



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file - Votre référence

Our file - Notre référence

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.

Canada

INTERCALATION D'ANIONS ORGANIQUES DANS DES COMPOSÉS LAMELLAIRES DE TYPE HYDROTALCITE

par

Laïla Raki

Thèse soumise à
l'Ecole des études supérieures et de la recherche
Université d'Ottawa
en vue de l'obtention de doctorat ès sciences à
l'Institut de chimie d'Ottawa-Carleton

Août 1995

Professeur Christian Detellier
Superviseur

Laïla Raki
Candidate



Laïla Raki, Ottawa, Ontario, Canada, Août 1995



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-612-07828-0

Canada



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit de plusieurs années d'études. Je voudrais exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé à ma formation.

Je remercie particulièrement le Professeur Christian Detellier qui a bien voulu accepter la direction de cette thèse. Ses conseils, commentaires et suggestions, ainsi que la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard, ont été pour moi très stimulants et réconfortants.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes collègues de travail : Jinhua Bai, Johan Blixt, Marie-Josée Binette, Zhigang Cheng, Ivo Dellavia, Harouna Dramé, Helen Graves-Smith, Yaël Israëli, Hongbai Lao, Louis Mercier, Ravi M. Sarma, Andrew Szabo et James Tunney pour leurs discussions stimulantes et l'ambiance sociale qu'ils ont créée dans le groupe. Je voudrais présenter un grand merci aux Professeurs Sandro Gambarotta et Darrin Richeson ainsi que leurs groupes d'étudiants respectifs, pour leurs discussions instructives au cours des présentations des résultats de cette recherche et de m'avoir aussi permis de m'exprimer en anglais.

J'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont consacré du temps et apporté leur aide à l'utilisation des instruments nécessaires pour le développement de cette thèse : Corinne Bensimon (diffraction X, analyse élémentaire, fluorescence X, département de chimie, Université d'Ottawa), Ron Conlon (diffraction X, département de géologie, Université de Carleton), John Loop (ICP, département de géologie, Université d'Ottawa), Glenn Facey (RMN de l'état solide, département de chimie, Université d'Ottawa) et Denis Rancourt (spectroscopie Mössbauer, département de physique, Université d'Ottawa).

J'aimerais de plus dire un merci bien spécial à mes Parents, M'hammed et Fatima pour la patience, le support et les encouragements dont ils ont fait preuve au cours de mes longues années d'études. J'aimerais témoigner ma gratitude à mon mari Larbi pour le soutien moral, les encouragements et la confiance qu'il m'a témoignés dans les moments difficiles. Je ne voudrais pas oublier mon fils Mehdi, à qui je dis un grand merci de m'avoir tenu compagnie tout au long de la rédaction de cette thèse. Un grand remerciement s'adresse aussi à mon amie Badia, pour son amitié sincère et ses encouragements.

Cette thèse a été rendue possible grâce au support financier de "Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada" (NSERC) et à une subvention de l'Agence Canadienne de Développement International (ACDI).

RÉSUMÉ

De nouveaux produits d'intercalation dérivant des composés de type hydrotalcite ont été préparés. Les réactions d'incorporation des molécules organiques ont été effectuées de deux manières différentes. La première méthode consiste en une intercalation directe des entités organiques pendant le processus de précipitation des hydroxydes métalliques. La seconde est basée sur un échange anionique entre les anions chlorures et les molécules organiques à intercaler. Le résultat des deux opérations a conduit à des matériaux lamellaires caractérisés par un espacement interlamellaire à texture en forme de piliers.

L'incorporation par voie directe d'une série d'acides dicarboxyliques à longues chaînes aliphatiques, $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}]$ avec $0 \leq p \leq 14$, au sein de la pyroaurite a fourni des produits organo-minéraux lamellaires caractérisés par un espacement interlamellaire variant entre 9.7 Å et 22.8 Å. Ces valeurs de d_{001} sont le résultat d'une orientation quasi-perpendiculaire des molécules d'acide par rapport aux couches métalliques de type brucite. Les groupements méthyléniques des chaînes aliphatiques sont très rigides et adoptent une conformation en trans.

L'échange anionique des ions chlorures présents dans le système mixte Li-Al de structure apparentée à celle de l'hydrotalcite, avec des molécules d'acide phénylphosphonique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$), a produit des composés lamellaires avec un espacement interlamellaire $d_{001} =$

14.1 Å. Cette valeur peut s'interpréter par une orientation perpendiculaire des molécules de l'acide adoptant une configuration en " tête bêche". Les produits ainsi obtenus ont montré un caractère microporeux très important et très stable jusqu'à 450°C.

Par ailleurs, l'étude de l'intercalation des acides dicarboxyliques, par échange anionique avec les chlorures présents initialement dans le système binaire Zn-Al, a montré grâce à une analyse détaillée par la spectroscopie infrarouge, que malgré l'orientation inclinée des chaînes aliphatiques, les groupements $-CH_2-$ sont en conformation trans. Les produits intercalés traités à 1000°C sont formés d'un mélange de ZnO et de $Zn Al_2O_4$.

Finalement, l'acide polyacrylique $([-CH_2-CH-CO_2H]_n, P.M = 5\ 000)$ a été intercalé dans l'espace interlamellaire du système binaire Li-Al par échange avec les chlorures. La réaction a été effectuée de manière directe, sans intermédiaire de polymérisation ni intercalation préliminaire.

ABSTRACT

New hydrotalcite-like intercalation products have been prepared. Organic molecules were incorporated by different methods. The first method consisted of the direct intercalation of organic species during the metal hydroxide precipitation process. The second method was based on an ionic exchange process between the chloride anions of the hydrotalcite-like compound and the organic anions. The materials which resulted from the application of these two methods were pillared layered structures.

The direct incorporation of a series of long chain aliphatic dicarboxylic acids [$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}$] with $0 \leq p \leq 14$, in the interlayers of pyroaurite yielded lamellar organominerals characterized by an interlayer spacing between 9.7 Å and 22.8 Å. These d_{001} values are indicative of a quasi-perpendicular orientation of the dicarboxylic acid moieties with respect to the brucite-like layers. The aliphatic methylene chains are very rigid and adopt all-trans conformations.

The anionic exchange of chloride ions with phenylphosphonic acid molecules ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$) in the mixed Li-Al hydroxide system, resulted in the formation of a layered compound with an interlayer d_{001} spacing of 14.1 Å. This value is consistent with a perpendicular anti-parallel orientation of phenylphosphonic acid groups. The products thus obtained exhibited significant microporosity and were stable up to 450°C.

Furthermore, for the intercalation of dicarboxylic acids by anionic exchange of chloride in the mixed Zn-Al hydroxide system, it was shown by careful infrared analysis, that despite the tilted orientation of the aliphatic chains, the $\text{-CH}_2\text{-}$ groups are in an all-trans conformation. When heated to 1000°C , the intercalated products were formed a mixture of ZnO and ZnAl_2O_4 .

Finally, polyacrylic acid ($[\text{-CH}_2\text{-CH-CO}_2\text{H}]_n$, M.W=5 000) was intercalated in the interlamellar space of the mixed Li-Al hydroxide by exchange with chloride. This reaction was carried out in direct fashion, without the initial use of a monomer, and without a preliminary intercalation step.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iii
TABLES DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xvii
ABBREVIATIONS	xviii
 Chapitre I: Introduction	 1
1.1 Historique	1
1.2 Chimie des hydroxydes lamellaire doubles	5
1.2.1 Structure	5
1.2.2 Composition chimique	11
1.2.2.1 Nature des cations métalliques	11
1.2.2.2 Nature de l'anion A ⁿ⁻	17
1.2.3 Méthodes de synthèse	18
1.2.3.1 Synthèse des produits carbonatés	18
1.2.3.2 Synthèse avec des anions autres que les carbonates	22
1.3 Propriétés et applications des hydroxydes lamellaires doubles	23
1.3.1 Produits de calcination	23
1.3.2 Propriétés catalytiques	27
1.3.3 Autres applications	28
 Chapitre II: Description des techniques expérimentales	 30
2.1 La diffraction des rayons X	30

2.1.1	Production des rayons X	30
2.1.2	Le cristal	33
2.1.3	Méthodes de diffraction de poudre	36
2.1.4	Appareillages utilisés	39
2.2	L'analyse thermogravimétrique	40
2.3	La spectroscopie infra-rouge	42
2.4	La RMN de l'état solide à haute résolution	46
2.4.1	Méthodologie expérimentale et techniques de "line narrowing"	48
2.4.2	Machine utilisée	54
2.5	La spectroscopie Mössbauer	55
2.6	L'adsorption de l'azote	60
2.6.1	Classification des pores	60
2.6.2	L'isotherme d'adsorption	60
2.6.3	La méthode de BET	63
2.6.4	Méthode de la courbe "t"	64
2.6.5	Distribution de la taille des micropores	66
2.7	La fluorescence par les rayons X	69
2.7.1	Principe de l'émission	67
2.7.2	Partie expérimentale	71
2.8	L'analyse par ICP	71
Chapitre III: Etude du système Mg-Fe-carboxyates		73
3.1	Structure	73
3.2	Méthodes de synthèses	77
3.2.1	Synthèse de la pyroaurite	78
3.2.2	Synthèse des produits d'intercalation	78
3.3	Caractérisation	79
3.3.1	Analyse des spectres de diffraction X	79
3.3.2	Résultats de la spectroscopie IR	86

3.3.3	Etudes des spectres Mössbauer	88
3.3.4	Analyse thermogravimétrique	98
3.3.5	Analyse chimique	101
3.3.6	RMN MAS du ^{13}C	104
3.4	Interprétation des résultats et conclusion	106
Chapitre IV: Etude du système Li-Al-phénylphosphonates		108
4.1	Structure des composés	108
4.2	Synthèse des produits	114
4.2.1	Synthèse de Li-Al-Cl	114
4.2.2	Intercalation organique	114
4.3	Résultats expérimentaux	115
4.3.1	Spectres de diffraction X	115
4.3.2	Analyse infrarouge	119
4.3.3	Analyse thermogravimétrique	121
4.3.4	Analyse chimique	123
4.3.5	Spectres RMN MAS	126
4.3.5.1	Composé Li-Al-Cl	126
4.3.5.2	Composé Li-Al-PhP	127
4.3.6	Effet du pH sur l'intercalation	130
4.3.6.1	pH acide	130
4.3.6.2	pH basique	137
4.3.7	Etude de la stabilité thermique des intercalats	143
4.3.7.1	Traitement thermique à 200°C	143
4.3.7.2	Traitement thermique à 450°C	147
4.3.8	Adsorption de l'azote	152
4.3.8.1	Isothermes d'adsorption	152
4.3.8.2	Equation de BET	153
4.3.8.3	Analyse de la courbe "t"	156
4.3.8.4	Distribution de la taille des pores	158

4.4	Etude comparative avec l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$	160
4.4.1	Synthèse de la bayerite	162
4.4.2	Intercalation de PhP dans la bayerite	163
4.4.3	Caractérisation	163
4.4.3.1	Diffraction X	163
4.4.3.2	Spectroscopie infrarouge	166
4.4.3.3	Analyse thermique	168
4.4.3.4	Résultats de l'analyse chimique	170
4.4.3.5	Spectroscopie RMN MAS	170
4.5	Conclusion	178
Chapitre V: Etude du système Zn-Al-carboxylates et phénylphosphonate		180
5.1	Introduction	180
5.2	Synthèse des produits	182
5.2.1	Synthèse de Zn-Al-chlorures	182
5.2.2	Réactions d'échange anionique	182
5.3	Résultats expérimentaux	184
5.3.1	Zn-Al-Cl	184
5.3.1.1	Diffraction X	184
5.3.1.2	Analyse thermique	185
5.3.1.3	Spectroscopie infrarouge	185
5.3.1.4	Analyse chimique	187
5.3.2	Zn-Al-carboxylates	188
5.3.2.1	Diffraction X	188
5.3.2.2	Analyse des spectres infrarouge	192
5.3.2.3	Analyse thermique	195
5.3.2.4	Résultats de l'analyse chimique	202
5.3.2.5	Spectroscopie RMN MAS du ^{13}C	204
5.3.2.6	Etude conformationnelle des chaînes aliphatiques	212
5.3.3	Zn-Al-phénylphosphonates	234

5.3.3.1	Diffraction X	234
5.3.3.2	Analyse infrarouge	234
5.3.3.3	Analyse thermique	236
5.3.3.4	RMN MAS	236
5.3.3.5	Analyse élémentaire	239
5.3.3.6	Adsorption de l'azote	240
5.4	Conclusion	243
Chapitre VI: Incorporation des polymères: acides polyacryliques		245
6.1	Introduction	245
6.2	Synthèse des produits	248
6.3	Caractérisation	249
6.3.1	Diffraction X	249
6.3.2	Analyse infrarouge	251
6.3.3	Analyse thermique	252
6.3.4	Analyse chimique	252
6.3.5	Spectres RMN MAS	255
6.4	Conclusion	258
Chapitre VII: Conclusions générales		259
REFERENCES		265

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$	6
1.2	Structure de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}]$	6
1.3	Structure en couches des hydroxydes doubles lamellaires	8
1.4	Position des atomes intersticiels entre les couches "brucite"	8
1.5	Différentes séquences d'empilement des groupements hydroxyles pour les deux types de symétrie	10
1.6	Changement de la structure avec le taux de substitution $\text{M(III)}/\text{M(II)} + \text{M(III)}$ pour le système Ni-Al-CO_3	16
1.7	Evolution du paramètre "a" avec le taux de substitution $\text{M(III)}/\text{M(II)} + \text{M(III)}$ pour le système Mg-Al-CO_3	16
1.8	Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle de l'hydrotalcite	24
1.9	Evolution du spectre de diffraction X de poudre de l'hydrotalcite en fonction de la température	25
2.1	Spectre d'émission des rayons X montrant les bandes caractéristiques K_α et K_β	31
2.2	(a) Variation linéaire du coefficient d'adsorption μ avec la longueur d'onde λ (b) L'effet du filtre sur le spectre d'émission des rayons X	33
2.3	Indices de Miller pour des mailles bidimensionnelles	34
2.4	Indices de Miller pour des mailles tridimensionnelles	34
2.5	Diffraction de Bragg à partir de plans d'un cristal séparés par d_{hkl}	35
2.6	Cône de révolution engendré par les faisceaux diffractés	36

2.7	Méthode de Debye Scherrer	37
2.8	Diagramme schématique simple d'un diffractomètre de rayons X de poudre	38
2.9	Courbe schématique d'une analyse thermogravimétrique d'une réaction en une seule étape	40
2.10	Diagramme simplifié de l'interféromètre de Michelson	45
2.11	Représentation schématique de l'arrangement expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle $\theta = 54^\circ 44'$	51
2.12	Séquences de pulses pour (a) polarisation croisée (b) déphasement dipolaire	53
2.13	(a) L'effet Mössbauer: L'énergie des rayons γ est modifiée par l'effet Doppler (b) Spectre typique quand la source et l'échantillon sont identiques	57
2.14	Les six différents types d'isotherme d'adsorption	62
2.15	(a) Production des rayons X K_α du cuivre (b) Spectre d'émission du cuivre métallique	70
3.1	Possibilités de séquence des couches brucitiques dans (A) la sjögrenite et la pyroaurite, (B) coalingite et (C) coalingite-K	76
3.2	Spectre de diffraction X de la pyroaurite	81
3.3	Spectre de diffraction X de Mg-Fe-sébaçates	81
3.4	Tracé de la distance interlamellaire d_{001} en fonction du nombre de carbone $p + 2$ de $[HO_2C-(CH_2)_p-CO_2H]$	84
3.5	Spectre infrarouge de la pyroaurite	87
3.6	Spectre infrarouge de Mg-Fe-sébaçates	87
3.7	Spectre Mössbauer ($T = 22^\circ C$) de la pyroaurite	91
3.8	Spectre Mössbauer du composé d'intercalation $p = 14$	91
3.9	Variation de $\langle QS \rangle$ en fonction de $p + 2$	94
3.10	Variation de σ_{QS} en fonction de $p + 2$	94

3.11	Variation de $h_{\perp} / h_{\parallel}$ en fonction de $p + 2$	97
3.12	Diagramme ATG de la pyroaurite	99
3.13	Diagramme ATG de Dod-pill	99
3.14	Diagramme ATG de Hex-pill	100
3.15	(a) Spectre ^{13}C CP/MAS de Mg-Fe-sébaçates (b) Spectre ^{13}C DD/MAS de Mg-Fe-sébaçates	105
3.16	(a) Spectre ^{13}C CP/MAS de Zn-Al-sébaçates (b) Spectre ^{13}C DD/MAS de Zn-Al-sébaçates	105
4.1	Arrangement cationique dans les couches octaédrique pour: (a) Li-Al, (b) hydrotalcite ayant $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+} = 3$	111
4.2	Spectre de diffraction X de poudre de Li-Al-Cl	118
4.3	Spectre de diffraction X de poudre de Li-Al-PhP	118
4.4	Spectre infrarouge de Li-Al-Cl	120
4.5	Spectre infrarouge de Li-Al-PhP	120
4.6	Diagramme ATG de Li-Al-Cl	122
4.7	Diagramme ATG de Li-Al-PhP	122
4.8	Spectre RMN MAS de ^{27}Al de Li-Al-Cl	126
4.9	Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP	129
4.10	Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP	129
4.11	Spectre de diffraction X de Li-Al-PhPaci	131
4.12	Spectre infrarouge de Li-Al-PhPaci	133
4.13	Diagramme ATG de Li-Al-PhPaci	133
4.14	Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhPaci	135
4.15	Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhPaci	135

4.16	Spectre RMN MAS de ^{27}Al de Li-Al-PhPaci	136
4.17	Spectre de diffraction X de Li-Al-PhPbas	138
4.18	Spectre infrarouge de Li-Al-PhPbas	138
4.19	Diagramme ATG de Li-Al-PhPbas	140
4.20	Spectre RMN MAS de ^{27}Al de Li-Al-PhPbas	140
4.21	Structure proposée des composés d'intercalation Li-Al-PhP	142
4.22	Spectre de diffraction de Li-Al-PhP200	144
4.23	Spectre infrarouge de Li-Al-PhP200	144
4.24	Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP200	146
4.25	Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP200	146
4.26	Spectre de diffraction de Li-Al-PhP450	148
4.27	Diagramme ATG de Li-Al-PhP450	148
4.28	Spectre infrarouge de Li-Al-PhP450	149
4.29	Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP450	151
4.30	Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP450	151
4.31	Isotherme d'adsorption de (a) Li-Al-PhP (b) Li-Al-PhP450	154
4.32	Tracé de l'équation de BET en fonction de p/p_0 pour: (a) Li-Al-PhP et (b) Li-Al-PhP450	155
4.33	Courbe "t" du composé Li-Al-PhP	157
4.34	Distribution de la taille des pores pour: (a) Li-Al-PhP et (b) Li-Al-PhP450	159
4.35	Spectre de diffraction de $\text{Al}(\text{OH})_3$	165
4.36	Spectre de diffraction de BayPhP	165

4.37	Spectre infrarouge de $\text{Al}(\text{OH})_3$	167
4.38	Spectre infrarouge de BayPhP	167
4.39	Thermogramme de $\text{Al}(\text{OH})_3$	169
4.40	Thermogramme de BayPhP	169
4.41	Spectre RMN MAS de ^{27}Al de $\text{Al}(\text{OH})_3$	171
4.42	Spectre RMN MAS de ^{27}Al de BayPhP	171
4.43	Spectre RMN MAS du ^{31}P de BayPhP	173
4.44	Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de BayPhP	173
4.45	Spectres RMN MAS de ^{27}Al pour (a) Li-Al-PhP800, (b) Li-Al-PhPac800 et (c) BayPhP800	175
4.46	Spectres RMN MAS du ^{31}P pour (a) Li-Al-PhP800, (b) Li-Al-PhPac800 et (c) BayPhP800	176
5.1	Spectre de diffraction X de Zn-Al-Cl	186
5.2	Diagramme ATG de Zn-Al-Cl	186
5.3	Spectre infrarouge de Zn-Al-Cl	187
5.4	Spectre de diffraction de Z2Adec	190
5.5	Spectre de diffraction de Z2Aseb	190
5.6	Spectre de diffraction de Z2Asub	191
5.7	Spectre de diffraction de Z2Aadi	191
5.8	Spectre infrarouge de Z2Adec	193
5.9	Spectre infrarouge de Z2Aseb	193
5.10	Spectre infrarouge de Z2Asub	194
5.11	Spectre infrarouge de Z2Aadi	194

