: CuO; ◆: Al₂O₃.

IV-3-2-Isotherm N₂-sorption de Mg-Al-Cu-HDL cal

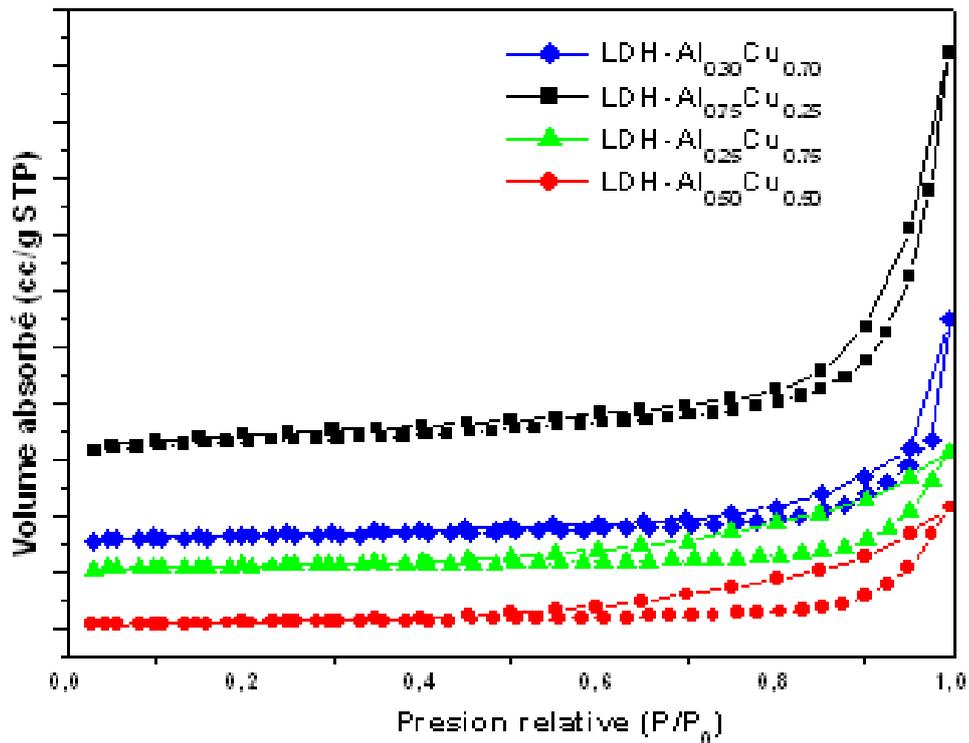


Figure IV-7 : Isotherme N₂-sorption de Mg-Al-Cu-HDL cal.

La figure IV-7 montre que l'isotherme N₂-adsorption de Mg-Al-Cu-HDL cal est de type II selon la classification d'IUPAC.

Ce type d'isotherme caractérise les matériaux non poreux ou les macroporeux ($\varphi > 100 \text{ \AA}$).

Le tableau IV-3 donne les résultats expérimentaux de DRX et N₂-sorption. Cela permet de calculer le diamètre des particules D (003) et D (110) par la relation suivante :

$$D = \lambda / (\beta_{\text{ech}} \cos \theta)$$

Avec $\lambda_{\text{max}} = 1.5403 \text{ \AA}$

Tableau IV-3 : Les résultats expérimentaux de DRX et N₂-sorption.