5.12	Diagramme ATG de Z2Adec	197
5.13	Diagramme ATG de Z2Aseb	197
5.14	Diagramme ATG de Z2Asub	198
5.15	Diagramme ATG de Z2Aadi	198
5.16	Spectre de diffraction de Z2Adec800	200
5.17	Spectre de diffraction de Z2Adec1000	200
5.18	Spectre de diffraction de Z2Aseb600	201
5.19	Spectre de diffraction de Z2Aseb800	201
5.20	Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Adec (b) DD/MAS de Z2Adec (c) CP/MAS de l'acide décanedicarboxylique	205
5.21	Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Aseb (b) DD/MAS de Z2Aseb (c) CP/MAS de l'acide sébacique	206
5.22	Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Asub (b) DD/MAS de Z2Asub (c) CP/MAS de l'acide subérique	207
5.23	Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Aadi (b) DD/MAS de Z2Aadi (c) CP/MAS de l'acide adipique	208
5.24	Spectre infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de: (a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec	216
5.25	Spectre infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de: (a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb	217
5.26	Spectre infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de: (a) l'acide subérique et (b) Z2Asub	218
5.27	Spectre infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de: (a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi	219
5.28	Spectre infrarouge dans la région 1350-1800 cm^{-1} de: (a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec	222

5.29	Spectre infrarouge dans la région 1350-1800 cm ⁻¹ de: (a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb	223
5.30	Spectre infrarouge dans la région 1350-1800 cm ⁻¹ de: (a) l'acide subérique et (b) Z2Asub	224
5.31	Spectre infrarouge dans la région 1350-1800 cm ⁻¹ de: (a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi	225
5.32	Spectre infrarouge dans la région 1150-1350 cm ⁻¹ de: (a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec	228
5.33	Spectre infrarouge dans la région 1150-1350 cm ⁻¹ de: (a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb	229
5.34	Spectre infrarouge dans la région 1150-1350 cm ⁻¹ de: (a) l'acide subérique et (b) Z2Asub	230
5.35	Spectre infrarouge dans la région 1150-1350 cm ⁻¹ de: (a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi	231
5.36	Analyse infrarouge des (a) élongations symétriques et antisymétriques (b) bandes de progression	233
5.37	Spectre de diffraction de Zn-Al-PhP	235
5.38	Spectre infrarouge de Zn-Al-PhP	235
5.39	Diagramme ATG de Zn-Al-PhP	237
5.40	Spectre RMN MAS du ³¹ P de Zn-Al-PhP	237
5.41	Spectre RMN MAS de ²⁷ Al de Zn-Al-PhP	238
5.42	Isotherme d'adsorption de l'azote sur Zn-Al-PhP	241
5.43	Tracé de l'équation de BET en fonction de p/p_0 du composé Zn-Al-PhP	241
5.44	Courbe "t" du produit Zn-Al-PhP	242
5.45	Représentation schématique de la structure lamellaire de Zn-Al-PhP	242
6.1	Spectre de diffraction X de (a) Li-Al-Cl et (b) Li-Al-PAA5m	250

6.2	Spectre infrarouge de Li-Al-PAA5m	251
6.3	Diagramme ATG de Li-Al-PAA5m	254
6.4	Spectre RMN CP/MAS de ^{13}C de Li-Al-PAA5m	256
6.5	Spectre RMN MAS de ^7Li de Li-Al-Cl	257
6.6	Spectre RMN MAS de ^7Li de Li-Al-PAA5m	257

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Rayons ioniques (Å) de quelques métaux	12
1.2	Compositions et noms des principaux composés synthétiques de structure de type hydrotalcite	13
1.3	pH de précipitation de quelques hydroxydes	19
1.4	Effet du traitement thermique sur la taille cristalline de $Mg_6-Al_2-CO_3$	21
2.1	Les isotopes les plus utilisés en spectroscopie Mössbauer	56
2.2	Variation des paramètres IS et QS avec les états d'oxydation	59
2.3	Classification des pores selon leurs largeurs	60
3.1	Comparaison entre d_{001} expérimental et calculé avec la taille des anions dicarboxyliques	85
3.2	Paramètres Mössbauer obtenus pour les différents composés	92
3.3	Résultats de l'analyse chimique	103
4.1	Résultats de l'analyse chimique	124
4.2	Valeurs des déplacements chimiques de ^{27}Al et ^{31}P des produits traités à 800°C	174
5.1	Résultats de l'analyse de diffraction X	189
5.2	Résultats de l'analyse chimique	203
5.3	Valeurs de x, y, z et pourcentages calculés à partir du tableau 5.2	203
5.4	Attribution des déplacements chimiques pour les quatres composés d'intercalation	209

ABBREVIATIONS ET SYMBOLES

HT	Hydrotalcite
3R	symétrie rhomboédrique
2H	symétrie hexagonale
λ	longueur d'onde
d_{001}	distance interlamellaire
μ	coefficient d'absorption linéaire
ATG	analyse thermogravimétrique
ATD	analyse thermique différentielle
ν	fréquence de vibration (s^{-1})
k	constante de force (Nm^{-1})
c	célérité de la lumière
T	transmittance
A	absorbance
RMN	résonance magnétique nucléaire
MAS	angle magique de rotation
CP	polarisation croisée
DD	déphasement dipolaire
δ	déplacement chimique (ppm)

$\delta(\text{IS})$	déplacement isomérique (mm s^{-1})
$\Delta(\text{QS})$	éclatement quadripolaire (mm s^{-1})
h/h_+	facteur de Goldanskii-Kariagan
σ_{QS}	écart type de QS
BET	Brunauer Emmett Teller
n	quantité de gaz adsorbé
p/p_0	pression relative
A	aire spécifique
a_m	aire occupée par des molécules pour former une monocouche
V_m	capacité de la monocouche
V	quantité de gaz adsorbée
t	épaisseur d'une monocouche
U_0	interaction gaz-surface solide
P_a	interaction triple gaz-gaz-solide
Φ, Φ^*	fonctions d'énergie potentielle
δ	distance entre un atome de gaz et la surface à énergie d'interaction nulle
N_a	nombre d'atomes par unité de surface
α_a, α_A	polarisabilités
χ_a	susceptibilité magnétique
d_a	diamètre de l'adsorbent (surface solide)
d_A	diamètre de l'adsorbat (gaz)
w	masse d'azote adsorbée dans les pores

w_0	quantité maximale de gaz adsorbé dans les pores
N	nombre d'Avogadro
Z	nombre atomique
σ	constante d'écran
h	constante de Planck
e	charge de l'électron
RX	rayons X
Dod-pill	Mg-Fe-dodécanedicarboxylate
Hex-pill	Mg-Fe-hexadécanedicarboxylate
PhP	acide phénylphosphonique ($C_6H_5PO_3H_2$)
aci	pH acide
bas	pH basique
Bay	bayerite
Z2A	$Zn/Al = 2$
dec	acide décanedicarboxylique
seb	acide sébacique
sub	acide subérique
adi	acide adipique
PAA	acide polyacrylique
5m	poids moléculaire = 5 000

A ma bien-aimée grande soeur,

Rachida

Chapitre I

Introduction

1.1 Historique

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs à la surface de la terre et sont par ailleurs indispensables à notre existence. En effet, depuis des millénaires l'homme a utilisé l'argile comme une matière première essentielle à ses besoins quotidiens. Grâce à sa malléabilité, l'argile peut être modelée et façonnée dans toutes les formes possibles et est notamment utilisée dans la fabrication de la poterie. L'argile a été utilisée par nos ancêtres, et l'est toujours, pour traiter les cheveux et les peaux de toutes natures car la propriété essentielle de l'argile est de rééquilibrer et d'agir selon les besoins de l'organisme. Chargée de toutes les vertus, on a été tenté d'utiliser l'argile pour tout soigner. Ainsi par exemple, on a conçu des médicaments à base d'argile afin de traiter les digestions difficiles.

Les sols agricoles contiennent toujours une grande portion de matériaux argileux; les céramiques et la plupart des matériaux de construction sont faits à base d'argile; les adsorbants industriels, quelques catalyseurs, échangeurs d'ions et les agents de décoloration

sont des argiles. Les utilisations précitées dépendent des propriétés spécifiques que les argiles possèdent. Leur pouvoir prononcé d'adsorption et leur grande affinité pour l'eau sont dûs à la petite taille des particules (2-3 μm) ce qui leur confère des aires de surface élevées et aussi des surfaces qui sont polaires.

Les argiles sont divisées en deux grandes classes: les argiles cationiques que l'on retrouve abondamment dans la nature, et les argiles anioniques. Les argiles anioniques, qui feront l'objet de cette recherche, sont plutôt rares dans la nature mais sont simples et relativement peu coûteuses à préparer au laboratoire. Ces composés synthétiques peuvent être utilisés tels qu'ils sont ou, dans la majorité des cas, sont préalablement calcinés avant utilisation.

Le domaine des applications de ces matériaux s'avère très vaste et varié. Néanmoins, ils ont connu jusqu'à présent un intérêt important dans les domaines suivants:

- En catalyse : comme des catalyseurs ou des précurseurs catalytiques.
- Comme des échangeurs d'ions et des adsorbants.
- Dans des applications médicales.

Les argiles anioniques qui vont servir de matériaux de recherches au cours de notre étude sont surnommées de type hydrotalcite "HT" ou composés doubles d'hydroxydes lamellaires, généralement abrégés "LDH's". Le premier composé hydrotalcite a été découvert en Suède autour de l'année 1842. Il s'agissait d'un minéral qu'on pouvait facilement réduire en poudre blanche semblable au talc. C'est aussi un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature¹ sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masses fibreuses.

A la même période que l'hydrotalcite fût découverte, un autre hydroxycarbonate mixte de magnésium et de fer a été trouvé et a été appelé pyroaurite (à cause de sa couleur dorée quand il est chauffé). Ce composé était isostructural de l'hydrotalcite et de tous les autres composés contenant différents éléments ayant les mêmes caractéristiques.

Tant la première formule chimique exacte de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, que celles des autres minéraux isomorphes, ont été établies et présentées par le professeur de minéralogie de l'université de Florence en Italie en l'année 1915, E. Manasse. Il a été aussi le premier à reconnaître que les carbonates étaient des ions indispensables pour ce genre de structure au contraire de l'idée dominante de cette époque selon laquelle ces composés auraient été constitués d'un simple mélange d'hydroxydes.

Grâce aux résultats des rayons X, Aminoff et Broomé² ont découvert l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée manasseite pour honorer Manasse.

L'énigme a été résolue par Frondel³ quand il publia son article intitulé "Constitution and polymorphism of pyroaurite and sjögrenite groups". Dans cette étude il a expliqué les inter-relations entre les différents minéraux ainsi que leurs constitutions réelles. La confusion et l'incertitude ainsi que la divergence des opinions des chercheurs à cette époque étaient dues au manque de données cristallographiques adéquates qui à leur tour étaient dues à la composition complexe et inhabituelle de ces matériaux neufs.

En 1942, Feitknecht^{4,5} synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de "doppelschichtstrukturen" qui veut dire structure à double couche. L'idée de ce chercheur était que ces composés synthétiques étaient formés par

une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par Allmann⁶ et par Taylor⁷ après avoir analysé le produit par rayons X du monocristal. En effet, ils constatèrent que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logés entre les couches.

A cause du caractère non-stoechiométrique en plus de la non disponibilité de cristaux assez larges pour des analyses structurales par rayons X, il a fallu attendre longtemps pour découvrir la structure de l'hydrotalcite. D'ailleurs, les seuls cristaux disponibles dans le temps étaient ceux de la pyroaurite, ce qui explique pourquoi ce système a été étudié bien avant l'hydrotalcite. Il faut noter par contre que lorsqu'on parcourt les publications qui ont traité les hydroxydes lamellaires doubles, on les réfère toujours à l'hydrotalcite plutôt qu'à la pyroaurite du fait que la majorité des études de caractérisations physico-chimiques a été entamée sur l'hydrotalcite.

L'ère de la détermination structurale fût chevauchée par l'exploration de ces matériaux nouveaux. Il a été reconnu par certains chercheurs^{8,9} que des catalyseurs à base de Ni et Al, préparés par coprécipitation, montraient une grande activité catalytique et une stabilité thermique importante. Les catalyseurs en question ont été définitivement attribués au groupe des hydroxydes lamellaires doubles. Ces découvertes ont ouvert la porte sur la possibilité d'utilisation de ces composées dans différents domaines d'application comme il sera mentionné dans la partie 1.3 de ce chapitre.

1.2 Chimie des hydroxydes lamellaires doubles

1.2.1 Structure

Plusieurs études ont été entamées pour élucider la structure de ces composés. Parmi ces études, on peut citer celle de Ingram et Taylor¹⁰, celle d'Allmann⁶ effectuée sur la sjögrenite et la pyroaurite, puis Allmann et Jespsen¹¹ sur les hydrotalcites. D'autres études moins détaillées ont été rapportées par Brown et Gastuche^{12,13} et Lea et Mackay¹⁴.

Les différentes structures proposées sont basées sur des couches de type brucite¹⁵, alternées avec ce qu'on appellera par la suite l'inter-couche ou plus commodément l'espace interlamellaire.

La meilleure façon de comprendre la structure de ces composés, est de commencer à partir de la structure de la brucite¹⁶, $Mg(OH)_2$ (figure 1.1), où les cations Mg^{2+} sont localisés dans des octaèdres qui partagent leurs sommets afin de former des couches infinies. Ces couches d'octaèdres sont empilées les unes au dessus des autres grâce à des liens hydrogène.

Lorsqu'on substitue le $Mg(II)$ ¹⁶ par des cations métalliques qui possèdent des rayons atomiques très proches de ceux du magnésium (figure 1.2), cela conduit à un gain de charges positives sur les couches " brucite " métalliques. Cet excès de charges est neutralisé par la présence d'anions (dans la nature on retrouve essentiellement les carbonates) et par des molécules d'eau dites "eau de cristallisation".

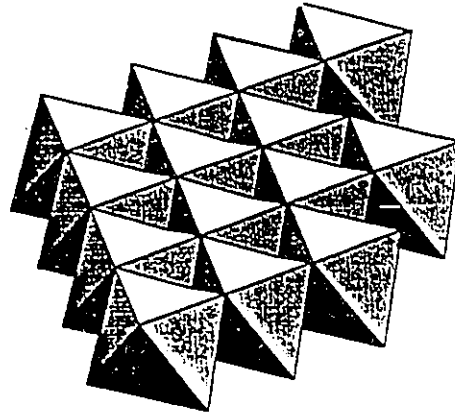


Figure 1.1¹⁶ Structure de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

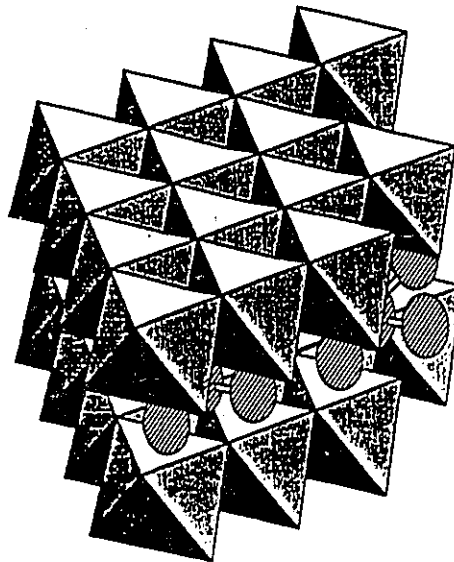


Figure 1.2¹⁶ Structure de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}]$

Les caractéristiques principales de chaque type d'hydrotalcite résident dans la nature des cations métalliques, la nature des anions interlamellaires et par leur disposition, par le nombre de molécules d'eau et enfin par le type d'arrangement des groupements hydroxyles brucitiques qui confèrent au matériau différentes séquences d'empilement, comme on le verra dans ce qui suit.

Les couches brucite adjacentes sont empilées de manière à ce que les groupements hydroxyles des surfaces inférieures d'une couche soient au dessus de ceux des surfaces supérieures des couches du dessous, comme dans la gibbsite.

Entre les couches "brucite" adjacentes se trouvent les espaces interlamellaires. Ces derniers sont occupés par des anions carbonates et des molécules d'eau (figure 1.3)¹⁷. Il est par conséquent évident que les caractéristiques de ces minéraux découlent de la manière dont ces anions et ces molécules d'eau sont disposées dans l'espace interlamellaire. La principale caractéristique de ces espaces interlamellaires reste liée alors à la distribution des atomes d'oxygène des deux entités présentes. Ces atomes d'oxygène sont distribués approximativement autour des axes de symétrie (à 0.56 Å) passant à travers les groupements hydroxyles des couches de type brucite adjacentes.

Les groupements hydroxyles sont liés aux groupements CO_3^{2-} directement ou par le biais de molécules d'eau par des liens hydrogènes: $\text{OH} \cdots \text{CO}_3 \cdots \text{HO}$ ou $\text{HO} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{CO}_3 \cdots \text{HO}$. Ces groupements carbonates sont disposés parallèlement aux couches de type brucite et les molécules d'eau sont faiblement liées, ce qui conduit à leur élimination facile sans vraiment détruire la structure de base (figure 1.4)¹⁸.

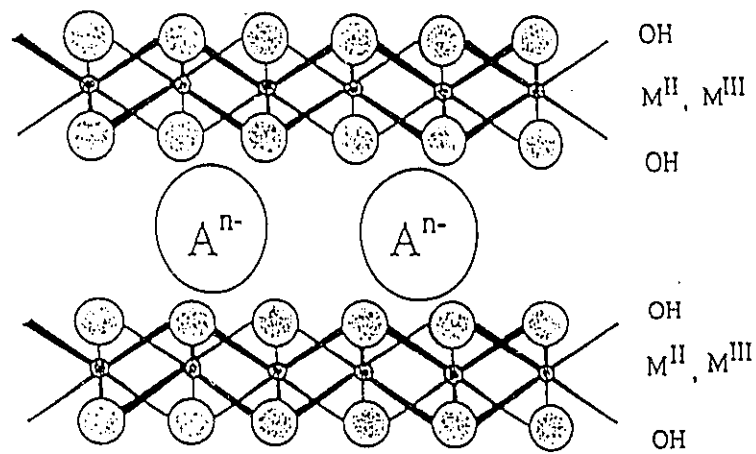


Figure 1.3¹⁷ Structure en couches des hydroxydes doubles lamellaires

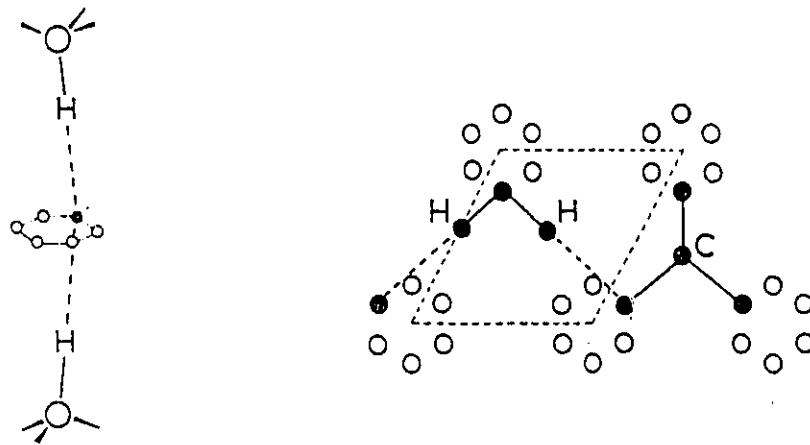


Figure 1.4¹⁸ Position des atomes interstitiels entre les couches "brucite"

Les couches "brucite" ainsi obtenues peuvent se superposer l'une au dessus de l'autre de deux manières différentes. Si l'on considère les axes de rotation d'ordre trois des groupements hydroxyles des couches brucitiques en les désignant par A, B et C dont les coordonnées respectives sont: $(x,y) = (0, 0; 2/3, 1/3; 1/3, 2/3)$, l'empilement résultant par combinaison donne lieu à deux séquences différentes. Celles-ci sont représentées par : BC-CA-AB-BC-.....possédant trois couches par maille élémentaire, et BC-CB-BC-CB-.... ayant deux couches par unité de maille. Sur la base de ces deux configurations possibles on se retrouve devant deux structures cristallographiques différentes pour l'hydroxyde mixte de Mg et Fe. Comme il a été largement expliqué et étudié par plusieurs auteurs auparavant^{7,10,18,19}, il s'agirait d'une structure qui s'empile dans le système rhomboédrique (3R) qu'on a appelé pyroaurite et d'une structure de symétrie hexagonale (2H) qu'on a nommée sjögrenite (voir figure 1.5)⁶. Les deux formes ont des propriétés physiques très similaires et sont par conséquent presque indiscernables sans l'aide des rayons X. En effet l'étude détaillée⁶ de la structure cristalline de la pyroaurite effectuée sur des cristaux naturels récoltés de Långban en Suède, a révélé des informations fort intéressantes. Il a été mentionné une intercroissance des deux phases, la partie intérieure de l'édifice structural est une sjögrenite hexagonale alors que la structure extérieure est une pyroaurite rhomboédrique. Cette observation implique que la croissance du cristal commence par une séquence hexagonale -BC-CB-BC-...et après un temps elle devient rhomboédrique. La conversion rhomboédrique → hexagonale n'a jamais été mentionnée. Cette intercroissance a été expliquée par le fait que la sjögrenite est formée à haute température alors que la pyroaurite requière des températures plus basses. Une fois que cela se produit, la sjögrenite ne se retransforme plus en pyroaurite à cause de la barrière

d'énergie élevée entre les deux configurations et aussi à cause du faible gain d'énergie de la maille.

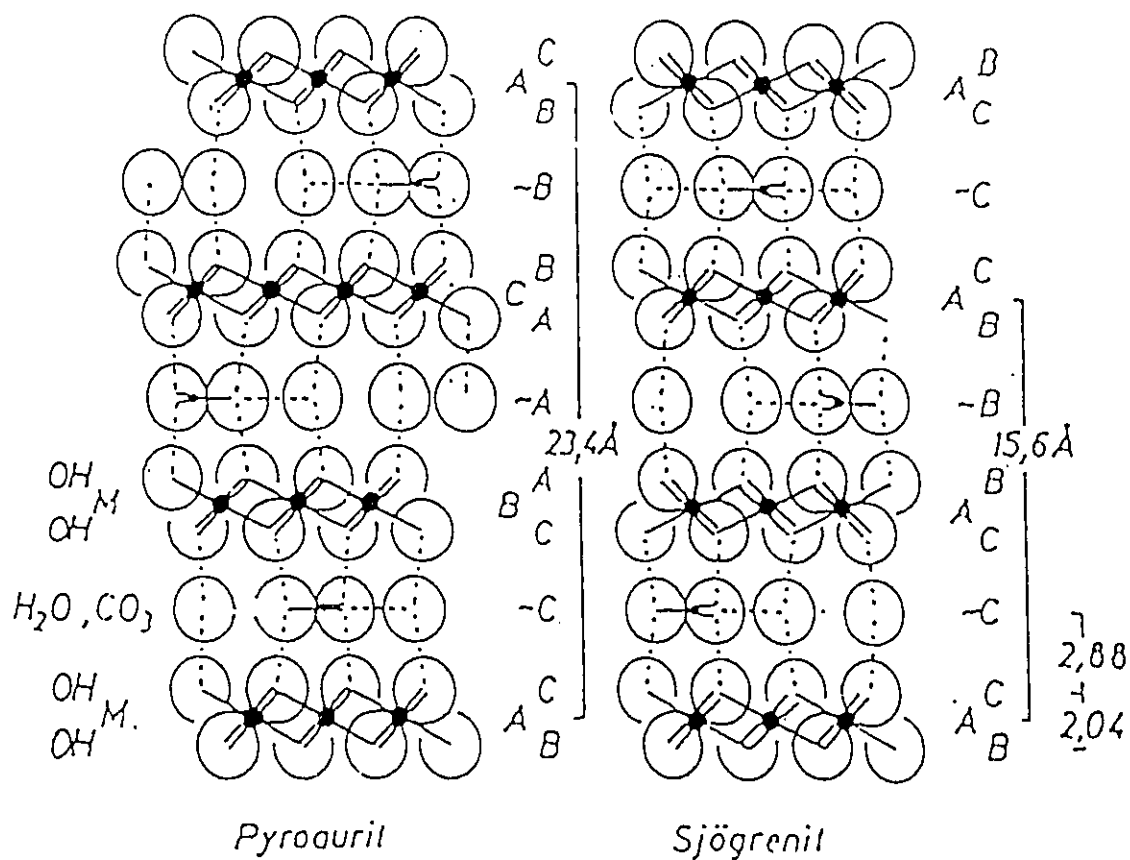
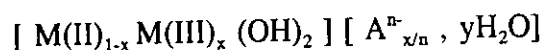


Figure 1.5 ⁶ Différentes séquences d'empilement des groupements hydroxyles pour les deux types de symétrie

1.2.2 Composition chimique

Sur la base de ce qui a été représenté concernant la structure des hydroxydes lamellaires doubles, la formule chimique de ces composés peut être écrite comme suit:



où M(II) et M(III) sont respectivement des cations métalliques divalent et trivalent, A^{n-} est l'anion interlamellaire qui compense l'excès de charges positives présentes dans les couches métalliques.

1.2.2.1 Nature des cations métalliques

Puisque les hydroxydes lamellaires doubles ont une structure qui dérive de celle de la brucite, il est normal que la substitution des métaux divalents initialement présents, par des cations métalliques trivalents soit limitée par la taille du cation de substitution.

Puisque le cation métallique de la structure de base est localisé dans un environnement octaédrique, le métal trivalent devrait avoir la taille lui permettant de s'insérer entre les six groupements hydroxyles. Ainsi donc, le cation de substitution doit posséder un rayon ionique qui ne soit pas trop différent de celui du Mg. Dans le tableau 1.1, sont représentés les différents rayons ioniques de quelques métaux. Comme on peut le constater, le Be(II) est trop petit pour remplir la cavité octaédrique et le Ca(II)²⁰ s'avère trop gros pour s'insérer dans l'octaèdre. Dans les deux cas, des structures très différentes de celle de l'hydrotalcite ont été obtenues. Avec le Cd(II)²¹, la synthèse a donné un composé qui contenait des traces de

structure de type hydrotalcite en plus d'autres structures non identifiées.

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M(II)	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M(III)	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Tableau 1.1 Rayons ioniques (Å) de quelques métaux

En jouant sur la nature des cations métalliques, une grande variété de composés synthétiques de structure apparentée à l'hydrotalcite est connue maintenant. Le tableau 1.2 résume la composition et le nom de certains composés qui ont été très étudiés jusqu'à présent.

M^{2+}	M^{3+}	Nom	Composition chimique
Mg^{2+}	Al^{3+}	Hydrotalcite (3R) Manasseite (2H)	$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$
Mg^{2+}	Fe^{3+}	Pyroaurite (3R) Sjögrenite (2H)	$Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$
Mg^{2+}	Cr_2	Stichtite (3R)	$Mg_6 Cr_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$
Mg^{2+}	Mn^{3+}	Desautessite (3R)	$Mg_6 Mn_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$
Ni^{2+}	Al^{3+}	Takovite (3R)	$Ni_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$
Ni^{2+}	Fe^{3+}	Reevesite (3R)	$Ni_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$

Tableau 1.2 Compositions et noms des principaux composés synthétiques de structure de type hydrotalcite

La substitution du magnésium par d'autres métaux ayant la même taille ionique ne s'est pas limitée aux espèces trivalentes seulement, mais s'est étendue aux cations monovalents aussi. La formule chimique des composés contenant des cations monovalents tel Li^+ et trivalents diffère légèrement de celle des composés renfermant des cations divalents et trivalents. Par ailleurs, les structures respectives des deux classes de composés présentent des différences importantes quant à la distribution des cations au sein des couches de type brucite. Cette divergence conduit à des densités de charges différentes entre les deux structures comme on le verra au chapitre IV, lors d'une comparaison détaillée entre ces deux structures importantes.

Il est à noter à ce niveau, que le taux de substitution est très important lors de la synthèse des hydroxydes lamellaires doubles. Il y a eu des études qui se sont penchées de près sur ce facteur. Brindley et Kikkawa²² ont étudié l'évolution des pics qui apparaissent dans les spectres de diffraction X de poudre en fonction du taux de substitution. La figure 1.6 résume le résultat de leur expérience et montre que l'existence du composé de type hydrotalcite est restreinte dans un domaine pour lequel $0.2 < \text{M(III)} / (\text{M(III)} + \text{M(II)}) < 0.4$. En dehors de ce champ de valeurs, ce sont les hydroxydes purs des métaux di et trivalents qui sont obtenus. Plusieurs chercheurs²³⁻²⁵ ont trouvé que pour obtenir des composés purs de structure de type hydrotalcite, il est conseillé de travailler dans le domaine restreint:

$$0.2 \leq \text{M(III)} / (\text{M(III)} + \text{M(II)}) \leq 0.33$$

En parallèle, on a pu constater^{23,24,26,27} que le paramètre de la maille "a" diminue en fonction du taux de substitution à l'intérieur du domaine dans lequel les composés de type hydrotalcite se formeraient (figure 1.7). Ce comportement est expliqué par le fait que lorsqu'on substitue un métal par un autre de rayon ionique plus petit, on a une rétraction de l'octaèdre et par conséquent une diminution du paramètre qui lui est associé, soit "a".

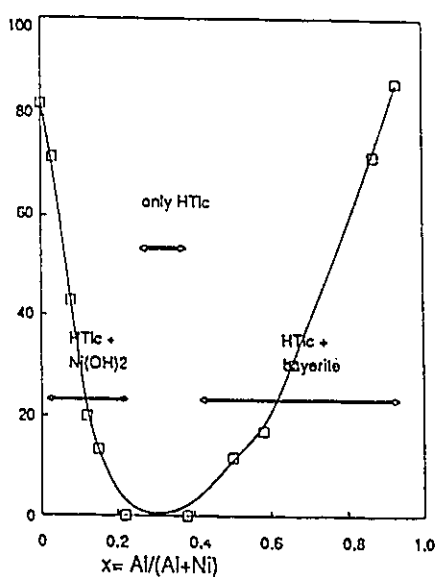


Figure 1.6²² Changement de la structure avec le taux de substitution

M(III)/M(III)+M(II) pour le système Ni-Al-CO₃

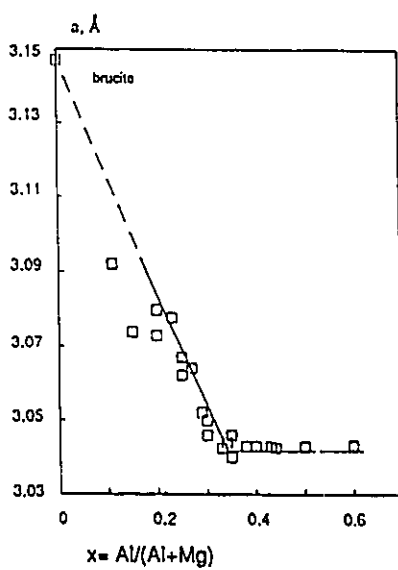


Figure 1.7 Evolution du paramètre "a" avec le taux de substitution

M(III)/M(III)+M(II) pour le système Mg-Al-CO₃

1.2.2.2 Nature de l'anion A^{n-}

L'excès de charges positives dans les couches de type brucite, produit par la substitution des métaux divalents doit être équilibré pour maintenir la neutralité du système. Pour établir un tel équilibre, la structure incorpore des anions. Il n'existe aucune condition quant à la nature de ces derniers. Le seul problème qui pourrait surgir lors de la synthèse de produits ne contenant pas de carbonates est la contamination par les carbonates de l'air et de l'eau.

Les anions interlamellaires peuvent avoir des tailles très différentes et des charges multiples²⁸⁻³¹. Plusieurs composés ont été d'ailleurs synthétisés par des techniques variées conduisant à l'incorporation des anions désirés. Mis à part des carbonates, un nombre important de chercheurs se sont intéressés à introduire dans l'espace interlamellaire des anions inorganiques tels: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ³²⁻³⁵, $(SO_4)^{2-}$ ³⁶, des phosphates^{37,38}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ³⁹⁻⁴² afin d'étudier la vitesse des échanges anioniques et l'effet de la charge portée par les anions sur la texture interlamellaire. Les anions de structure Keggin tels: $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ^{43,44}, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $V_{10}O_{26}^{6-}$ ^{31,45-50}, $SiW_9V_3O_{40}^{7-}$ ^{51,52} ont suscité l'intérêt de chercheurs dont le but est d'obtenir des matériaux lamellaires à piliers afin de les utiliser à des fins catalytiques. Parmi les acides organiques qui ont été introduits dans ces composés on cite: les acides carboxyliques^{21,53-59} et les acides sulphoniques⁶⁰⁻⁶². Pour effectuer des réactions d'oxydoréduction avec ces composés, des complexes de type MCl_4^{2-} ^{63,64} avec $M=Co$, Nietc, ont été incorporés dans l'espace interbrucitaire. Il s'est avéré lors de ces études que la taille, la charge et l'orientation de ces anions déterminaient l'épaisseur de l'espace interlamellaire.

1.2.3 Méthodes de synthèse

1.2.3.1 Synthèse des produits carbonatés

La technique de préparation des hydroxydes lamellaires doubles la plus utilisée est sans conteste la méthode de précipitation. Bien que facile, la coprécipitation n'est pas sans inconvénients. Il faut d'abord choisir le rapport molaire entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final. La valeur de ce rapport doit satisfaire l'exigence:

$$0.2 \leq M(\text{III}) / M(\text{II}) + M(\text{III}) \leq 0.4$$

Ensuite, il faut fixer la quantité d'anions à introduire dans l'espace interlamellaire, en se basant sur la relation:

$$1/n \leq A^n / M(\text{III}) \leq 1$$

Lorsque ces deux choix sont effectués, on doit déterminer le domaine de pH dans lequel on va provoquer la précipitation. Ce critère est très important dans la synthèse de ces composés. En effet, on doit opérer à un pH supérieur ou égal au pH de précipitation du métal le plus soluble. D'autre part, il est parfois nécessaire de procéder par précipitation séquentielle lorsqu'il s'agit de métaux précipitant à des pH différents comme c'est le cas du système Cu-Zn-Al^{25,65}. On peut constater d'après le tableau 1.2.1 que la plupart des métaux formant les hydroxydes de base des composés lamellaires de type hydrotalcite précipitent à des pH variant généralement entre 8 et 10 et qu'à pH plus élevé une redissolution d'un métal

pourrait avoir lieu comme c'est le cas de Al, Cr et Zn.

Cation	pH à $[10^{-2}]$ M	pH à $[10^{-4}]$ M	pH de redissolution
Al^{3+}	3.9	8	9-12
Cr^{3+}	5	9.5	12.5
Cu^{2+}	5	6.5	
Zn^{2+}	6.5	8	14
Ni^{2+}	7	8.5	
Fe^{2+}	7.5	9	
Co^{2+}	7.5	9	
Mn^{2+}	8.5	10	

Tableau 1.3 pH de précipitation de quelques hydroxydes

La précipitation peut se faire de deux manières différentes:

- Une précipitation à faible saturation: dans ce cas, le domaine de pH est choisi entre 7 et 10, la température entre 60 et 80°C et les réactifs sont de faibles concentrations. Elle est effectuée pendant une période de temps variant entre 2 et 4 heures. La température de séchage final est d'environ 100°C pendant 24 heures.

- Une précipitation à concentration élevée des réactifs: dans ce cas-ci, les réactifs sont ajoutés à la solution basique à très grande vitesse (3 à 10 minutes). La température est maintenue à 60°C pendant une période de temps de 30 minutes. Le séchage du précipité se fait généralement à 100-125°C pendant 24 heures.

La première méthode donne lieu à des précipités qui sont plus cristallins que ceux qui sont obtenus avec la deuxième. La cristallinité des produits étant fonction de la vitesse de nucléation, la précipitation rapide conduirait alors à des composés moins cristallins car la vitesse de nucléation dans ce cas est plus rapide que celle de la croissance du cristal. Beaucoup de chercheurs ont d'ailleurs obtenu des composés totalement amorphes en adoptant la deuxième technique.

Après la phase de la précipitation, vient celle du traitement hydrothermique. Cette partie de la synthèse vient compléter la précédente dans ce sens qu'elle permet d'améliorer la taille des cristaux obtenus lors de la précipitation et de transformer les phases amorphes en des formes plus cristallines. Il existe deux manières d'effectuer le traitement hydrothermique. L'une requière des températures assez élevées, plus de 100°C, et se fait

dans une autoclave sous pression d'eau (13 à 130 Mpa). Il a été montré que la taille des cristaux est améliorée avec le temps et la température comme le résume le tableau 1.4²⁴.

Les chercheurs qui ont utilisé cette méthode sont tous partis au départ avec les métaux sous forme de leurs hydroxydes correspondants, au lieu d'utiliser les sels métalliques, qui est la manière conventionnelle pour ce type de composés.

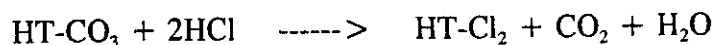
L'autre méthode du traitement hydrothermique est réalisée en opérant à des températures allant de 65 à 80°C pendant une nuit jusqu'à une semaine à pression atmosphérique. Le résultat d'un tel traitement a révélé aussi une amélioration de la cristallinité des produits.

Température (°K)	313	423	423	423	423
Temps (heures)	0	5	10	24	48
Taille des cristaux (Å)	112	526	654	800	909
Température (°K)	313	423	443	453	473
Temps (heures)	0	24	24	24	24
Taille des cristaux (Å)	134	870	1282	1616	1663

Tableau 1.4 Effet du traitement hydrothermique sur la taille cristalline pour $Mg_6- Al_2- CO_3$

1.2.3.2 Synthèse avec des anions autres que les carbonates

La synthèse de composés sans carbonates suit de façon générale les mêmes procédures que celles qui ont été décrites plus haut. Le problème qui se pose est la contamination des produits par les carbonates présents dans l'air et dans l'eau. Une manière de pallier à cet inconvénient est de travailler sous atmosphère azotée et d'utiliser de l'eau décarbonatée³¹. Cependant cette technique ne réussit pas toujours^{31,53} et d'autres méthodes ont du être développées afin de remédier à ce problème. La plus connue et la plus utilisée est la méthode d'échange anionique. Bish *et al*^{66,67} sont arrivés à échanger les carbonates par des chlorures en traitant le produit carbonaté avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, ce qui dégage du gaz carbonique selon l'équation:



Cette méthode est cependant à risque car elle peut provoquer la destruction de la structure lamellaire de ces composés. Une autre technique plus récente^{43,54} utilise une importante propriété des hydroxydes lamellaires doubles, l'effet de mémoire, qui consiste à calciner les produits carbonatés et à entamer une réhydratation au cours de laquelle différents types d'anions peuvent être ainsi introduits.

1.3 Propriétés et applications des hydroxydes lamellaires doubles

1.3.1 Produits de calcination

La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe l'hydrotalcite Mg-Al-CO_3 ^{36,65,68}, on observe deux pertes de poids (voir figure 1.8). La première prend fin à environ 200°C et est causée par la perte de l'eau interlamellaire. La deuxième se manifeste entre 275 et 450°C et est due à la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates. C'est à ce niveau qu'on parle d'effet mémoire, puisque la réhydratation du composé redonne le produit de départ. Durant ce traitement thermique, la diffraction des rayons X de poudre (figure 1.9) montre que le composé garde son caractère lamellaire jusqu'à 200°C. Entre 200 et 450°C, les pics caractéristiques de l'hydrotalcite disparaissent pour laisser la place à des bandes larges causées par la formation de l'oxyde de magnésium MgO. Si on chauffe le composé à des températures encore plus élevées, on a l'apparition de pics associés aux phases MgO et spinelle MgAl_2O_4 ^{36,69}.

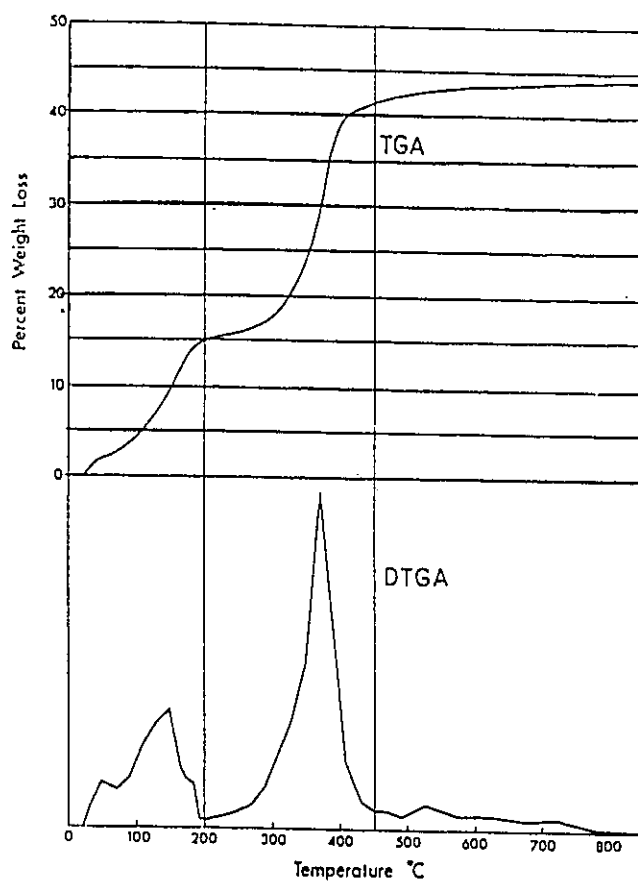


Figure 1.8 Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle de l'hydrotalcite

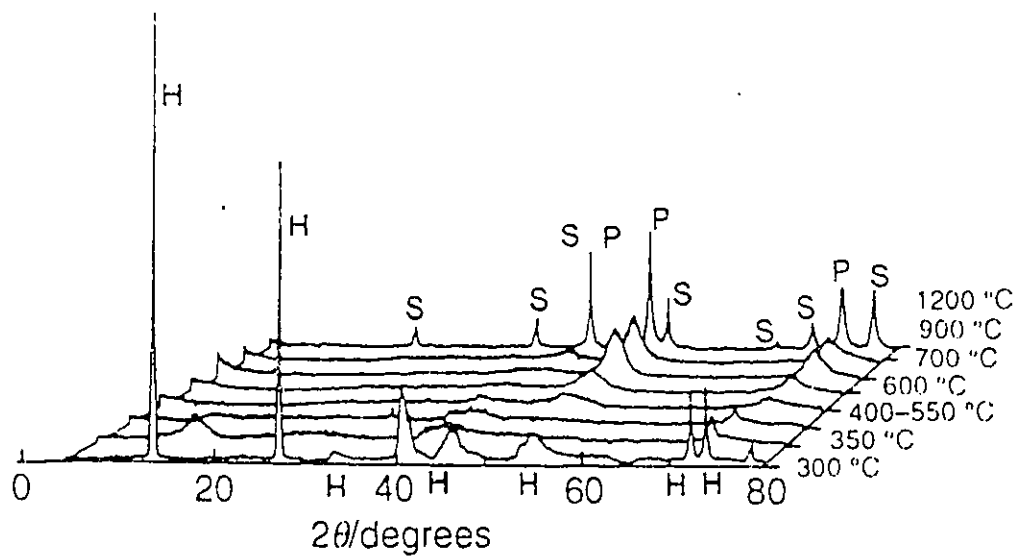


Figure 1.9 Evolution du spectre de diffraction X de poudre de l'hydrotalcite en fonction de la température. H: Hydrotalcite; P: Péridase (MgO); S: Spinelle (Mg Al₂O₄)

Les produits de calcination sont composés d'un mélange d'oxydes et d'oxydes mixtes. Ce mélange a le privilège de posséder des propriétés très importantes que les composés du mélange n'ont pas eux-mêmes. Ces propriétés se résument comme suit:

- le caractère basique, largement étudié sur le système Mg-Al-CO_3 ^{53,70-72}. Il a été montré qu'il était dû à la présence de trois sortes de sites basiques: des sites fortement basiques O^{2-} présents à la surface, des sites de force moyenne O^- situés à côté des groupements hydroxyles et enfin des sites de faible basicité représentés par les OH.