Echantillons HDL	$\theta_{(003)}$ (rad)	$\theta_{(110)}$ (rad)	$d_{(003)}$ Å	$d_{(110)}$ Å	$\beta_{(003)}$	$\beta_{(110)}$	S_{BET}^{ξ} m ² g ⁻¹	$D^{\pi}_{(003)}$	$D^{\pi}_{(110)}$
Mg-Al	0,097738438	0,527962099	7.93	1.96	0.253	0.182	100	6,20634109	17,1868032
Al _{0.75} -Cu _{0.25}	0,098698369	0,533023554	7.83	1.57	0.306	0.191	92	5,13334746	16,6761763
Al _{0.50} -Cu _{0.50}	0,100705498	0,536688745	8.80	1.48	0.317	0.195	84	4,95924018	16,5541849
Al _{0.30} -Cu _{0.70}	0,092676983	0,541924733	9.07	1.33	0.322	0.204	51	4,86690521	16,135946
Al _{0.25} -Cu _{0.75}	0,088749992	0,549865981	9.87	1.18	0.341	0.214	48	4,58911203	15,859649
Mg-Cu-CO ₃	n.i*	0,554142038	n.i*	1.14	n.i*	0.260	19	n.i*	13,2771399

ni* : non identifier ; S_{BET}^{ξ} : surface spécifique calculé par la méthode de B.E.T ; D^{π} : diamètre de particule.

IV-3-4-Influence la teneur en cuivre [Cu] sur les paramètres de maille (a) et (c)

La figure IV-8 montre que lorsque la teneur en cuivre dans HDL augmente, le paramètre (a) diminué. Cela est dû probablement à la longue de liaison entre Cu-O (1,557 Å), Mg-O (2,106 Å) et Al-O (1,735 Å).

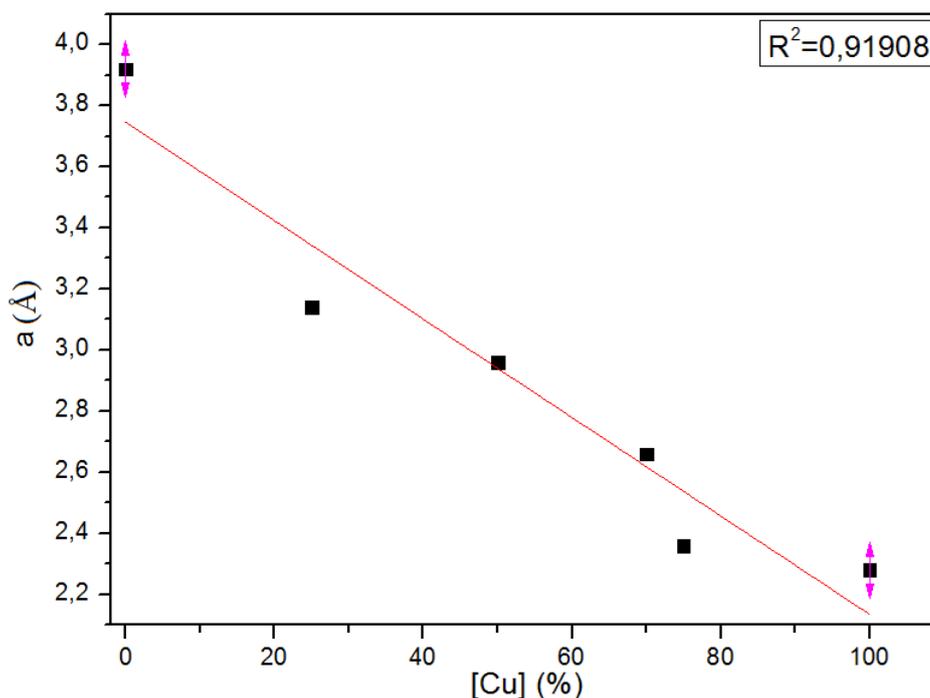


Figure IV-8 : Influence la teneur de cuivre [Cu] sur le paramètre de maille (a).

Le paramètre cristallographique (a) qui représente la distance entre deux atomes les plus proches voisins est calculé en se référant à l'équation (Eq IV. 2) et en tenant compte de la distance $d_{(110)}$.

D'après le tableau IV-2 l'unité de maille ou le paramètre (a) diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Cela peut être attribué à la longueur de liaison entre Al-O qui est égale à 1.73Å et à la longueur de liaison relative à Cu-O qui varie entre 1.95Å et 2.01Å selon l'emplacement des atomes d'oxygènes soit dans le plan basal du pyramide (liaisons équatoriales) soit sur l'axe z qui porte les deux autres oxygènes (liaisons axiales).

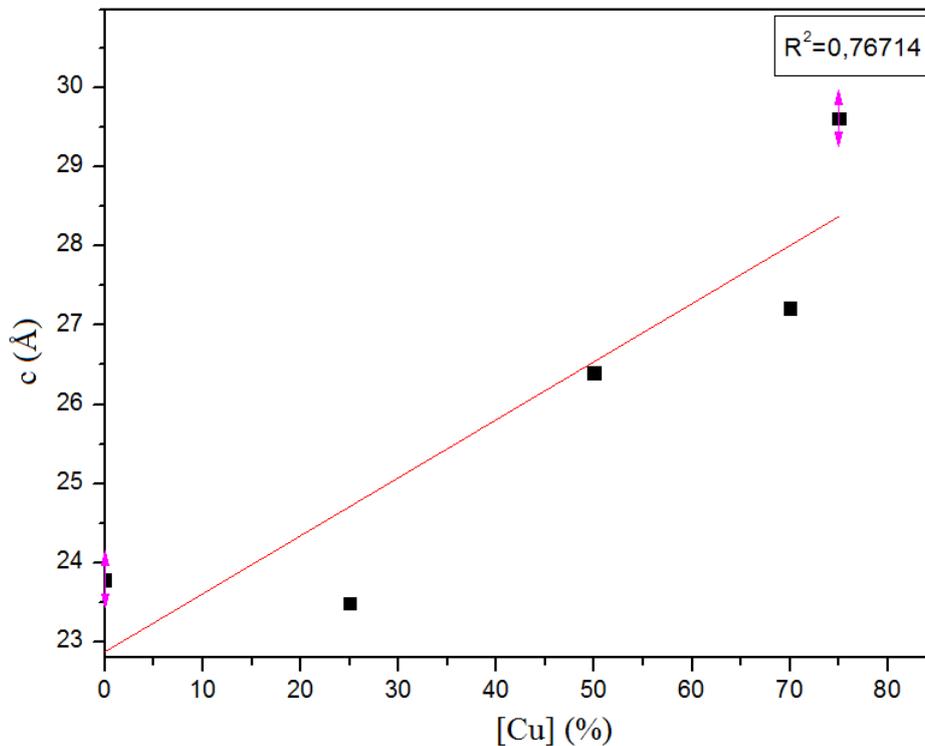


Figure IV-9 : Influence la teneur de cuivre [Cu] sur le paramètre de maille (c).

La figure IV-9 montre que lorsque la teneur en cuivre dans HDL augmente, le paramètre (c) augmente. c-à-dire le multiple de la distance basal augmente. En se référant à la littérature [82], l'espace basal est lié à la nature de l'anion qui l'occupe et aux interactions entre les anions intercalés et les charges superficielles produites par les cations qui constituent les feuillets. La variation du paramètre « c » qui représente aussi l'espace interfoliaire reste toujours dans l'intervalle des les hydrotalcites intercalés par du carbonate.

IV-3-5-Influence la teneur en cuivre [Cu] sur β

Lorsque la teneur en cuivre dans les HDLs augmente, le paramètre β augmente (figure IV-10). Le paramètre β est très important dans la détermination de la cristallinité d'un matériau cristallin. La diminution du paramètre β entraîne une augmentation de la cristallinité de ce matériau. Ce paramètre β peut être calculé soit en utilisant le pic correspondant à la réflexion (003) soit celui qui correspond à la réflexion (110).