- la formation de spinelles non-stoechiométriques⁷³⁻⁷⁵. Cette propriété est reliée à la présence d'un excès d'ions divalents par rapport à la spinelle idéale.

- la paracristallinité est décrite⁷⁶ comme un état entre l'état cristallin et l'état amorphe. Elle résulte en la présence de défauts qui vont inhiber la recristallisation. D'autre part ces défauts sont le résultat de l'emprisonnement de certains métaux par d'autres, ce qui donne lieu à des centres ayant une activité inhabituelle. Par ailleurs, il a été observé qu'il existait une réactivité élevée pour les centres qui sont situés sur les sites paracristallins.

1.3.2 Propriétés catalytiques

Un grand nombre de catalyseurs très importants ont des structures qui passent par des intermédiaires similaires à la structure de l'hydrotalcite, au cours de leurs synthèses. L'importance de leur structure, a fait que ces composés d'hydroxydes lamellaires doubles connaissent un intérêt très important en industrie. L'intérêt grandissant envers ces produits est essentiellement dû à la facilité de leurs synthèses, à la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique.

Plusieurs applications catalytiques de ces produits ont été rapportées dans la littérature:

- Ils ont été utilisés comme catalyseurs basiques^{77,78} grâce à la présence d'un grand nombre de sites basiques à leurs surfaces. Cette propriété a été très utile dans l'industrie des époxydes⁷⁹ car elle a permis la polymérisation d'un nombre d'oxydes d'éthylène et de propylène, ce qui a produit des polymères utilisés en industrie textile tel que l'oxyde de polyéthylène et d'autres polymères importants en industrie pharmaceutique comme les glycols de polypropylène. Les réactions de condensation aldolique des aldéhydes et des cétones⁸⁰⁻⁸² ont produit des dimères grâce à la présence des sites basiques.

- Ils ont été utilisés comme des précurseurs catalytiques lors de la synthèse catalytique d'un nombre important d'alcools⁸³⁻⁸⁵.

- Des réactions d'oxydoréduction⁸⁶ ont été entamées aussi en utilisant les hydroxydes lamellaires doubles à cause de la présence d'un grand pourcentage (≈75 %) de

métaux de transition⁸⁷ ou bien en modifiant l'espace interlamellaire par introduction d'anions contenant des métaux susceptibles de subir des réactions d'oxydoréduction⁸⁸ tels que les métaux de terre rare.

- La polymérisation des oléfines par les catalyseurs Ziegler a été effectuée aussi en utilisant les composés de type hydrotalcite⁸⁶ comme support de ces catalyseurs. Plusieurs expériences ont prouvé que de tels supports catalytiques montrent une activité plus importante par comparaison avec d'autres supports traditionnels.

- Des réactions d'échange d'halogènes ont été effectuées avec succès en utilisant les composés de type hydrotalcite^{33,34}.

- La décomposition de l'oxyde nitreux en azote et oxygène a montré des résultats très prometteurs en utilisant les hydroxydes lamellaires doubles Ni-Al-CO₃ comme catalyseurs⁸⁹.

1.3.3 Autres applications

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer leurs cycles voltamétriques^{44,90,91}

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinale de l'aluminium⁹². Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires et l'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer⁹³.

Comme on peut le constater, les hydroxydes lamellaires doubles semblent bien être une des révélations chimiques de ces dernières années puisque plusieurs secteurs de l'industrie s'intéressent à leur utilisation afin d'améliorer leur productivité. Cet intérêt croissant réside dans le fait que ces matériaux sont faciles à synthétiser, sont stables et surtout très peu coûteux.

Chapitre II

Description des techniques expérimentales

2.1 La diffraction des rayons X

Les premières investigations effectuées sur la matière au niveau du micron ont essentiellement utilisé les techniques de microscopie optique, mais dans les années 1900 Abbé a montré que cette approche est intrinséquement limitée par les longueurs d'onde et que pour aboutir à une amélioration significative de la résolution il est impératif d'utiliser des radiations ayant des longueurs d'onde plus petites. En particulier, une longueur d'onde d'environ $1\text{\AA}$ (10^{-10} m) est requise pour explorer la structure à l'échelle atomique, et la découverte des rayons X en 1895 a justement fourni la radiation avec les exigences recherchées.

2.1.1 Production des rayons X

Les rayons X sont normalement produits par bombardement d'une cible métallique appelée anticathode, souvent Cu ou Co, par un faisceau d'électrons émis d'un filament (ou

cathode) par effet thermoionique. Les électrons ainsi produits sont accélérés par la différence de potentiel qui règne dans le dispositif expérimental fermé et placé sous vide ($\approx 10^{-6}$ mmHg), et viennent percuter la cible métallique. Un spectre typique des longueurs d'onde des rayons X est montré sur la figure 2.1.

Le faisceau d'électrons incident va ioniser les électrons du niveau K ($1s$) des atomes cibles, et les rayons X seront émis aussitôt que les sites vacants seront remplis par les électrons des niveaux L ($2p$) ou M ($3p$). Ceci donne lieu à des raies très fines et très intenses de $K\alpha$ et $K\beta$:

$$L \rightarrow K : K\alpha_1, K\alpha_2$$

$$M \rightarrow K : K\beta_1, K\beta_2$$

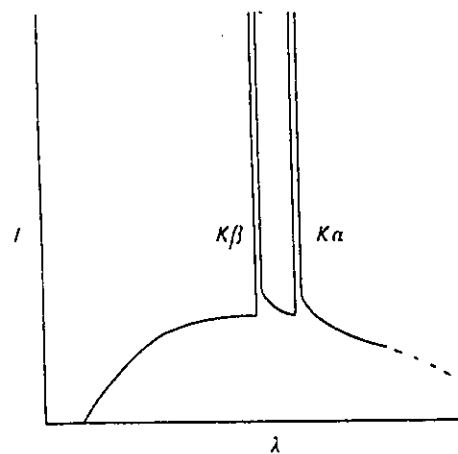


Figure 2.1 Spectre d'émission des rayons X montrant les bandes caractéristiques K_α et K_β

L'énergie des émissions caractéristiques augmente et par conséquent la longueur d'onde diminue lorsque le numéro atomique Z de la cible métallique augmente:

Raie	Longueur d'ondes $\lambda(\text{\AA})$	Energie (keV)
Cu $K\alpha$	1.514178	8.04
Mo $K\alpha$	0.71069	17.44

On peut sélectionner un rayonnement monochromatique, par exemple une longueur d'onde $K\alpha$ par réflexion d'un rayon X à partir d'un cristal monochromateur selon la loi de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$ que l'on verra plus loin. On peut utiliser aussi un filtre. L'absorption des rayons X est gouvernée par l'équation $I = I_0 e^{-\mu \tau}$, où μ est le coefficient d'absorption linéaire et τ est l'épaisseur du solide traversée par les rayons X. La variation de μ en fonction de λ prend la forme $\mu = k\lambda^3$, qui montre une courbe présentant des discontinuités. L'existence des discontinuités d'absorption donne un moyen simple de se débarrasser de la raie $K\beta$ par exemple. Il suffirait dans ce cas d'exposer au rayonnement $K\alpha + K\beta$ d'un élément de nombre atomique Z , un filtre d'éléments $(Z-1)$ ou $(Z-2)$ et dont la discontinuité se situe entre $\lambda_{K\alpha}$ et $\lambda_{K\beta}$ (voir figures 2.2a et 2.2b). En général, on utilise un filtre de Ni pour la radiation du Cu et un filtre de Zr pour celle du Mo.

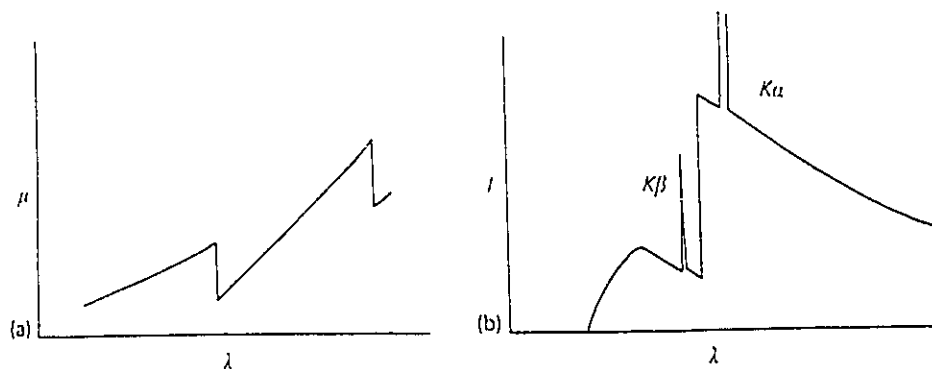


Figure 2.2 (a) Variation linéaire du coefficient d'adsorption μ avec la longueur d'onde λ
 (b) L'effet du filtre sur le spectre d'émission des rayons X

2.1.2 Le cristal

- Maille unitaire et plans réticulaires:

La maille unitaire est l'unité élémentaire la plus simple d'une structure cristalline et est définie par les trois vecteurs de translation a , b et c et par les trois angles α , β et γ . La maille cubique de NaCl et celle de CsCl sont caractérisées par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma$. L'origine de la maille est appelée noeud.

Les plans réticulaires peuvent être mieux visualisés si on considère un cas bidimensionnel. Les plans doivent être parallèles et équidistants. Ces plans coupent les axes unitaires en des portions fractionnelles: $1/1$, $1/2$, $1/3$, ..., $1/n$ (figure 2.3). Les inverses de ces valeurs sont appelés indices de Miller et dans un espace tridimensionnel chaque plan

réticulaire est identifié par les trois indices, h , k et l . La distance séparant deux plans adjacents (h, k, l) est désignée par d_{hkl} . La figure 2.4 montre un exemple.

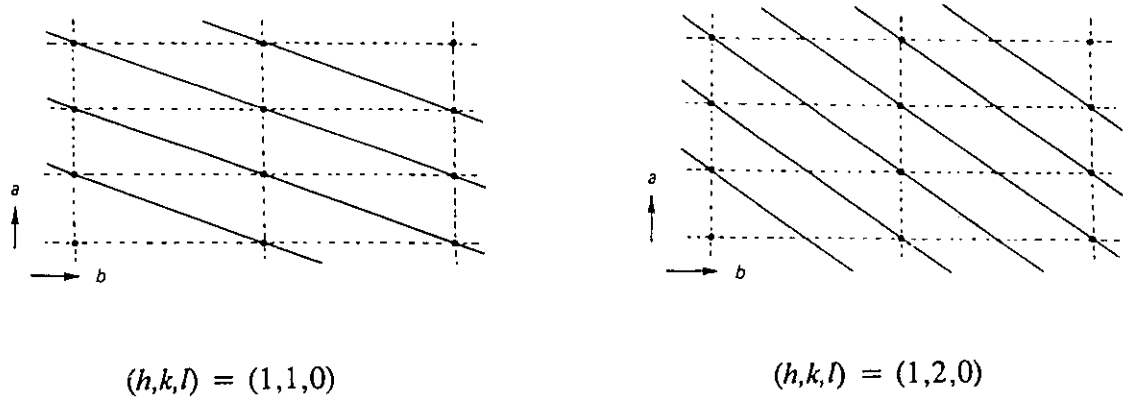


Figure 2.3 Indices de Miller pour des mailles bidimensionnelles

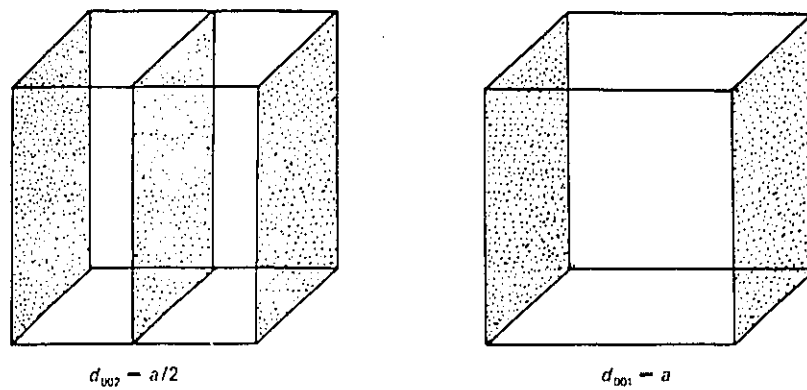


Figure 2.4 Indices de Miller pour des mailles tridimensionnelles

-Loi de diffraction de Bragg:

La diffraction à partir d'un cristal peut être décrite en termes de réflexion à partir d'un ensemble de plans élémentaires. Si on considère la figure 2.5 :

la déviation du rayon = 2θ

la différence de marche = $2x = 2d_{hkl} \sin\theta$

Pour des interférences constructives, on a: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$

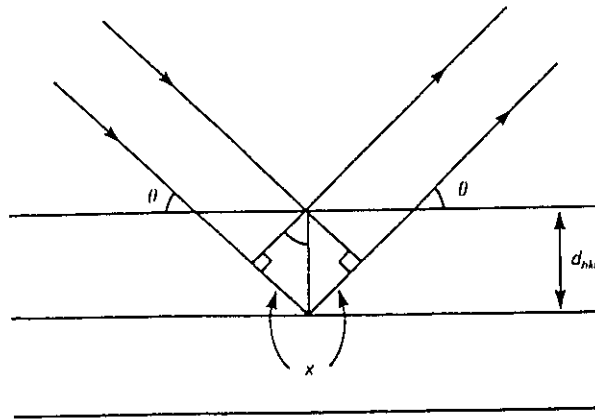


Figure 2.5 Diffraction de Bragg à partir de plans d'un cristal séparés par d_{hkl}

Pour des ordres élevés ($n = 2, 3, \dots$ etc) la diffraction à partir des plans d_{hkl} est indiscernable avec celle des plans de premier ordre ($n = 1$). Si on prend par exemple $n = 2$, l'espace interlamellaire est réduit de moitié alors que le nombre de plans pour cet ensemble est doublé. En effet, $2\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ est équivalente à $\lambda = 2(d_{hkl} / 2) \sin\theta$. Par

conséquent, l'équation $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, relation connue comme étant la loi de diffraction de Bragg, représente la condition pour que la diffraction ait lieu.

L'équation de Bragg précitée est très simplifiée mais peut être appliquée à des cristaux de n'importe quelle symétrie. Prenons le cas d'un matériau à symétrie cubique, par exemple, on aboutit à une relation entre d_{hkl} , a , h , k et l :

$$1/d_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2 / a^2)^{1/2}$$

en substituant dans l'équation de Bragg, on obtient:

$$\sin^2\theta = \lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)/4a^2$$

2.1.3 Méthodes de diffraction de poudre

Un échantillon en poudre doit se présenter sous forme de cristaux orientés au hasard. Chaque série de plans hkl va diffracter à un angle approprié 2θ , selon la loi de Bragg. Puisque toutes les orientations des cristaux sont possibles, les faisceaux diffractés vont engendrer pour chaque série de plans un cône de révolution d'axe d'incidence les rayons X (figure 2.6).

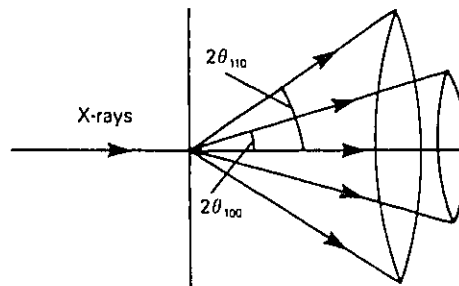


Figure 2.6 Cône de révolution engendré par les faisceaux diffractés

On peut intercepter les cônes de diffraction à différentes valeurs de 2θ de deux manières différentes:

-En utilisant un film sensible aux rayons X, comme c'est le cas dans la méthode de Debye-Scherrer (figure 2.7). L'échantillon est disposé au centre et est tourné autour d'un axe. L'interception des cônes de diffraction avec le film donne lieu à des ellipses. L'analyse de ce film par calcul des distances entre les traces des ellipses du spectre direct et du spectre en retour permet d'établir une relation entre l'angle de diffraction et de ces distances. Enfin, la loi de Bragg nous donne d_{hkl} connaissant θ .

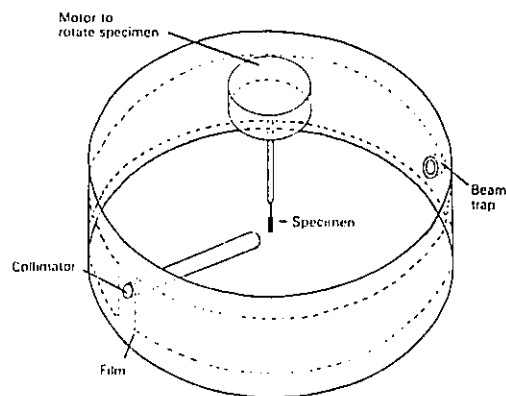


Figure 2.7 Méthode de Debye Scherrer

-Au lieu d'utiliser un détecteur de rayons X classique, on utilise un compteur de rayons X. L'échantillon en poudre est disposé sur une surface plane dans une direction perpendiculaire aux faisceaux de rayons X incidents. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du compteur de telle manière que lorsque l'échantillon tourne de θ , le compteur tourne de 2θ (figure 2.8). Le détecteur mesure ainsi l'intensité diffractée des rayons X en fonction de θ . Chaque raie ou pic correspond alors à une famille de plans hkl .

C'est cette dernière méthode qui sera adoptée pour la caractérisation de nos échantillons à l'aide des rayons X. La méthode de préparation des échantillons en poudre sera décrite ultérieurement.

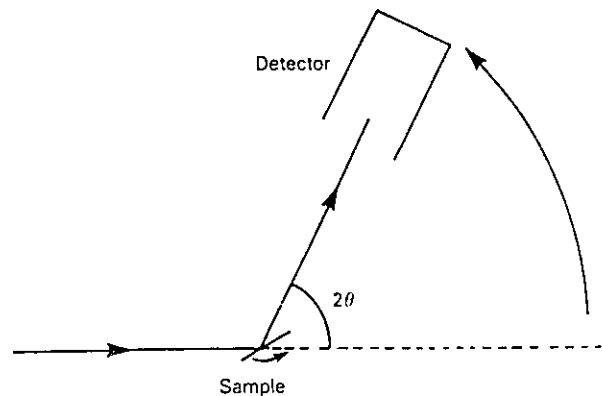


Figure 2.8 Diagramme schématique simple d'un diffractomètre de rayons X de poudre

2.1.4 Appareillages utilisés

Les spectres de diffraction X de poudre des composés qui seront présentés dans le chapitre III, ont été enregistrés sur une machine utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1.5416 \text{ \AA}$). L'instrument utilisé à cet effet est un modèle Philips PW 1050/81 équipé d'un monochromateur de graphite. Le voltage et le courant utilisés au cours de l'enregistrement des spectres ont été de 40 kV et 40 mA respectivement.

L'instrument qui a été utilisé pour tout le reste des spectres est un modèle Philips PW 3710 opérant à un voltage de 45 kV et un courant de 40 mA.