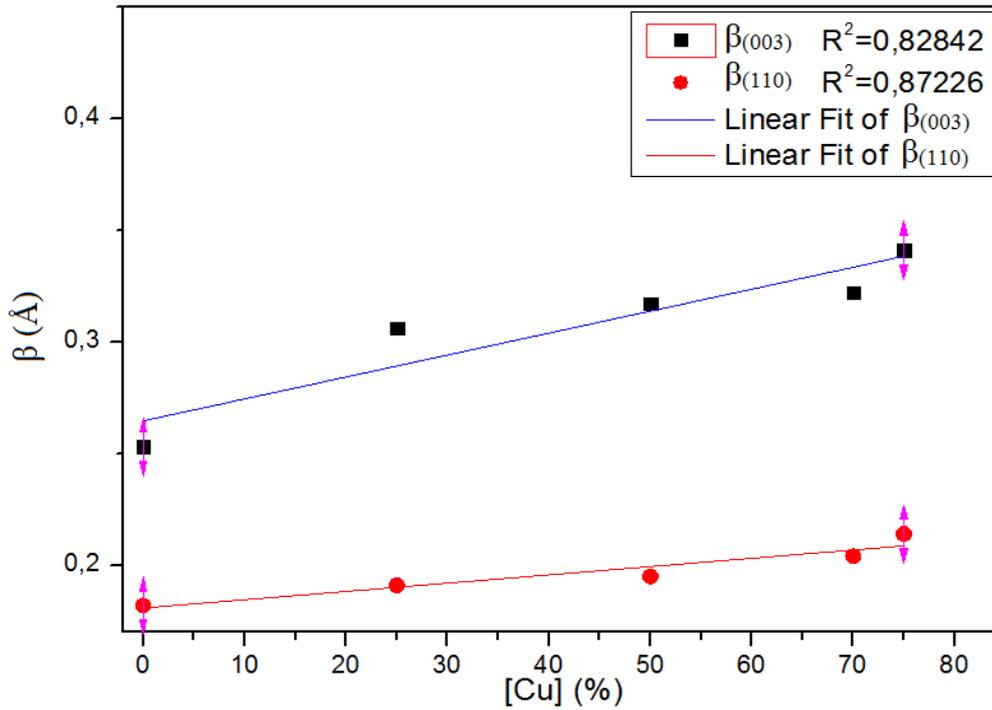


Figure IV-10 : Influence la teneur de cuivre [Cu] sur β .

IV-3-6-Influence du paramètre a sur les diamètres des particules

En se référant à la figure IV-11, lorsque le paramètre de maille « a » augmente la taille de particule augmente. Cela signifie que la longueur de liaison entre cation-oxygène-cation augmente, cela est vérifié dans le cas de l'ion de cuivre d'où la longueur Cu-O est environ 1.95Å comparé à celle d'Al-O qui est égale à 1.73Å.