La préparation des échantillons a été faite en dispersant environ 35mg de l'échantillon en poudre dans 1 ou 2 ml de solvant (eau ou éthanol). Pour homogénéiser les mélanges ainsi obtenus, on procède à une sonification pendant environ 30 secondes. A la suite de cela, on étend le gel résultant de cette opération par l'intermédiaire de pipettes Pasteur sur des plaques en verre qu'on laisse sécher jusqu'à évaporation complète du solvant. Cette technique nous permet d'obtenir des échantillons orientés.

Pour des analyses de routine, on colle une petite quantité de poudre avec la vaseline comme adhésif, ce qui donne des échantillons non orientés.

Au lieu d'utiliser des lames de verre comme support, on a utilisé la plupart du temps des supports faits à base de silicone et reconnus pour donner des spectres sans bruit de fond.

La première machine est opérée par Ron Conlon, technicien au département de géologie de l'Université Carleton. La deuxième machine a été utilisée sous la supervision du Dr Corinne Bensimon du département de chimie de l'Université d'Ottawa.

2.2 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui mesure la quantité et la vitesse de changement en poids d'un composé en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée. Les mesures d'ATG sont utilisées premièrement pour déterminer la composition des matériaux et pour prédire leur stabilité thermique à températures élevées. La technique peut caractériser les composés qui montrent une perte ou un gain de poids dus à la décomposition, à l'oxydation ou à la déshydratation. L'ATG est spécialement très utile pour étudier les polymères, mais aussi applicable pour d'autres produits organiques et pharmaceutiques. Elle est aussi largement utilisée pour caractériser un grand nombre de matériaux inorganiques.

Lorsqu'on mesure la perte de poids d'une substance en fonction de la température ou du temps, le résultat apparaît sous forme d'un graphique continu comme le montre la figure 2.9.

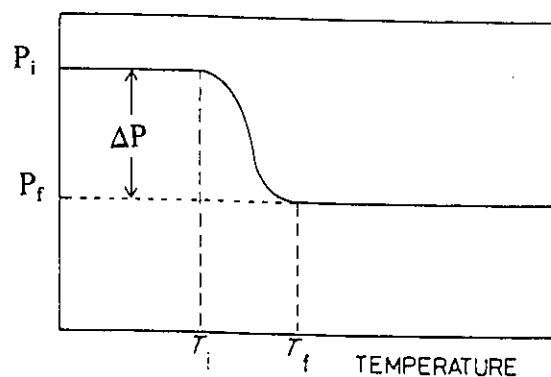


Figure 2.9 Courbe schématique d'une analyse thermogravimétrique
d'une réaction en une seule étape

L'échantillon pesant généralement quelques milligrammes est chauffé à vitesse constante, typiquement de 1 à 20°C min⁻¹. Le graphique commence par montrer un palier indiquant que le poids initial P_i est demeuré constant. Lorsque le composé commence à se décomposer à une température T_i , on observe une perte en poids qui atteint P_f à la température finale de décomposition T_f . Un deuxième plateau est observé au delà de cette dernière température correspondant au poids résiduel P_r .

Les poids P_i et P_r et par conséquent ΔP sont des propriétés fondamentales d'un composé et peuvent être utilisés pour des calculs quantitatifs des changements de la composition du matériau étudié.

L'effet de l'atmosphère sous laquelle un graphique ATG est mesuré est très important. Certains composés montrent une grande stabilité lorsqu'ils sont chauffés à l'air par exemple et se décomposent plus rapidement une fois chauffés sous vide. D'autre part lors de la décomposition des matières organiques, il est impératif de travailler sous atmosphère oxydante afin d'assurer une combustion complète de ces matières.

La figure 2.9 n'est qu'un exemple simple d'un graphique ATG. Habituellement, ces graphiques présentent des processus de décomposition à stages multiples. Ceux-ci, en conjonction avec d'autres méthodes analytiques, permettent d'évaluer la composition du produit traité.

Appareil utilisé:

Les diagrammes d'analyse thermique ont été enregistrés à l'air avec une vitesse de chauffage de 20°C/min, sur un instrument Polymer Labs STA 1500H. Environ 15mg d'échantillon ont été nécessaires pour chaque mesure et la référence utilisée est de l'alumine.

2.3 La spectroscopie infra-rouge

L'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations préliminaires sur la structure d'une molécule organique est l'enregistrement d'un spectre infra-rouge du composé en question. Un spectre infra-rouge représente le pourcentage de radiations infra-rouge qui ont traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'ondes ou du nombre d'ondes.

La spectroscopie infra-rouge donne des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibrations des molécules. On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation harmonique simple autour de la position d'équilibre. On peut imaginer ce genre de mouvement en représentant un modèle moléculaire constitué par des boules représentant les atomes reliés par des ressorts qui constitueront alors les liaisons interatomiques. Dans ce cas les vibrations seront des mouvements d'élongation et de torsion des ressorts impliquant par conséquent le mouvement des boules ou atomes.

La mécanique classique a montré qu'un tel type de mouvement est régi par l'équation:

$$\nu = 1/\pi (k/2m)^{1/2}$$

où ν (s^{-1}) est la fréquence de vibration des deux boules de masse m (kg) reliées entre elles par des ressorts dont la constante de force est k (Nm^{-1}). L'équation précédente convient à toutes les sortes de molécules avec différents nombres d'atomes et de liaisons et avec des constantes de force variables.

Un échantillon exposé à une radiation dans la région du spectre électromagnétique appelée l'infra-rouge est susceptible d'absorber cette radiation. On obtient alors un spectre sous forme de bandes d'absorption. On parlera de pics lorsque ces bandes sont fines et étroites.

Le mécanisme d'absorption est observé quand une radiation incidente transfère de l'énergie à une molécule. On assiste à une transition d'un quantum entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle. La différence d'énergie entre les deux niveaux est reliée à la fréquence de la radiation électromagnétique par l'équation:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$$

avec h représentant la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js) et $h\nu$ un photon.

Les modes de vibrations associés à certains groupements fonctionnels: OH, NH, C=O, ...etc donnent lieu à des bandes d'absorption qui s'étendent dans des régions bien définies. La position exacte de la fréquence d'absorption dans une région donne des informations supplémentaires quant à l'environnement du groupement fonctionnel.

Un spectre infra-rouge se présente sous forme d'un graphique représentant la longueur d'onde ou la fréquence d'absorption en abscisse et la quantité absorbée en ordonnée. L'unité de la fréquence ν est s^{-1} (vibrations par seconde) mais on peut utiliser une autre unité plus commode en divisant la fréquence par la vitesse de la lumière c :

$$\nu = \nu/c = 1/\lambda$$

ce qui nous donne une unité en cm^{-1} .

L'intensité d'absorption peut être exprimée en termes de transmittance T ou d'absorbance A . La transmittance est définie comme étant le rapport entre l'intensité transmise par un échantillon sur l'intensité de radiation incidente:

$$T = I/I_0$$

$$\%T = \% I/I_0$$

$$A = \log_{10} I_0/I = \log_{10} 1/T = \log_{10} 100/\%T$$

L'infra-rouge à transformée de Fourier est la méthode la plus utilisée lorsqu'on veut des analyses rapides. Ses spectres ne présentent pas de différences fondamentales par rapport à ceux obtenus par les méthodes de dispersion. Néanmoins, elle offre des spectres avec un rapport signal/bruit plus élevé que celui des méthodes classiques. Elle permet aussi d'obtenir une haute précision quant à la fréquence pour des spectres pris sur un grand domaine de fréquences.

Un spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre dit de Michelson. Un diagramme schématique des éléments essentiels du système est représenté sur la figure 2.10.

La lumière issue d'une source infra-rouge est envoyée à un diviseur de rayons. La moitié de la radiation incidente est envoyée à un miroir stationnaire M_1 , l'autre moitié à un miroir mobile M_2 qui se déplace dans un mouvement régulier. Les deux rayons réfléchis issus des deux miroirs vont se recombiner en subissant une interférence. Le rayonnement ainsi reconstruit est envoyé directement sur l'échantillon. Le mouvement du miroir M_2 résulte au

niveau du détecteur en un signal dont la longueur d'onde λ varie de manière sinusoïdale avec la fréquence du déplacement. A ce niveau, la transformée de Fourier transforme ces signaux en des spectres intensité = fonction (λ ou ν). Ces spectres ont deux caractéristiques principales: ils possèdent un rapport signal/bruit élevé et sont très précis quant à la détermination des fréquences des bandes d'absorption.

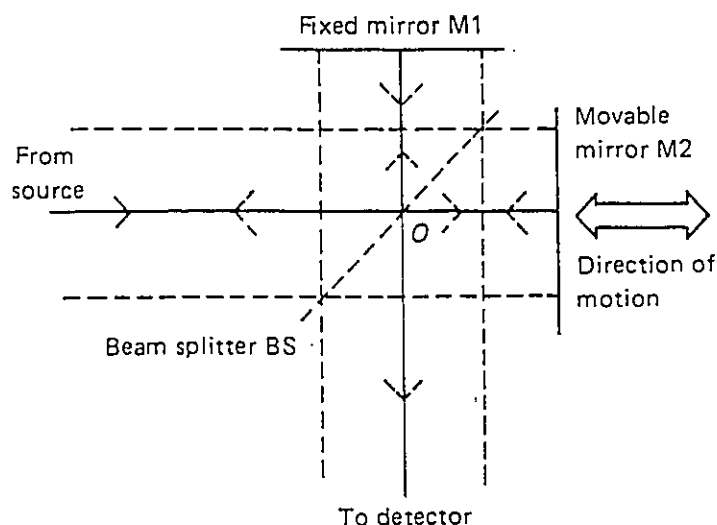


Figure 2.10 Diagramme simplifié de l'interféromètre de Michelson

Machine utilisée

L'analyse infra-rouge a été effectuée sur un appareil Bomem Michelson MB-100 entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le nombre de balayages et la résolution qui ont été utilisés pendant ces expériences sont respectivement de 16 et 4 cm^{-1} .

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles constituées d'un mélange de KBr et des échantillons en question, de manière à ce que la composition finale soit de 0.5% en poids de KBr.

2. 4. La RMN de l'état solide à haute résolution:

En général, les solides sont considérés comme étant des composés qui se présentent sous forme de rangées de molécules bien ordonnées qui donnent des spectres de diffraction à des fins de détermination structurale, et qui vibrent assez pour donner des spectres infra-rouge. Cependant, nombreux sont les solides qui ne donnent pas de cristaux et sont sous forme de poudre. Par ailleurs, on sait que l'un des aspects chimiques le plus important des solides est la structure moléculaire. Celle-ci peut être facilement déduite des données de la diffraction X quand il s'agit de composés cristallins. Dans le cas contraire, ce qui est le cas de la plupart des solides d'importance pratique aussi bien que d'intérêt scientifique, ils ne montrent pas ce genre d'ordre moléculaire qui faciliterait la résolution structurale à l'aide des techniques de diffraction X. Parmi ce type de composés très importants, on peut citer les polymères, les silicates, les résines... La plupart de ces espèces sont insolubles, et même pour celles qui ne le sont pas il est d'intérêt de les étudier à l'état solide car elles sont essentiellement utilisées dans cet état.

Récemment, le développement des techniques expérimentales a permis l'obtention de spectres RMN de meilleure résolution à partir de composés solides.

Par comparaison avec l'analyse des structures par diffraction des rayons X, qui exige généralement des monocristaux d'une certaine taille, il faut encore prendre en considération que la spectroscopie de RMN demeure applicable même et précisément à du matériel microcristallin ou poudre cristalline, ou mieux à des substances amorphes.

La spectroscopie RMN à haute résolution de l'état liquide est devenue l'une des techniques les plus puissantes pour la détermination de la structure chimique grâce aux déplacements chimiques, aux constantes de couplages et aux intensités relatives des pics de résonance. En face d'une telle richesse d'informations dans les spectres RMN des solutions, les spectres RMN des solides montrent des pics larges avec des largeurs à demi-hauteur de plusieurs kHz, où l'ensemble des informations sur l'environnement local des noyaux, c'est-à-dire les déplacements chimiques et les couplages spin-spin scalaires, a disparu.

Cependant, au cours des deux dernières décennies, on est parvenu par une série d'innovations, à maîtriser les causes de cet énorme élargissement des pics et à observer également dans les solides des spectres de RMN présentant des pics relativement fins (largeur des pics de 10 à 50 Hz).

Parallèlement à la spectroscopie de RMN du solide des monocristaux, qui constitue un domaine particulier, la spectroscopie de RMN des solides à haute résolution d'échantillons en poudre, est devenue dans un passé récent une méthode efficace de détermination des structures en chimie minérale et organométallique. Elle nous permet d'obtenir, par l'intermédiaire des déplacements chimiques et des couplages spin-spin scalaires, des renseignements sur les liaisons dans les solides, de tester des propriétés de symétrie de leurs structures et surtout d'y observer des processus dynamiques.

Le principal but ou rôle des expériences de RMN à haute résolution est de manipuler les systèmes de spins afin d'éliminer les interactions caractéristiques de l'état solide et de simplifier les spectres, ainsi on peut obtenir toute l'information chimique contenue dans les déplacements chimiques et par conséquent on peut procéder à une investigation structurale.

La caractéristique principale des interactions qui se produisent pour un spin nucléaire à l'état solide est qu'il est dépendant de l'orientation du vecteur spin nucléaire par rapport au champ magnétique, les différentes orientations possibles donnant lieu à cet élargissement spectral très prononcé.

2.4.1 Méthodologie expérimentale et techniques de " line narrowing"

Quand on considère les liquides, les spectres RMN sont déterminés par l'interaction de Zeeman avec le champ extérieur $B_0(H_z)$, par la constante de blindage $\sigma(H_{cs})$ et par l'interaction spin-spin scalaire $J(H_s)$. Dans le cas des solides toutes ces interactions sont présentes et viennent s'ajouter en plus d'autres contributions qui vont compliquer l'interprétation spectrale. Il s'agit de l'interaction dipôle-dipôle (H_{DD}) et de l'interaction quadripolaire (H_Q) en plus de l'anisotropie du blindage et du couplage scalaire.

Les opérateurs de Hamilton pour les deux états sont alors:

$$\text{solution:} \quad \hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS}^{iso} + \hat{H}_S^{iso}$$

$$\text{solide:} \quad \hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_S + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_Q$$

La différence fondamentale entre les spectres RMN des solutions et ceux de l'état solide vient du fait que dans le premier cas les mouvements de rotation et de translation rapides donnent une moyenne des différentes interactions.

Le problème majeur pour obtenir des spectres RMN de l'état solide à haute résolution est par conséquent la mise au point des procédures expérimentales qui élimineraient les

interactions dipolaires et produiraient des valeurs isotropiques moyennes des autres interactions, comme ce qui se produit en solution. Ces procédures sont brièvement décrites dans ce qui va suivre.

Noyaux dilués

Lorsqu'on effectue des expériences de MAS et de CP-MAS (qui seront discutées ci-après), il est commode de diviser les noyaux en deux catégories: dilués et abondants. Les derniers, représentés par ^1H et ^{19}F , présentent des difficultés de mesure car l'abondance naturelle élevée entraîne de fortes interactions dipolaires homonucléaires et les spectres qui en résultent sont sous forme de bandes très larges.

Une situation plus simple existe pour les systèmes dilués comme ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si et ^{31}P . La circonstance favorable réside ici dans le fait que ces noyaux se trouvent "dilués" soit en raison de leur abondance naturelle réduite (^{13}C , ^{29}Si), ou bien, comme pour le noyau ^{31}P , parce que les composés étudiés ne possèdent souvent qu'un seul type de ces noyaux. Pour ce type de noyaux, les interactions dipolaires avec le proton peuvent être éliminées par découplage à la fréquence du proton en enregistrant à la fréquence du noyau dilué. En ce qui concerne les interactions homonucléaires, elles sont inexistantes ou très faibles à cause du facteur $1/r^3$ qui intervient dans l'expression de l'hamiltonien de l'interaction dipolaire (r étant la distance entre deux noyaux).

Technique de l'angle magique: MAS

Après avoir éliminé les interactions dipolaires homo et hétéronucléaires, l'interaction principale qui reste pour des noyaux de spin 1/2 est l'anisotropie du déplacement chimique. Celle-ci est responsable de la largeur des pics qui atteint plusieurs kHz et les spectres à plusieurs noyaux non équivalents sont très compliqués en raison de la superposition des pics.

L'anisotropie du déplacement chimique peut être évitée en recourant à la technique de la rotation du tube à échantillon autour de l'angle magique MAS (magic angle spinning). Dans cette expérience, illustrée schématiquement sur la figure 2.11, l'échantillon tourne autour d'un axe incliné d'un angle θ par rapport à la direction du champ magnétique. Les vitesses de rotation doivent être de l'ordre de plusieurs kHz. Par ailleurs, l'anisotropie du déplacement chimique contient un facteur de dépendance angulaire de la forme: $(3\cos^2\theta - 1)$. Si choisit θ égale à $54^\circ 44'$, ce terme devient nul et ce qui reste dans l'expression de l'hamiltonien est la partie du déplacement chimique isotropique comme dans le cas des liquides. On parvient par cette méthode à obtenir des pics de résonance rétrécis à tel point qu'on peut parler de haute résolution.

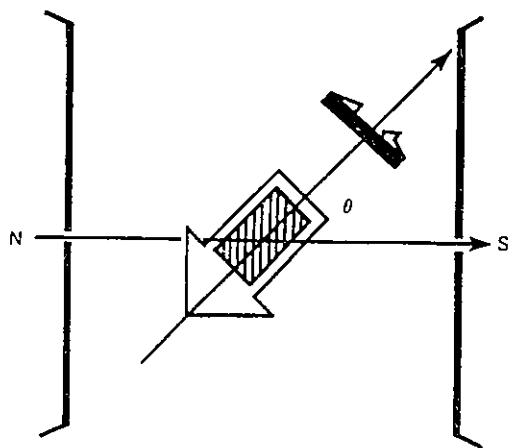


Figure 2.11 Représentation schématique de l'arrangement expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique $\theta = 54^{\circ}44'$.

La polarisation croisée

Elle est utilisée pour augmenter le rapport signal/bruit des spectres des noyaux "dilués" sans affecter la résolution des spectres. L'idée de base est d'augmenter la magnétisation des noyaux "dilués" par transfert de la magnétisation à partir du noyau "abondant", le proton. Le procédé standard d'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C des solides à haute résolution suit la séquence d'impulsion dite de Hartmann-Hahn qui est représentée sur la figure 2.12a.

On procède en déplaçant la magnétisation des protons après une impulsion de 90° autour de l'axe "x", de la direction "z" vers la direction "y". La magnétisation precesse alors avec la fréquence de Larmor autour de l'axe "y". Ce processus est appelé "spin-lock". En réglant maintenant le champ ou magnétisation ainsi déplacé sur le canal ^{13}C de manière à satisfaire la condition de Hartmann-Hahn, les deux composantes selon l'axe "z" des deux magnétisations du ^{13}C et du ^1H oscilleront à la même fréquence. Un transfert d'énergie du noyau saturé au noyau dilué devient envisageable. Cette étape dure généralement 1ms. Lors de l'enregistrement du signal, un découplage ^1H à haute puissance est appliqué afin d'éliminer les interactions spin-spin scalaires et dipolaires. Cette dernière phase s'effectue sur une période de temps d'environ 0.02s.

Le déphasement dipolaire

La séquence de la pulsation pour cette technique est montrée sur la figure 12.b. Il s'agit ici d'une expérience de polarisation croisée par détection retardée du signal. En effet, lors de cette expérience, le découplage du proton est interrompu pendant une certaine période de temps (10-200 μs) pendant laquelle le signal de la polarisation croisée est déphasé résultant de la forte interaction dipolaire entre, par exemple ^1H et ^{13}C ou ^1H et ^{31}P . Ce déphasement est beaucoup plus efficace pour les noyaux qui sont à proximité des protons ^1H et pour les espèces qui sont immobiles. C'est pour cette raison par exemple que la disparition du signal des groupements méthylènes ($-\text{CH}_2-$) après un déphasement dipolaire est une indication que ces espèces sont immobiles.