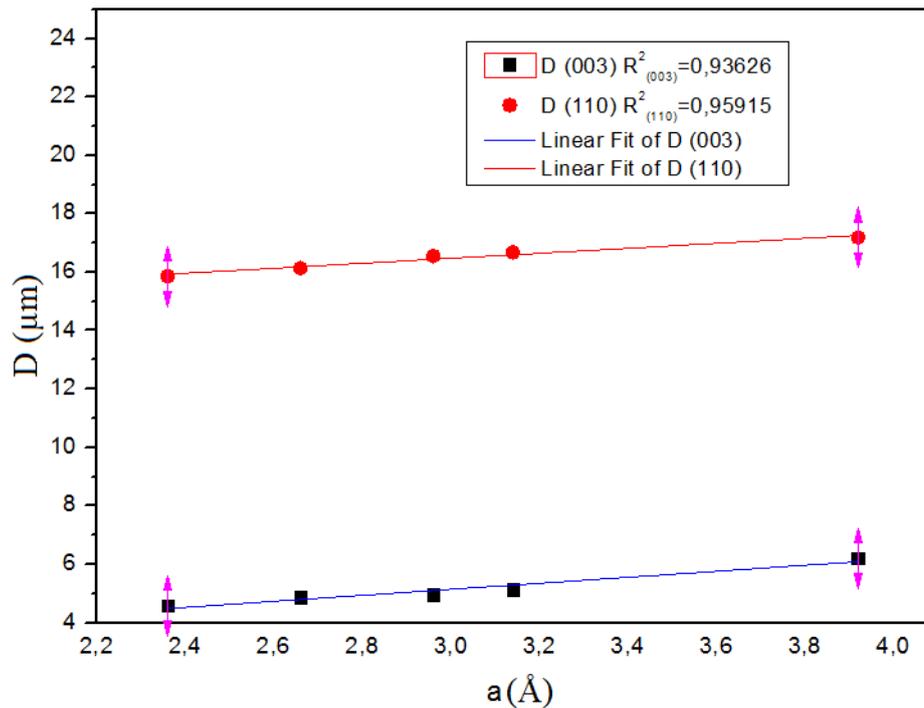


Figure IV-11 : Influence du paramètre (a) sur les diamètres des particules (D).

Le diamètre de particule calculé en utilisant la réflexion (110) est plus important à celui calculé par la réflexion (003). Le choix de la taille réelle de particule se fait en basant sur le coefficient de corrélation le plus élevé. Dans notre cas c'est la taille calculé à partir de la réflexion (110) sachant que la réflexion (110) correspond à la demi-distance entre deux cations les plus proches voisins.

IV-3-7-Influence du de la teneur sur les diamètres des particules

La figure IV-12 montre que lorsque la teneur du cuivre augmente, les diamètres des particules diminuent. Cela signifie que la substitution d'Al par Cu entraîne un changement au niveau de la charge et au niveau de l'environnement car la longueur de liaison C-O est grande par rapport à celle d'Al-O.

La longueur de liaison importante du Cu provoqué des vibrations plus important dans la maille de la particule. Pour que le système se stabilise, la particule va probablement se subdiviser pour favoriser des tailles moins importantes par rapport à celle trouvé dans le cas d'Al-O.

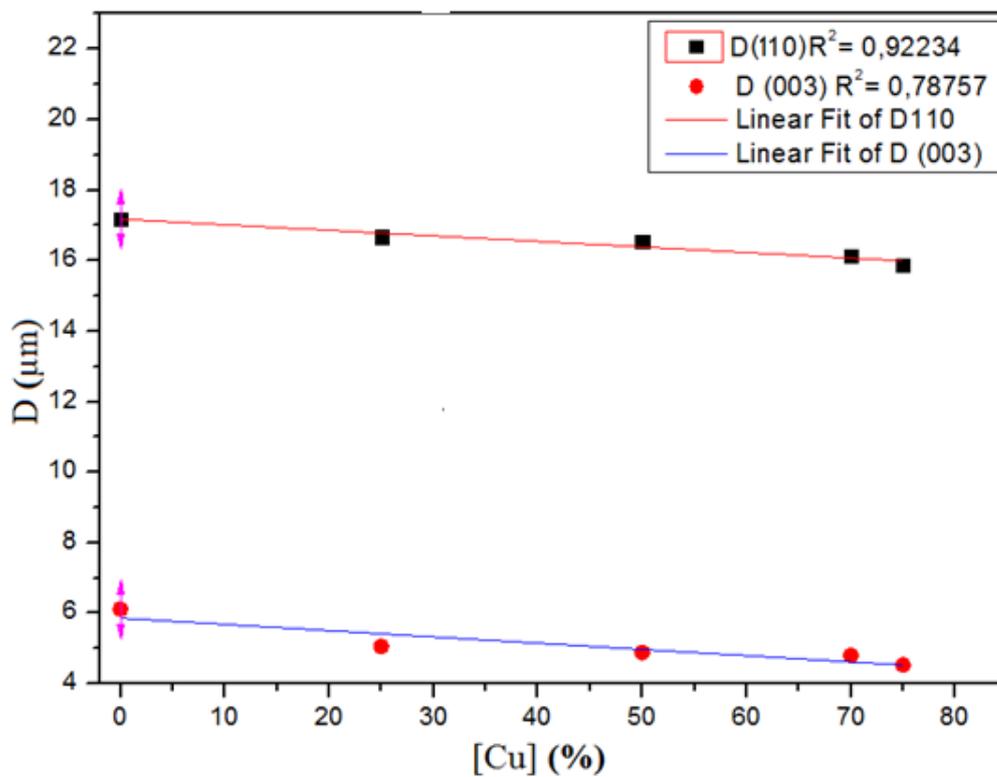


Figure IV-12 : Influence du de la teneur sur les diamètres des particules.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'optimiser les paramètres de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (notés LDH, acronyme de Layered Double Hydroxides).