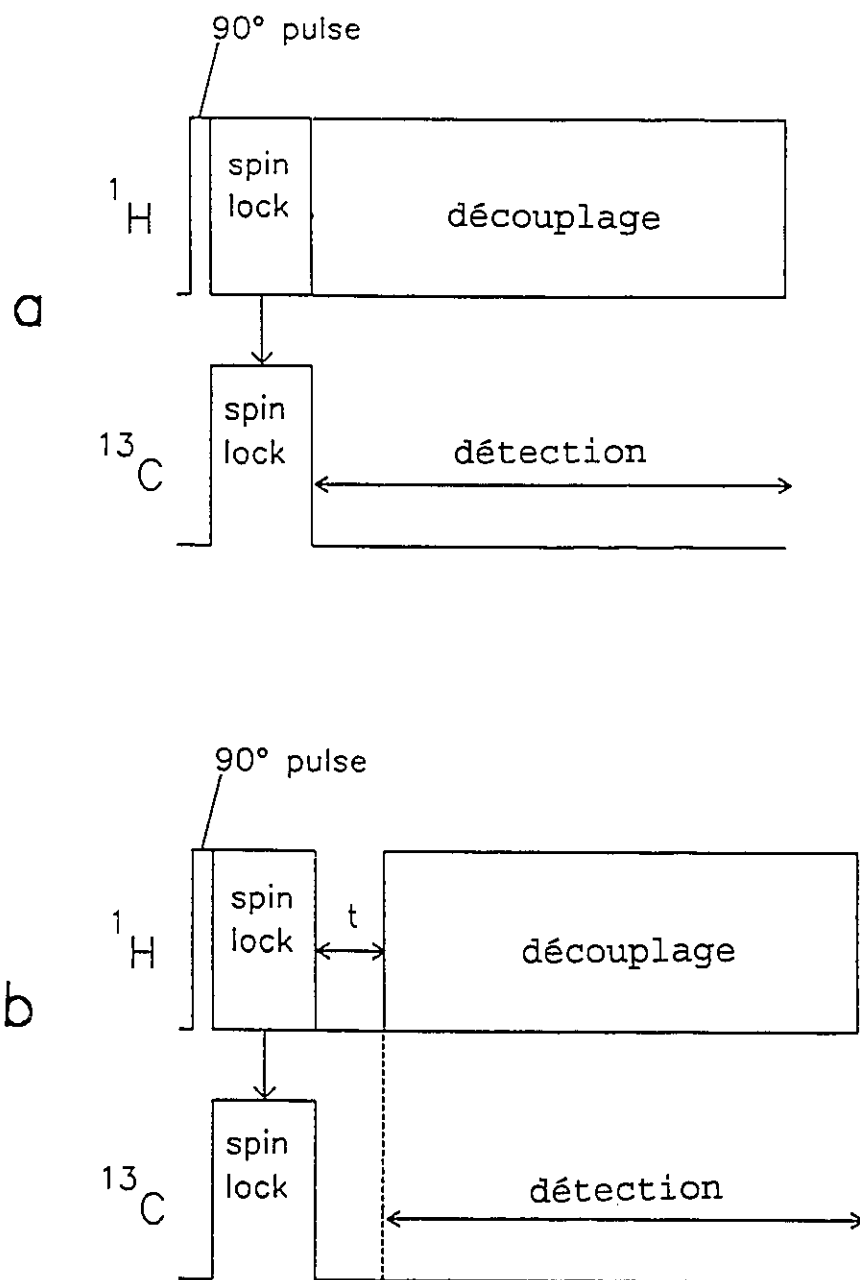


Figure 2.12 Séquences de pulses pour une expérience de (a) polarisation croisée et de (b) déphasement dipolaire

2.4.2 Machine utilisée

Les spectres ^{13}C CP/MAS et DD/MAS du chapitre III ont été récoltés à 45.22 MHz sur un appareil Bruker CXP 180 avec une vitesse de rotation de 4kHz, situé dans le laboratoire du P^r. John Ripmeester au Conseil National de Recherches Canada (CNRC).

Les autres spectres ont été enregistrés sur un instrument Bruker ASX-200 opérant avec une vitesse de rotation de 4 kHz, situé au département de chimie de l'université d'Ottawa.

La totalité des spectres RMN CP et DD/MAS qui seront présentés dans cette thèse ont été enregistrés par D^r. Glenn Facey du département de chimie de l'université d'Ottawa.

2.5 La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer ou la spectroscopie des rayons γ est très similaire à la spectroscopie RMN dans le fait qu'elles s'intéressent toutes les deux aux transitions qui ont lieu au sein du noyau. Dans ce type de techniques, le noyau est sondé par des rayons γ qui vont provoquer son excitation, et un spectre d'absorption de ces radiations est enregistré. Des transitions d'énergie se produisent au niveau du noyau à des fréquences qui dépendent de la densité et de l'arrangement des électrons qui l'entourent. Ainsi donc, la spectroscopie Mössbauer fournit des informations à propos du type et de l'arrangement spatial des liaisons faites par l'atome concerné, son état d'oxydation et dans le cas des métaux de transition l'état de spin électronique.

Un nombre limité d'isotopes sont appropriés pour ce genre de spectroscopie. Les plus fréquemment utilisés sont le ^{57}Fe et ^{119}Sn mais d'autres ont été profitables à étudier et sont regroupés dans le tableau 2.1.

Les radiations γ utilisées en spectroscopie Mössbauer sont produites par décomposition d'éléments radioactifs tels que ^{57}Co . L'émission de ces radiations est associée avec un changement de population des niveaux d'énergie du noyau qui en est responsable. Sous des conditions d'émission sans recul ("recoiless emission"), le changement d'énergie au niveau du noyau est transmis aux rayons émis, ce qui donne lieu à une radiation monochromatique. Cette radiation peut être ensuite absorbée sans recul ("recoiless absorption") par un échantillon contenant les mêmes isotopes que ceux qui sont responsables de l'émission.

Cependant, les niveaux énergétiques nucléaires varient quelque peu dépendant de l'état d'oxydation, du nombre de coordination, etc. Pour pallier à ce problème, on utilise l'effet Doppler. En pratique, on déplace la source des rayons γ dans une gamme de vitesses constante par rapport à l'échantillon qui est gardé fixe. De cette façon l'énergie des rayons γ peut être changée et le spectre d'absorption est enregistré (voir figure 2.13).

Isotope	Abondance	Etat de spin		E_γ (keV)	Largeur de la raie (mm s ⁻¹)
	Naturelle (%)	st	ex		
⁵⁷ Fe	2.2	1/2	3/2	14.4	0.2
¹¹⁹ Sn	0.63	1/2	3/2	23.8	0.8
¹²¹ Sb	2.1	5/2	7/2	37.2	1.8
¹²⁷ I	100	5/2	7/2	57.6	2.0
¹²⁹ I	0.6	7/2	5/2	27.7	0.8
⁹⁹ Ru	12.8	3/2	5/2	89.4	0.3
¹⁹³ Ir	61.5	1/2	3/2	73.0	1.4
¹⁹⁷ Au	100	3/2	1/2	77.3	1.9

st : stable, ex: excité

Tableau 2.1 Les isotopes les plus utilisés en spectroscopie Mössbauer

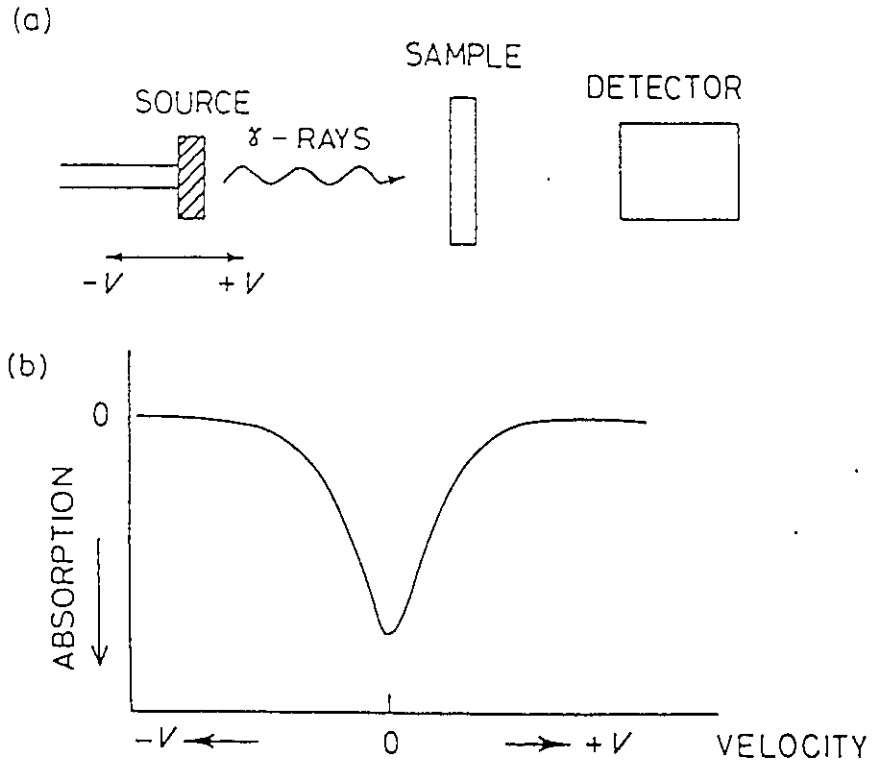


Figure 2.13 (a) L'effet Mössbauer: l'énergie des rayons γ est modifiée par effet Doppler
 (b) Spectre typique quand la source et l'échantillon sont identiques

On peut déduire plusieurs informations d'un spectre Mössbauer. Quand l'élément émetteur et l'échantillon sont identiques, le pic d'absorption apparaît quand la source est stationnaire. Quand ils sont différents, le pic d'absorption est déplacé. Ce déplacement est causé en partie par un changement de niveaux d'énergie du noyau des atomes considérés à cause d'une modification de la densité des électrons autour du noyau. Le déplacement total observé est appelé déplacement du centre (CS=Center Shift) qu'on exprime sous la forme:

$$CS = SOD + \delta$$

SOD est le déplacement Doppler de second ordre (Second Order Doppler Shift). C'est un terme qui dépend des vibrations et par conséquent de la température. δ est le déplacement isomérique (IS=Isomer Shift). Ce facteur est fonction de la densité totale des électrons "s" au niveau du noyau qui absorbe la radiation γ et d'une constante qui dépend de la référence utilisée lors de l'enregistrement du spectre d'absorption Mössbauer.

Pour les niveaux qui possèdent un nombre quantique de spin nucléaire $I > 1/2$, la distribution de charges positives à l'intérieur du noyau n'est pas sphérique et un moment quadripolaire Q en résulte. L'effet de ceci est un dédoublement des niveaux d'énergie nucléaire et par conséquent un dédoublement des pics d'absorption dans le spectre Mössbauer. Ce dédoublement est appelé dédoublement quadripolaire et est désigné par QS "quadrupole splitting". Selon les valeurs des deux paramètres CS et QS, on peut élucider l'état d'oxydation de l'élément émetteur dans l'échantillon comme le résume le tableau 2.2

Machine utilisée:

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe ont été collectés à température ambiante (22°C) en utilisant comme source $^{57}\text{Co/Rh}$ avec une accélération de déplacement constante et en utilisant comme référence le Fe sous la forme α à la température ambiante. Les différents spectres et analyses ont été enregistrés par Mei-Zhen Dang sur un appareil qui a été assemblé au laboratoire du P^r Denis Rancourt au département de physique à l'Université d'Ottawa. Cet appareil est constitué de trois composantes principales: un vibreur de type "Elcinct", des modules de physique nucléaire faits par ORTEC et un générateur de fonctions d'onde qui a été construit à l'université de Toronto au département de génie électrique.

Isotope	Standard	Etat d'oxydation	CS (mm s ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)
⁵⁷ Fe	Fer métallique ^a	Fer (0)	-0.2 à -0.1	0.3 à 2.6
		Fer (II), HS	+0.6 à +1.7	1.0 à 4.5
		Fer (II), FS	-0.2 à +0.4	0.0 à 2.0
		Fer (III), HS	+0.1 à +0.5	0.0 à 0.7
		Fer (III), FS	-0.1 à +0.5	0.0 à 1.5
¹¹⁹ Sn	SnO ₂	Etain (II) inorg	+2.2 à +4.2	0.5 à 2.0
		Etain (IV) inorg	-0.5 à +0.8	0.0 à 1.0
		Etain (VI) org	+0.7 à +1.6	1.5 à 5.5

HS: haut spin, FS: faible spin, inorg: inorganique, org: organique

^a: les CS sont référées par rapport à Na₂[Fe(CN)₅(NO)].3H₂O. Pour les corriger au fer métallique, il faut ajouter 0.26 mms⁻¹ .

Tableau 2.2 Variation des paramètres CS (δ) et QS (Δ) avec les états d'oxydation

2.6 L'adsorption de l'azote

2.6.1 Classification des pores

Dans les solides, les pores se présentent sous plusieurs variétés, différant, entre autre, par leur taille. La classification officielle qui a été adoptée est celle proposée par Dubinin (tableau 2.3), en se basant sur la grandeur des pores uniquement.

Largeur	
Micropores	moins de 20 Å
Mésopores	entre 20 et 500 Å
Macropores	plus de 500 Å
$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$	

Tableau 2.3 Classification des pores selon leurs largeurs

2.6.2 L'isotherme d'adsorption

Lorsqu'on met en contact un solide avec un gaz à une pression définie dans une enceinte fermée, le gaz est adsorbé par le solide. Cette adsorption se traduit par une augmentation de la masse de l'échantillon solide et par une diminution de la pression du gaz. La quantité de gaz adsorbée sur le solide est alors proportionnelle à la masse de l'échantillon,

elle dépend de la température T , de la pression de vapeur p et de la nature de la surface solide et du gaz. Si on désigne par n la quantité de gaz adsorbée exprimée en moles par gramme de solide, on a l'expression suivante:

$$n = f(p, T, \text{solide, gaz})$$

Pour un gaz donné adsorbé sur un solide particulier à une température définie, on a :

$$n = f(p)_{T, \text{solide, gaz}}$$

Dans la routine, on utilise toujours l'équation,

$$n = f(p / p_0)_{T, \text{solide, gaz}}$$

où p_0 représente la pression à saturation et p / p_0 la pression relative.

Les isothermes d'adsorption sont obtenus en traçant la quantité adsorbée n en fonction de p / p_0 . Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont classé les isothermes d'adsorption en six classes appelées type I, II, ...VI. Les caractéristiques principales de ces types sont indiquées sur la figure 2.14.

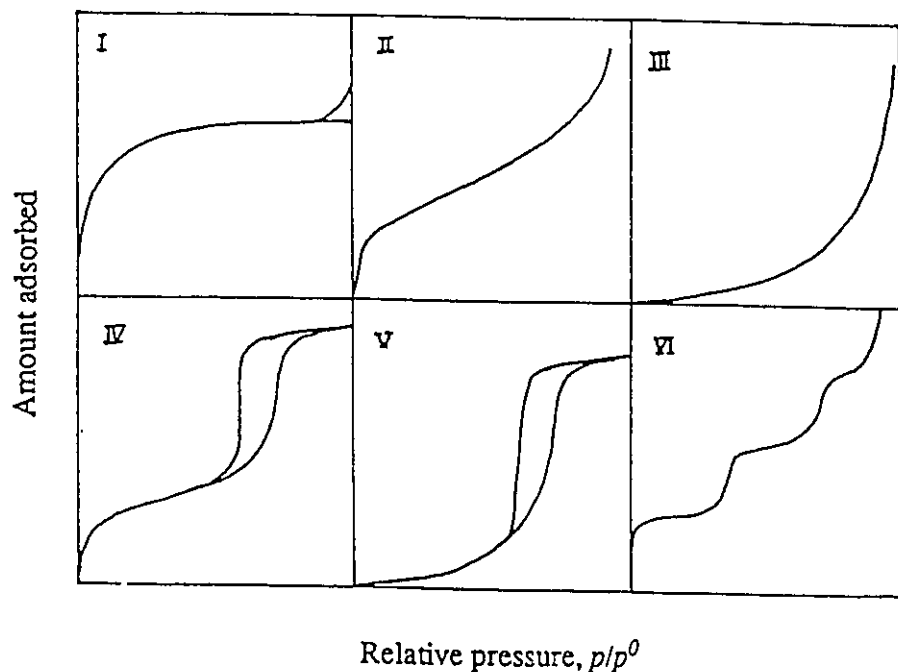


Figure 2.14 Les six différents types d'isothermes d'adsorption

L'adsorption physique des gaz par des solides non poreux peut donner lieu à l'isotherme d'adsorption de type II. Les solides mésoporeux sont généralement caractérisés par le type IV. On remarque que ce dernier ressemble au précédent dans la région de basses pressions mais à un certain point il commence à en dévier jusqu'à ce que la pente recommence à diminuer à haute pression pour atteindre la saturation. Une des principales caractéristiques de ce type d'isotherme est la présence de l'hystérésis qui indique que la quantité adsorbée est toujours plus importante le long de la branche de désorption que sur la branche d'adsorption.

Les deux isothermes de type III et V sont caractérisés par leur convexité vers l'axe des pressions relatives, à l'origine. Dans le type III cette convexité persiste alors que le type V montre un point d'inflexion à pressions relatives assez élevées changeant ainsi d'allure pour aboutir à un plateau à saturation. Ces deux isothermes sont attribuables à des interactions gaz-solide faibles, le type III décrivant les solides non poreux ou macroporeux et le type V les solides mésoporeux ou microporeux.

Quand un solide contient des micropores, l'isotherme typique qui le représente est celui qui correspond au type I. Ce dernier est caractérisé par un plateau horizontal qui prolonge son allure jusqu'à $p / p_0 = 1$. Ce comportement montre que l'adsorption ne se fait pas de manière continue mais qu'il y a saturation des pores à faibles pressions. En effet, les micropores sont tellement étroits qu'ils ne peuvent accommoder qu'une monocouche de gaz, ce qui se traduit par un remplissage rapide ou saturation qui conduit au plateau.

2.6.3 La méthode de BET

Elle est basée sur un modèle cinétique du processus d'adsorption pré-établi par Langmuir. La surface du solide est considérée comme étant constituée de rangées de sites d'adsorption et la vitesse à laquelle les molécules gazeuses viennent se condenser à la surface solide est égale à la vitesse d'évaporation de ces molécules. L'aire spécifique ou surface accessible du solide par unité de masse s'exprime par:

$$A = V_m \cdot a_m \cdot N$$

A est l'aire spécifique, a_m est l'aire occupée par les molécules afin de former une monocouche, N est le nombre d'Avogadro et V_m est la capacité de la monocouche exprimée en moles de gaz par gramme de solide. Pour la molécule d'azote, a_m est égale à $16.2 \text{ \AA}^2$ et l'équation devient alors sous la forme simplifiée:

$$A = 4.35 \cdot V_m$$

Le calcul de V_m peut s'effectuer en considérant l'équation de BET:

$$p/V(p/p_0) = 1/cV_m + c-1/cV_m \cdot p/p_0$$

V est la quantité de gaz adsorbée en moles par gramme de solide et c est un paramètre qui dépend de l'énergie d'adsorption.

Lorsqu'on trace $p/V(p/p_0)$ en fonction de p/p_0 , on obtient une droite de pente $c-1/cV_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/cV_m$. On obtient V_m grâce à la combinaison:

$$1/\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine} = V_m$$

2.6.4 Méthode de la courbe "t"(t-plot)

Afin de détecter la condensation capillaire dans les mésopores et la présence de micropores ainsi que l'évaluation de leurs volumes, on utilise une autre technique appelée la méthode de la courbe "t" introduite par Lippens et de Boer⁹⁴. Le tracé de cette courbe est

effectué en traçant l'isotherme d'adsorption en fonction de "t" appelée épaisseur statistique du film. Le passage de V/V_m à "t" est effectué comme suit:

$$t = (V/V_m)\sigma$$

t est la valeur moyenne de l'épaisseur, V_m est la capacité de la monocouche obtenue par la méthode de BET et σ est l'épaisseur moléculaire d'une monocouche de gaz. Dans le cas de l'azote $\sigma = 3.54 \text{ \AA}$, si on considère que ses molécules sont arrangés dans un empilement hexagonal compact.

Le tracé de la courbe s'effectue donc en traçant le volume adsorbé en fonction de "t" au lieu de p / p_0 en considérant l'équation:

$$V = (V_m / \sigma) t = b_t t$$

où b_t est la pente de la courbe "t".

L'aire spécifique du solide étant reliée à la quantité de gaz adsorbée selon l'équation de BET: $A = V_m \cdot a_m \cdot N$, elle est reliée par conséquent à la pente selon la relation:

$$A = a_m \sigma N b_t$$

Quand le solide est non poreux, la courbe "t" se présente sous forme d'une ligne droite passant par l'origine. Quand il s'agit par contre d'un solide contenant des pores, l'allure de cette courbe est différente. Pour les composés microporeux, la courbe "t" dévie de la droite standard vers le haut et présente par ailleurs deux régions linéaires. La première correspond au remplissage des micropores qui s'effectue par condensation capillaire. La seconde région est attribuée au remplissage des macropores qui se fait par adsorption couche

par couche. Pour calculer le volume des micropores, on effectue une extrapolation de la deuxième région linéaire, sur l'axe des "y". Pour obtenir le volume des micropores en cm³ par gramme de solide, on multiplie la valeur ainsi extrapolée par le rapport des densités à l'état gazeux et liquide du gaz (pour l'azote, ce rapport est égal à 0.00156).

2.6.5 Distribution de la taille des micropores

Le calcul de la taille des micropores adopté lors de l'analyse des produits de cette thèse a été proposé par Horvth et Kawazoe⁹⁵. Cette méthode est basée sur la thermodynamique statistique de l'adsorption des gaz à la surface. L'interaction entre le gaz et le solide est exprimée par:

$$RT \ln (p/p_0) = U_0 + P_0$$

U_0 caractérise l'interaction entre les molécules de gaz et la surface du solide, P_0 est une fonction implicite de la triple interaction gaz-gaz-solide. La fonction de l'énergie potentielle d'une surface donnée est donné par:

$$\Phi = 3.06 \Phi^* [-(\sigma/r)^4 + (\sigma/r)^{10}]$$

avec,

$$\Phi^* = (N_s A_s) / (3.06)(2\sigma^4)$$

σ est la distance entre un atome du gaz et la surface à énergie d'interaction nulle, r est la distance à partir de la surface, N_s est le nombre d'atomes par aire de surface unitaire et A_s est une constante.

L'énergie potentielle entre deux couches parallèles quand une molécule de gaz est adsorbée est alors exprimée:

$$\Phi = [(N_a A_a)/(2\sigma^4)][-(\sigma/r)^4 + (\sigma/r)^{10} - [\sigma/(l-r)]^4 + [\sigma/(l-r)]^{10}]$$

l est la distance entre les noyaux des deux couches. La fonction de l'énergie potentielle entre deux couches remplies de gaz est alors:

$$\Phi = (N_a A_a + N_A A_A)/2\sigma^4 [-(\sigma/r)^4 + (\sigma/r)^{10} - [\sigma/(l-r)]^4 + [\sigma/(l-r)]^{10}]$$

N_A est le nombre de molécules de gaz par unité de surface et A_A est défini comme suit:

$$A_A = (6mc^2\alpha_a\alpha_A)/[(\alpha_a/\chi_a) + (\alpha_A/\chi_A)]$$

$$A_A = (3mc^2\alpha_A\chi_A)/2$$

m est la masse d'un électron, c est la vitesse de la lumière, α_a et χ_a sont la polarisabilité et la susceptibilité magnétique respectives d'un atome d'adsorbant, α_A et χ_A sont la polarisabilité et la susceptibilité magnétique d'une molécules du gaz adsorbé.

En combinant ces équations, on aboutit à:

$$RT\ln(p/p_0) = f(N_a, N_A, A_a, A_A, \sigma, l, d)$$

avec

$$d = d_a + d_A$$

d_a et d_A sont les diamètres respectifs d'un atome de l'adsorbent et d'une molécule du gaz adsorbé.

Si on considère maintenant les données concernant l'isotherme d'azote à la température liquide de N_2 , on a:

$$w/w_{\infty} = f(l-d_a)$$

où w est la masse de l'azote adsorbé dans les pores, w_{∞} est la quantité d'azote maximale adsorbée dans les pores et $l-d_a$ est la taille réelle des pores. w_{∞} est déterminée à $p/p_0 = 0.9$. La distribution de la taille des pores est effectuée en choisissant $0.35\text{nm} \leq (l-d_a) \leq 1\text{nm}$. Les valeurs de w sont alors calculées pour les différentes valeurs de $(l-d_a)$ et le graphique w/w_{∞} en fonction de $(l-d_a)$ obtenu est une distribution de la taille des pores.

Instrument utilisé:

Les différents isothermes d'adsorption que l'on rencontrera au cours de ce qui sera présenté par la suite ont été fournis par un appareil de type ASAP 200 à la température de l'azote liquide. Cette machine est située dans le laboratoire du P^r. Tremblay au département de génie chimique de l'université d'Ottawa et a été manipulée avec l'aide du D^r. Hongbai Lao.

Avant l'adsorption de l'azote, les échantillons de masse variant entre 100 et 150 mg sont dégazés à 150-200°C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'eau physisorbée.

2.7 La fluorescence par les rayons X

La spectrométrie des rayons X est une technique non destructive utilisée pour déterminer les éléments présents dans n'importe quelle substance. Un faisceau de rayons X est envoyé sur un échantillon causant ainsi l'émission secondaire de rayons X fluorescents. Cette radiation secondaire contient des longueurs d'ondes qui sont caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon.

La spectrométrie des rayons X est appropriée pour tous les éléments du tableau périodique de l'Uranium au Fluor. Elle est assez sensible pour mesurer avec précision les concentrations des éléments variant entre 100 % à 1 ppm (partie par million).

2.7.1 Principe de l'émission

Lorsqu'on bombarde la matière avec des électrons à énergie très élevée, les électrons des couches profondes des atomes peuvent être éjectés. Les électrons des couches périphériques ont tendance alors à tomber aux niveaux plus bas afin de remplir les sites vacants laissés par les électrons éjectés. Ceci entraîne la libération d'un excès d'énergie sous forme de radiation électromagnétique, souvent des radiations X (figure 2.15a).

Chaque élément du tableau périodique donne un spectre caractéristique composé d'un ensemble de raies fines (figure 2.15b). Les positions de ces pics ou raies dépendent de la différence d'énergie entre les niveaux des électrons qui à son tour, dépend du nombre atomique de l'élément en question selon l'équation de Moseley:

$$\lambda^{-1/2} = C (Z - \sigma) = C Z^*$$

où λ est la longueur d'onde, Z est le nombre atomique et C et σ sont des constantes.

Les spectres d'émission de rayons X sont ainsi utilisés pour des analyses élémentaires, qualitatives grâce aux des pics à certaines positions ou longueurs d'ondes, et quantitatives en mesurant les intensités des pics et en les comparant à des graphiques (tableaux) de calibration.

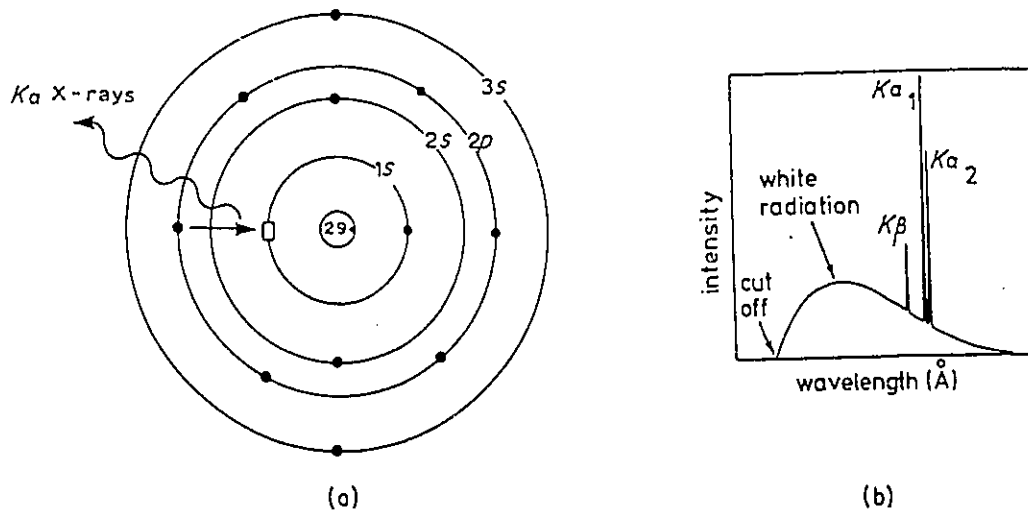


Figure 2.15 (a) Production des rayons X $K\alpha$ du cuivre
(b) Spectre d'émission du cuivre métallique

2.7.2 Partie expérimentale

Cette technique a été utilisée pour analyser le pourcentage des éléments: Mg, Fe, Zn, Al, P et Cl, présents dans les divers échantillons. Avant d'être soumis aux rayons X, les échantillons sont étuvés pendant une nuit à 100°C pour éliminer toute trace d'eau, puis intimement broyés pour uniformiser la taille des particules.

La machine utilisée pour ces fins analytiques est un modèle Philips PW 2400 muni d'un porteur d'échantillons de type Philips PW 2510, située au département de géologie de l'université d'Ottawa et opérée par D^r. Corinne Bensimon.

2.8 L'analyse par ICP

ICP est une abréviation de "Inductively Coupled Plasma" qui est un type de flamme pouvant atteindre des températures très élevées. Elle est très utile en spectroscopie d'émission car cette flamme a la caractéristique d'être stable à haute température éliminant ainsi les interférences et les sources d'erreurs qu'on rencontre souvent lors de l'utilisation des flammes conventionnelles.

L'émission par flamme est une méthode d'analyse spectrochimique basée sur la pulvérisation d'un échantillon liquide dans la flamme: la chaleur de combustion des gaz vaporise les gouttelettes du brouillard, laissant des particules de sels solides. Celles-ci sont à leur tour volatilisées et dissociées, donnant une vapeur atomique. La température élevée des gaz excités leur permet d'émettre des spectres caractéristiques des éléments. Le spectre des

radiations émises par la vapeur est caractéristique du type de métal contenu dans l'échantillon à analyser (analyse qualitative). L'intensité des raies spectrales est une mesure de la concentration du métal émettant cette radiation (analyse quantitative).

Préparation des échantillons

Pour analyser le lithium, le zinc, l'aluminium et le phosphore dans les échantillons préparés dans les chapitres IV et V, on a procédé à la dissolution des produits en poudre dans un minimum d'acide chlorhydrique, puis à la dilution du mélange avec de l'eau distillée. Pour chaque échantillon une série de solutions de compositions différentes a été préparée. L'analyse des solutions a été effectuée après standardisation de la machine par des solutions standard commerciales contenant les mêmes éléments que ceux qui sont présents dans les solutions.

Cette analyse chimique a été effectuée par M^r. John Loop au laboratoire de géochimie au département de géologie de l'université d'Ottawa. La machine utilisée à cet effet est un modèle Thermo Jarrell Ash Atom Scan 25.

Chapitre III

Etude du système Mg-Fe-carboxylates

3.1 Structure de la pyroaurite

La pyroaurite est l'hydroxyde lamellaire double de fer et de magnésium. Dans la nature, comme c'est le cas de tous les autres composés de type hydrotalcite, les anions interlamellaires sont essentiellement des carbonates. Comme il a été mentionné au chapitre I^{6,7,10,18}, c'est ce type de polymorphe qui a été le sujet des études structurales les plus détaillées concernant cette classe de composés. La raison de ce grand intérêt envers ce polytype vient du fait de sa disponibilité sous forme de cristaux favorisant et facilitant ainsi toute technique d'analyse structurale, notamment la résolution structurale aux rayons X.

Les premiers cristaux de l'hydroxyde mixte de Fe et de Mg ont été découverts à Långban en Suède autour des années 40. L'étude détaillée effectuée par Frondel³ a révélé que les minerais se présentaient sous forme de mélanges de cristaux intercroissants. Il s'agirait de deux polymorphes cristallographiques: la sjögrenite qui est hexagonale ($a = 3.11$

Å, $c = 15.61$ Å) et la pyroaurite qui est rhomboédrique ($a = 3.11$ Å, $c = 23.41$ Å). Lors de son étude, Allmann⁶ a proposé qu'une telle intercroissance pourrait être due à un mélange de structures lamellaires mais laissa tomber cette idée car il n'en trouva rien quand il étudia la pyroaurite. Il justifia alors son hypothèse par le dépôt de la sjögrenite à haute température, formant ainsi le coeur du cristal, puis vient croître la pyroaurite à plus basses températures, pour constituer les couches externes du minéral.

Bien après cette découverte, en 1981, d'autres cristaux de cet hydroxyde mixte ont été trouvés dans la mine de Sterling Hill à New Jersey aux Etats Unis⁹⁶. Les cristaux de la pyroaurite de couleur blanche opaque étaient perchés sur les filaments des cristaux de la willemite. La sjögrenite, par ailleurs, avait une couleur orange vive et croissait au dessus de la pyroaurite, comme cela a été prouvé par la diffraction de poudre des rayons X.

Récemment⁹⁷, d'autres spécimens de la pyroaurite ont été découverts au Sultanat d'Aman au sud de la ville de Nizura et de Jebel Akhdar. Ils ont été le résultat d'un mûrissement d'un mélange de l'olivine et de la pyroxène. La couleur des échantillons récoltés, dorée ou argentée, dépend de l'environnement naturel dans lequel l'échantillon s'est formé. L'analyse des différents composés aux rayons X a démontré qu'ils étaient hautement cristallins comparés aux composés synthétiques et en plus qu'ils étaient formés par un mélange de phases (dédoublage des pics), supporté par la présence de différents anions interlamellaires: carbonates, sulfates et chlorures, comme il a été démontré par l'analyse chimique et la spectroscopie infra-rouge.

Toujours dans la même série de composés, il existe un autre minéral appelé coalingite^{98,99}, de formule chimique $Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}(CO_3).2H_2O$, qui serait similaire à la

brucite et la pyroaurite mais différent d'elles du point de vue structure comme il a été montré par l'analyse du cristal aux rayons X. Ce minéral naturel a été découvert la première fois à New Idria serpentinite à Coalinga en Californie aux Etats Unis, par Mumpton *et al*⁽¹⁰⁾. Ils ont proposé une structure similaire à celle de la pyroaurite ou la sjögrenite, constituée de la juxtaposition de deux couches de type brucite entre deux couches interlamellaires contenant les anions carbonates et l'eau. Ils ont découvert aussi une autre possibilité pour la séquence d'empilements des couches représentée par la présence de trois couches brucitiques entre les couches anioniques, ce qui donne le composé de formule chimique $Mg_{16}Fe_2(OH)_{36}(CO_3).2H_2O$ appelé coalingite-K. Sur la figure 3.1 sont représentées les différentes séquences d'empilement de la coalingite et de la coalingite-K comparées à celle de la pyroaurite ou sjögrenite.

L'iowaite¹⁰¹, est un autre composé isostructural de la pyroaurite. Il a été découvert et étudié la première fois par Kohls¹⁰². Comme la pyroaurite, ce produit naturel est complètement dissout par l'acide chlorhydrique donnant lieu à une solution dont la couleur jaune est indicative de la présence de Fe(III). D'autre part, très peu de dégagement gazeux associé à CO_2 a été enregistré suggérant que le produit contient peu de carbonates. L'analyse chimique a révélé par ailleurs l'existence d'ions chlorures impliquant la formule chimique: $Mg_6Fe_2(OH)_{16}Cl_2.4H_2O$. Le spectre de diffraction X de poudre du composé a fourni une expansion interlamellaire $d_{003} = 8.11 \text{ \AA}$ due à la présence des ions chlorures⁶⁶ et l'analyse infrarouge a confirmé de son côté l'absence presque absolue des carbonates.

Un composé de structure apparentée à la pyroaurite, appelé "green rust" ¹⁰³, a été le résultat de la corrosion du fer par une solution contenant les sels NaCl, K₂SO₄ et Na₂CO₃ en plus de NaOH. L'analyse aux RX a montré qu'il était membre de la grande famille de la pyroaurite. Après cette découverte, suivirent plusieurs recherches^{104,105} pour synthétiser ce produit afin d'étudier ses propriétés structurales et sa stabilité. Il s'agit dans ce cas d'un hydroxyde double de Fe(II) et de Fe(III) et parfois aussi de Al(III)¹⁰⁶. Les anions interlamellaires dans le produit naturel sont un mélange de carbonates, de sulfates, de nitrates et de chlorures.

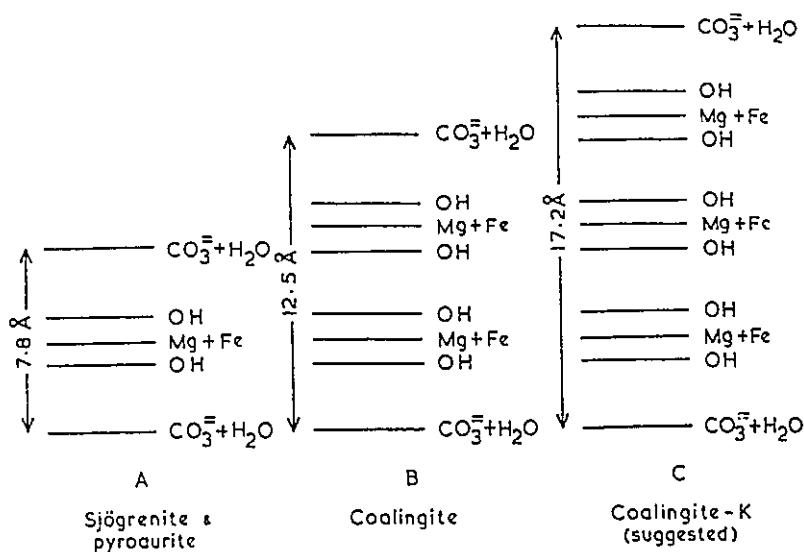


Figure 3.1¹⁰⁰ Possibilités de séquence des couches brucitiques dans (A) sjögrenite et la pyroaurite, (B) coalingite et (C) coalingite-K. L'épaisseur dans la direction c a été montrée dans chaque cas.

3.2 Méthodes de synthèse

Hashi¹⁰⁷ fût le premier à s'intéresser à la préparation de la pyroaurite $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$ et à définir les propriétés et les conditions de synthèse de tels composés. Il réalisa cette préparation en effectuant une coprécipitation des hydroxydes de Fe(III) et de Mg(II) en milieu basique suivie d'une période de traitement thermique du précipité. Une technique plus récente nommée "hydrolyse induite" a été adoptée par Taylor¹⁰⁸ et par d'autres groupes de chercheurs¹⁰⁹⁻¹¹¹ afin de synthétiser des séries de composés de type hydrotalcite, entre autre la pyroaurite. La technique consiste à provoquer la précipitation du cation métallique trivalent sous forme d'hydroxyde à un pH juste au dessous de celui auquel le cation métallique divalent précipiterait normalement. L'hydroxyde ainsi obtenu est ajouté en suspension à une solution du cation divalent préajustée au même pH.

Au moment où nous avons entamé la présente étude, très peu de travail avait été réalisé sur ce système. Un nombre limité de publications sur les études structurales, les différentes possibilités de synthèse et sur les changements structuraux accompagnant la décomposition thermique de ces produits^{112,113} est connu. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier la pyroaurite et, en particulier, d'analyser le plus complètement possible son comportement lorsqu'elle subit des réactions d'intercalation.

3.2.1 Synthèse de la pyroaurite

Elle a été adoptée de la méthode synthétique proposée par Drezdzone³¹ et de celle de Reichle⁵³ avec des petites modifications comme il sera détaillé ci-après.

2.4 moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.8 moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 1.28 L d'eau distillée. Le mélange ainsi obtenu est ajouté pendant une période de temps d'environ 90 minutes à la température de la pièce avec agitation continue, à une solution contenant 0.8 mole de Na_2CO_3 et 7.19 moles de NaOH 50% dissoutes dans 1.6 L d'eau distillée. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 65-70°C pendant 18 heures. Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. La dernière étape de la synthèse consiste à sécher le solide filtré sous vide à 125°C durant 18 heures. Le produit de fin de réaction est sous forme d'un solide fritté de couleur rouille. Pour le caractériser, il est nécessaire de le broyer dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc.

3.2.2 Synthèse des produits d'intercalation

On a adopté la même procédure expérimentale que celle choisie pour la pyroaurite carbonatée (plus haut). Dans ce cas-ci, on s'est intéressé à remplacer les carbonates par des acides dicarboxyliques à longues chaînes aliphatiques. Pour notre étude on a choisi une série d'acides de formule chimique: $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}]$ avec $0 \leq p \leq 14$. On a utilisé la quantité nécessaire d'acides organiques soit 0.8 mole de l'acide oxalique ($p = 0$), subérique ($p = 6$), sébacique ($p = 8$), décanedicarboxylique ($p = 10$), dodécanedicarboxylique ($p = 12$) et tétradécanedicarboxylique ($p = 14$), qu'on a mélangé avec la solution de soude 50 %. Toutes

les conditions expérimentales sont restées les mêmes que précédemment à deux exceptions près: les différentes étapes de la synthèse ont été effectuées sous atmosphère azotée en absence d'oxygène atmosphérique, et l'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions a été doublement distillée sous azote afin d'éviter toute contamination du produit par les carbonates de l'air ou de l'eau distillée. Les produits de fin de réaction ont été broyés et réduits à l'état de poudre avant de procéder à leur caractérisation.

3.3 Caractérisation

3.3.1 Analyse des spectres de diffraction X de poudre

La figure 3.2 montre le spectre de diffraction de poudre d'un film orienté correspondant à la pyroaurite. L'allure générale du spectre est typique des composés de type hydrotalcite^{32,35}. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence de pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et de pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ correspond à une valeur d'espacement interlamellaire de 7.8 Å selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base est indexée comme étant celle du plan (003). On a vu dans le premier chapitre que la maille unitaire de la pyroaurite contenait trois empilements de couches brucite qui correspondent chacune à des séquences différentes des groupements hydroxyles¹⁹. C'est la raison pour laquelle ce premier pic est indexé (003) et c'est pour cela aussi que le paramètre de la maille pseudohexagonale c est égale à trois fois la valeur de d_{003} , soit donc $c = 3d_{003}$. La réflexion intense aux environs de $2\theta = 60^\circ$ a été

indexé comme étant (110) et correspond à $d_{110} = 1.5 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire. Elle est utilisée pour le calcul du paramètre a de la maille unitaire soit $a = 2d_{110}$. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation présent dans les couches brucite et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent^{26,27}. Un tel spectre renfermant en même temps des pics symétriques et des pics larges et dissymétriques est attribué à un composé lamellaire représentant un désordre structural partiel ou mieux exprimé par un désordre turbostratique^{114,115}.