En premier lieu, on a optimisé le rapport de (Mg/Al=2 et 4), comme résultat on a trouvé que soit avec le rapport 2 ou 4 on obtient toujours la phase lamellaire du HDL.

En deuxième lieu, une étude a été menée sur les différentes méthodes de synthèse telles que la méthode de coprécipitation et la méthode hydrothermale.

D'après les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la méthode hydrothermale présente une meilleure cristallinité.

En troisième lieu, nous avons étudié l'incorporation du cuivre dans les feuillets des HDLs à différents pourcentages. Nous avons trouvé que la meilleure cristallinité attribuer à Al₇₅-Cu₂₅ et que le seuil minimal pour obtenir une HDL est Al₂₅-Cu₇₅ au-delà de cette limite la structure des HDL est amorphe.

En basant sur les résultats de DRX des différents matériaux substitué par le cuivre. Nous avons trouvé que les paramètres cristallographiques tels que (**a**, **c** et **β**) dépend de la teneur en cuivre.

Lorsque la teneur en cuivre augmente, le paramètre (**a**) diminue contrairement aux paramètres (**c**) et (**β**) ou leurs valeurs augmentent.

La surface spécifique des différents matériaux substitués par le cuivre est dans l'intervalle des surfaces spécifiques des HDL.

Références et bibliographies

Bibliographie

- [1] Cavani F, Trifir F, Vaccari A (1991) *Catal Today* 11:173
- [2] Khan AI, O'Hare D (2002) *J Mater Chem* 12:3191
- [3] Gaines RV, Skinner HCW, Foord EE, Mason B, Rosenzweig A (1997) *Dana's New Mineralogy*, 8th edn. Wiley, New York
- [4] Allmann R (1968) *Acta Cryst B* 24:972
- [5] Taylor HFW (1969) *Miner Mag* 37:338
- [6] Taylor HFW (1973) *Miner Mag* 39:377
- [7] Kurkanove. N. S, Chernykh. V. V, *Zapiski Vsen, Mineral Obshch*, 55, 128 (1926).
- [8] Aminoff. G, Bromé. B, *Vetenskaps Handl*, 9, 23 (1930).
- [9] H. H. Read, B. E Dixon, *Miner. Mag*, 23, 309 (1933).
- [10] Frondl. C, *Groups. Amer. Mineral*, 26, 295 (1941).
- [11] Feitknecht. W and Geber. M, *Helv. Chim. Acta.*, 25, 106 (1942).
- [12] Rachid MOSTARIH Diplômé d'Etudes Approfondies de Chimie, (2012).
- [13] Allman. R, H. Lohse. H. N. *JHB. Miner. MH*, 6, 161 (1966).
- [14] Ingram. L and Taylor. H. F. W, *Miner. Mag*, 36, 465 (1967).
- [15] Allman. R, *Chimia*, 1970, 24, 99.
- [16] Drits. V.A, Sokolova. T.N., Sokolova. G.V, and Cherkashin. V.I, *Clays Clay Miner*, 35, 401 (1987).
- [17] Ennadi. A., Khaldi. M, de Roy. A and Besse. J.-P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 244, 373 (1994).
- [18] Rius. J, Allmann. R, *Z Kristallogr.*, 168, 133 (1984).
- [19] Delmas. C, Fouassier. C, Hagemuller. P, *Physica*, 99B, 81 (1980).
- [20] Thevenot. F, Thèse d'université Blaise Pascal, clermont-ferrand (1989).
- [21] Gastuche M.C., Brown. Mortland. G, M. M., *Clay Minerals*, 7, 177 (1967).
- [22] Besson, H.; Caillere, S.; Henin, S. *Bull. Groupe Franç. Argiles.*, 26(1), 79 (1974).
- [23] Taylor. R.M., Mckenzie. R.M., *Clays and clay Minerals*, 28, 179 (1980).
- [24] Brindley. G. W, Kikkawa. S, *American Mineralogist*, 64, 836 (1979).
- [25] El Malki K., Thèse de l'université, clermont-ferrand (1991).
- [26] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, *JMR. Génin, Electrochimica. Acta*, 46, (2001), 1815-1822.
- [27] Bish. D.L, *Bull. Mineral.*, 103, 170 (1980).
- [28] TOUATI Souad, THESE en Co-tutelle Dirigée par Mme Vanessa PREVOT et Mr. Abdelkader BENGUEDDACH (2014).

- [29] Guidat L. (2008) Rapport de stage M1, Laboratoire Chimie Physique pour l'Environnement. *Science*, 333, (2009), 63–70.
- [30] S.K. Yun, V.R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Microporous Materials*, 4, (1995), 21-29.
- [31] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 298-302.
- [32] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, (2000), 229±247.
- [33] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998).
- [34] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science*, 36, (2007), 122–132
- [35] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 99119385.7 to *Beijing University of Chemical Technology*, (1999).
- [36] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 00132145.5 to *Beijing University of Chemical Technology*, (2000).
- [37] Bish DL *Bull Minéral*, 103, (1980), 175.
- [38] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 32, (2006), 245-251.
- [39] J. Zhang, F. Zhan, L. Ren, D. Evnas, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 85, (2004), 207-214.
- [40] G.R. Williams, O'Hare D, *Solid State Sciences*, 8, (2006), 971-980.
- [41] M. Wei, J. Wang, R. Rao, D.G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177, (2004), 2534-2541.
- [42] J.H. Choy, E.Y. Jung, Y.H. Son, M. Park, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, (2004), 509–512.
- [43] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), 789-794.
- [44] M. Badreddine, A. Legrouri, A. Barroug, A. de Roy, JP. Besse, *Materials Letters*, 38, (1999), 391-395.
- [45] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, C. E. Giacomelli, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 425–431.
- [46] H.P. Boehn, J. Steinle, C. Vieweger, *Ingew Chem Int Ed Engl*, 16, (1977), 265.
- [47] E. Zhouri, A. El Hajbi, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 24, (1999), 57-62.
- [48] T. Stanimirova, G. Kirov, *Applied Clay Science*, 22, (2003), 295– 301.
- [49] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources*, 52, (1994), 93-97.
- [50] L. Indira, P. V. Kamath, *Journal Materials Chemistry*, 4, (1994), 1487-1490.

- [51] B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Analytica Chimica Acta*, 538, (2005), 219.
- [52] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, D. Tonelli, *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 1027–1033.
- [53] M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, K.S. Choi, *Inorganic Chemistry*, 47, (2008), 5859–5865.
- [54] F. Kovanda, T. Rojka, P. ka, K. tova, Lucie Obalova, K. Pacultova, Z. Bastl, T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, (2009), 27–36.
- [55] L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, (2001), 65–71.
- [56] M.B.A. Rahman, M. Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z.A Rahman RNZA, A.B. Salleh, *Catalysis Today*, 93–95, (2004), 405–410.
- [57] EL. Crepaldi, J. Tronto, L.P. Cardoso, J.B. Valim, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 211, (2002), 103–114.
- [58] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 255–264.
- [59] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 42, (2008), 194–200.
- [60] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, (2002), 26–32.
- [61] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, 81, (1992), 1139–1140.
- [62] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 11, (1997), 139–145.
- [63] M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3954–3962.
- [64] Nakayama H, Takeshita K, Tshako M, *J. Pharm. Sci.*, 92, (2003), 2419–2426.
- [65] S.Y. Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, J. H. Choy, *Solid State Ionics*, 151, (2002), 229–234
- [66] S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 439–445.
- [67] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, (2008), 190–201.
- [68] X. Chen, C. Fu, Y. Wang, W. Yang, D. G. Evans, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, (2008), 356–361.
- [69] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98, (1997), 73–84.

- [70] J. M. Oh, S. Y. Kwak, J. H. Choy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1028–1031.
- [71] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 107, (2002), 120-124.
- [72] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J. Zhang, C.N. Cao, *Int. Hydrogen Energy*, 27, (2002), 489-496.
- [73] Y. Li, W.Li, S. Chou, J. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, (2008), 339- 343.
- [74] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, 113- 115, (1998), 35-41.
- [75] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.*, 374, (1994), 63-69.
- [76] S. Therias, B. Lacroix, B. Schollhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *J. Electroanalytical Chemistry*, 455, (1998), 91-97.
- [77] Melle ZAZOUA Hanene, Résumé de mémoire de Magister en chimie (2010); Directeur de thèse : Mr SAADI Adel, Maître de Conférences; Laboratoire de Chimie de Gaz Naturel, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B.
- [78] Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to surface area and porosity, recommendations 1984, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- [79] H. DE BOER, “The Shape of Capillaries,” in D. H. Evereth, and F. S. Stone, “The Structure and Properties of Porous Materials.” Butterworth, London, 1958
- [80] Neal Leddy CMA Postgraduate Analytical Workshop 2010.
- [81] T. P. F. Teixeira, S. F. Aquino, S. I. Pereira and A. Dias. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (2014) 31, 01, 19,
- [82] N.Chubar, V. Gerda, O. Megantari, M. Micušik, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 284–299.

Résumé

Ce travail concerne l'optimisation des paramètres de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et l'étude structurale d'incorporation du cuivre dans une matrice HDL.

Les résultats expérimentaux ont montrés que soit avec les rapports $Mg/Al = 2$ ou 4 on obtient toujours la phase lamellaire du HDL.

L'étude par la diffraction des rayons X a montré que les HDLs synthétisées par la méthode hydrothermale présentent une meilleure cristallinité comparé avec ceux synthétisées par la méthode de coprécipitation.

L'étude de l'incorporation du cuivre dans les feuillets des HDLs nous révèle que:

- La meilleure cristallinité est attribué à $Al_{75}-Cu_{25}$.
- La limite de la teneur en cuivre dans les HDLs est 75% ; au-delà de cette limite la structure des HDL devient amorphe.
- les paramètres cristallographiques tels que a , c et β dépend fortement de la teneur en cuivre c-à-d lorsque la $[Cu]$ augmente, le paramètre a diminué contrairement aux paramètres c et β ou leurs valeurs augmente.

La surface spécifique des différents matériaux substitués par le cuivre est dans l'intervalle des surfaces spécifiques des HDL.

Mots clés : HDL, Coprécipitation, Hydrothermale, DRX.

Abstract

This work aims on the optimization of the synthesis parameters of layered double hydroxides (LDHs) and the structural study of copper substitution in their frameworks.

Experimental results have shown that the lamellar structure of LDH is obtained either with the ratio $Mg/Al=2$ or 4 .

The XRD patterns reveal that the LDH synthesized by hydrothermal method has a better crystalline lamellar phase than that one synthesized by coprécipitation method.

The study of the incorporation of copper in HDL frameworks led to deduce:

- The better crystalline lamellar structure is assigned to $Al_{75}-Cu_{25}$.
- The limit of copper content in LDH is 75%, beyond this limit an amorphous structure is obtained.
- The crystallographic parameters such as a , c and β depends strongly on the copper content (i. e.) when the copper content increases, the parameter a decreased unlike the parameters c and β increase.

The specific surface area of different LHDs substituted by copper is in the range of LDH specific surfaces area.

Key words: LDH. Coprécipitation, Hydrothermal, XRD.