La valeur de d_{003} trouvée pour notre composé égale à $7.8 \text{ \AA}$ est en accord avec les valeurs obtenues pour des produits de même type⁶⁰. Cette valeur est égale à l'épaisseur de la couche brucite qui est d'environ $4.8 \text{ \AA}$, plus la taille de l'anion qui serait égale à $3 \text{ \AA}$. Une telle valeur correspond à des anions carbonates disposés dans l'espace interlamellaire de manière à ce que l'axe de rotation principal d'ordre 3 de la molécule soit orienté perpendiculairement par rapport aux couches métalliques¹¹⁶.

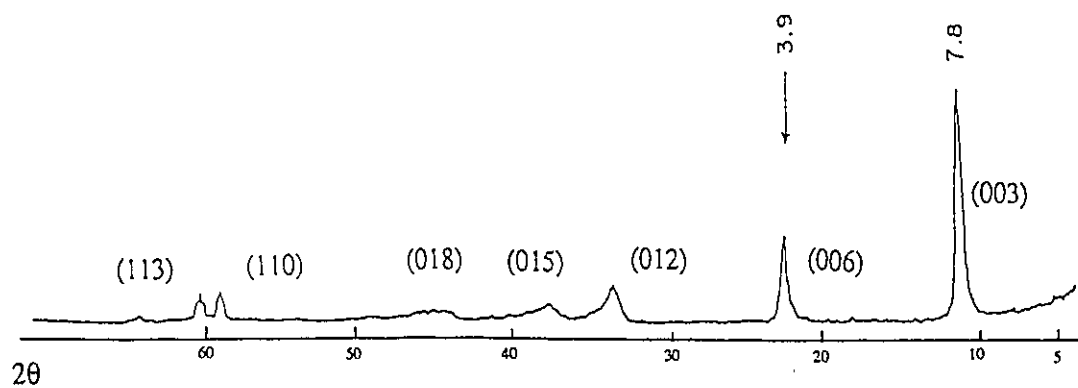


Figure 3.2 Spectre de diffraction X de poudre de la pyroaurite

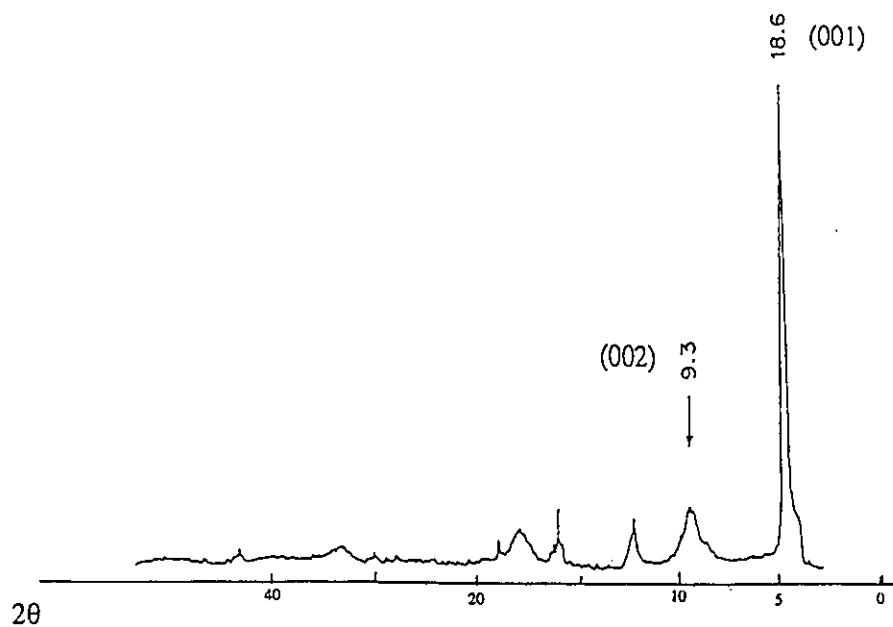


Figure 3.3 Spectre de diffraction X de Mg-Fe-sébaçates

La figure 3.3 représente le spectre de diffraction X de poudre d'un échantillon orienté du composé d'intercalation Mg-Fe-sébaçates. On constate que lorsqu'on a remplacé les carbonates par les sébaçates, le premier pic correspondant à l'espacement interlamellaire est déplacé vers les valeurs de 2θ plus élevés donnant lieu à une valeur de $d_{001} = 18.7 \text{ \AA}$. Un tel espacement interlamellaire peut être interprété si on considère la taille de l'anion en question. En effet, l'anion correspondant à l'acide sébacique possède une chaîne aliphatique qui mesure $15.5 \text{ \AA}$ en considérant que les groupements $-(CH_2)-$ sont liés de manière à adopter la configuration la plus stable: en trans. Lorsqu'on ajoute à la taille de l'anion l'épaisseur de la couche brucite, $4.8 \text{ \AA}$, on tombe sur une valeur égale à $20.3 \text{ \AA}$. On remarque que la valeur calculée est plus grande que la valeur déduite de l'analyse du spectre de poudre. Une première explication pour ceci peut être comme suit: la direction de la chaîne aliphatique tend à s'incliner par rapport aux couches métalliques, mais tout en adoptant une orientation proche de la perpendiculaire.

Lors de l'intercalation d'acides carboxyliques de taille différente, on a constaté que plus la chaîne aliphatique grandissait, plus l'espacement interlamellaire augmentait. La figure 3.4 représente la variation de l'espacement interlamellaire en fonction du nombre de carbone p contenus dans la chaîne aliphatique. On remarque qu'on a une relation linéaire entre d_{001} et p pour les différents acides qu'on a considéré. Dans le tableau 3.1 on a rassemblé, à titre de comparaison, la taille de l'acide dicarboxylique, les valeurs de d_{001} obtenues à partir des spectres de diffraction X et par calcul en considérant une configuration trans des groupements méthylènes. Si on prend par exemple l'acide oxalique, $p = 0$, on remarque que les deux

valeurs de d_{001} sont très proches suggérant ainsi que la molécule intercalée adopte une orientation parfaitement perpendiculaire par rapport aux couches brucite. Par ailleurs, lorsqu'on s'avance vers des valeurs plus élevées de p , on remarque que la différence entre les deux valeurs calculée et expérimentale devient de plus en plus grande. On peut aisément voir cette différence sur la figure 3.4 sur laquelle l'écartement des deux droites correspondant aux résultats expérimental et théorique devient plus prononcé au fur et à mesure que p devient important. Il est à remarquer que la tendance d'augmentation de d_{001} expérimentale est vérifiée pour tous les anions considérés à l'exception de celui correspondant à $p = 14$. Ce point est d'ailleurs omis de la figure 3.4 car on a estimé que le composé correspondant présente un comportement particulier comme on va le voir d'ici la fin de cette étude et comme il sera confirmé par les différentes techniques de caractérisation.

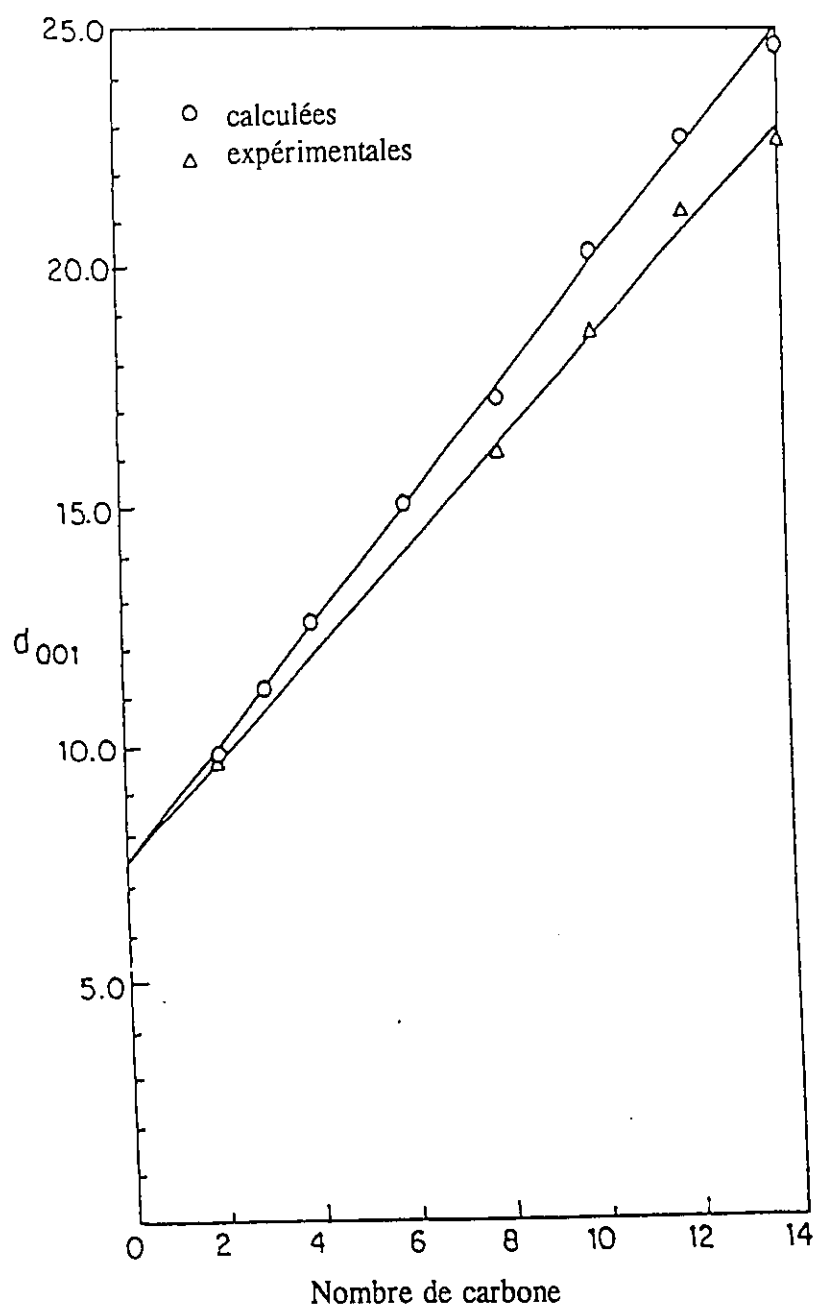


Figure 3.4 Tracé de la distance interlamellaire d_{001} en fonction du nombre de carbone $p + 2$ de $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}]$

Anion	Taille (Å)	d_{001}	
		exp ^a	calc ^b
$(\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2)^{2-}$	5.0	9.7	9.8
$(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}_2)^{2-}$	12.5	16.2	17.3
$(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2)^{2-}$	15.5	18.7	20.3
$(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2)^{2-}$	18.0	21.2	22.8
$(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}_2)^{2-}$	19.9	22.8	24.7
$(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}_2)^{2-}$	23.0	21.7	27.8

^a obtenus des spectres de poudre

^b Taille de l'anion + épaisseur de la couche brucite (4.8Å)

Tableau 3.1 Comparaison entre d_{001} expérimental et calculé à partir de la taille des anions dicarboxyliques étudiés

3.3.2 Résultats de la spectroscopie infra-rouge

Le spectre infrarouge de la pyroaurite est représenté sur la figure 3.5. L'allure générale du spectre est caractéristique de ce type de composés^{107,117}. En effet, on retrouve une bande d'absorption très large centrée à 3464 cm^{-1} correspondant aux mouvements d'élongation des groupements OH présents dans la structure. Plus cette bande est large et plus le nombre de liaisons hydrogènes est grand. Ceci est le résultat de liens entre les carbonates interlamellaires, les molécules d'eau et les OH structuraux. Une autre bande toujours présente dans ces composés, est la bande du mouvement de torsion des molécules d'eau aux alentours de 1637 cm^{-1} . Les anions interlamellaires qui sont dans ce cas des carbonates, absorbent quant à eux à 1375 et 695 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge du composé intercalé aux sébaçates ($p = 8$), est représenté sur la figure 3.6. On constate une nette différence lorsqu'on compare ce spectre à celui de la figure 3.5. Après intercalation, les bandes d'absorption correspondant aux carbonates disparaissent et sont remplacées par de nouvelles bandes. Celles-ci se manifestent à 1562 et 1383 cm^{-1} . Leur présence est due aux groupements carboxylates COO^{2-} des acides intercalés. Les groupements CH des chaînes aliphatiques sont caractérisés par des bandes d'absorption à 2917 et 2850 cm^{-1} . Le mouvement de torsion des molécules d'eau, quant à lui, se prononce comme un épaulement de la bande à 1562 cm^{-1} indiquant que peu ou pratiquement pas de molécules d'eau interlamellaires sont présentes au sein de la structure du composé intercalé. D'autre part, la bande d'absorption des OH structuraux est toujours présente indiquant la présence de liaisons hydrogènes⁶⁸. Tous les produits d'intercalation représentés sur la figure 3.4 donnent des spectres infrarouge très similaires à celui de la Pyro-Sébaçate ou Mg-Fe-

sébaçates.

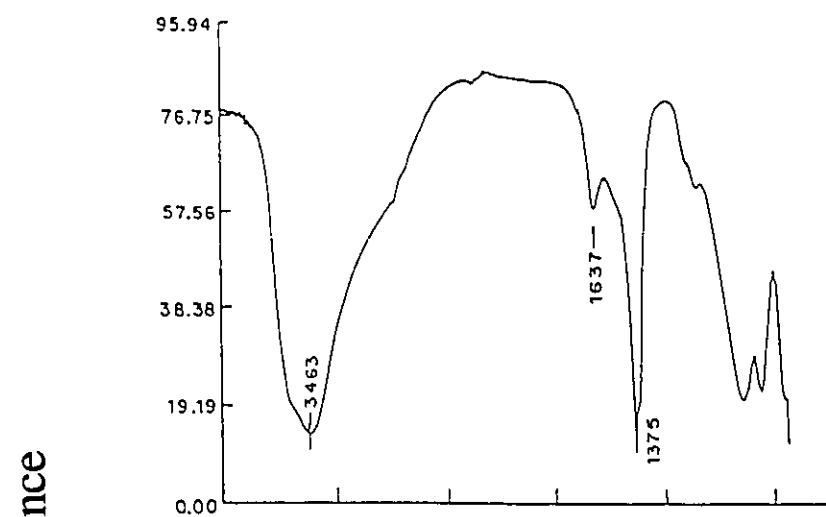


Figure 3.5 Spectre infrarouge de la pyroaurite

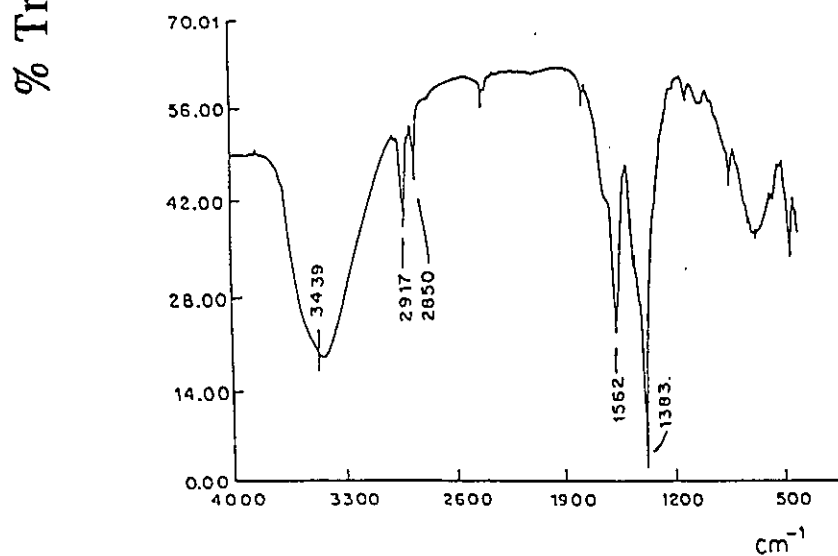


Figure 3.6 Spectre infrarouge de Mg-Fe-sébaçates

3.3.3 Etude des spectres Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une méthode physique qui est largement utilisée dans plusieurs domaines de recherches. Ce fût d'abord les physiciens et les chimistes qui s'en ont servi comme un outil de caractérisation indispensable. Maintenant, et les géologues et les minéralogistes s'y intéressent afin de caractériser les composantes des roches et des sols argileux. Elle a été conçue au début pour analyser un nombre très limité d'éléments mais maintenant elle est utilisée dans plusieurs autres domaines tels la biochimie et la médecine pour s'intéresser aux propriétés de bien d'autres éléments. En chimie, la spectroscopie des rayons γ a apporté une aide précieuse aux chercheurs quant à la connaissance des états d'oxydation des éléments de transition souvent présents dans les minéraux et les argiles naturelles. Elle est aussi parvenue à spécifier les états de coordination d'un grand nombre de complexes métalliques en chimie inorganique et organométallique. Grâce à sa haute précision et à sa sensibilité, cette technique peut déterminer la densité électronique au niveau du noyau et d'autres paramètres liés directement au noyau par l'intermédiaire du déplacement isomérique δ . Toute information concernant la symétrie locale, le degré de distorsion, le désordre chimique ou structural dûs à la présence de défauts peut être apportée par la détermination d'un autre paramètre, l'éclatement ("splitting") quadripolaire Δ .

Taylor¹¹⁸ a enregistré des spectres Mössbauer de deux composés synthétiques de structure apparentée à la pyroaurite: l'hydroxycarbonate de Fe(II)-Fe(III) et l'hydroxycarbonate de Fe(II)-Al(III) appelé "green rust". Lors de cette étude, il a pu différencier entre deux sites différents de Fe(II) grâce aux scissions quadripolaires différentes

obtenues des doublets respectifs. En exposant l'échantillon Fe(II)-Fe(III) à l'air, un des doublets associé au fer à l'état d'oxydation (II) tend à s'atténuer en faveur de celui du fer à l'état d'oxydation (III). Après comparaison avec les spectres du composé Fe(II)-Al(III), il a pu conclure à l'existence d'un certain ordre de distribution cationique.

D'autres chercheurs^{39,119} ont eu recours à cette spectroscopie pour définir l'état d'oxydation du fer des anions hexacyanoferrates intercalés dans l'espace interlamellaire de l'hydrotalcite. Ils ont constaté que selon le type de solvant et selon l'atmosphère utilisés durant la synthèse, les anions interlamellaires pouvaient présenter différents états d'oxydation (II) et (III) pour le fer.

L'utilisation de cet outil d'analyse chimique et physique dans le cadre des composés qui nous intéressent s'est donc limité aux états d'oxydation du fer présent dans l'espace interlamellaire et à la distribution relative des deux états d'oxydation (II) et (III) sur les couches de type brucite. Dans notre cas, on s'est intéressé à utiliser cette technique pour caractériser nos produits afin de voir l'influence que peut avoir l'intercalation d'anions à longues chaînes aliphatiques sur la symétrie octaédrique du fer des couches brucite. En effet le résultat de la diffraction X de poudre a montré qu'une telle intercalation produisait des composés avec une structure interlamellaire en forme de piliers, constitués d'acides dicarboxyliques disposés dans une orientation presque perpendiculaire par rapport aux couches d'hydroxydes mixtes de fer et de magnésium. Par ailleurs, une telle configuration des chaînes aliphatiques est défavorisée entropiquement, ce qui laisse supposer qu'il existe un autre facteur favorisant une telle disposition.

Le spectre Mössbauer enregistré à température ambiante (22°C) de la pyroaurite est représenté sur la figure 3.7. L'analyse de ce spectre montre qu'il est formé d'un doublet centré à $\delta = 0.340$ mm/s et l'éclatement de ce pic, ou encore scission, ou "splitting" quadripolaire Δ est d'une valeur de 0.540 mm/s. Ces deux valeurs de δ et Δ sont caractéristiques des ions ferriques. Aucune présence du fer à l'état divalent n'a été détectée comme on peut le voir sur le spectre par la présence d'un seul doublet.

Si on considère maintenant le spectre correspondant au produit d'intercalation pour lequel $p = 14$, représenté sur la figure 3.8, on constate qu'il possède les mêmes caractéristiques que celui de la pyroaurite. On entend par là, que ce spectre est constitué lui aussi d'un doublet unique impliquant la présence d'un seul type de fer métallique dans la structure de base. D'autre part, les deux paramètres δ et Δ ont des valeurs respectives de 0.321 mm/s et 0.693 mm/s. Encore une fois ces valeurs enregistrées sont dues à la présence du Fe(III).

Les spectres Mössbauer des différents composés d'intercalation pour la série d'acides dicarboxyliques, ont été enregistrés dans les mêmes conditions que ceux qui précèdent. Tous les spectres présentent un seul doublet avec $\delta = 0.33 \pm 0.01$ mm/s et $\Delta = 0.5 - 0.7$ mm/s. Les différentes valeurs des paramètres déduits des spectres correspondant aux différents composés sont réunis dans le tableau 3.2.

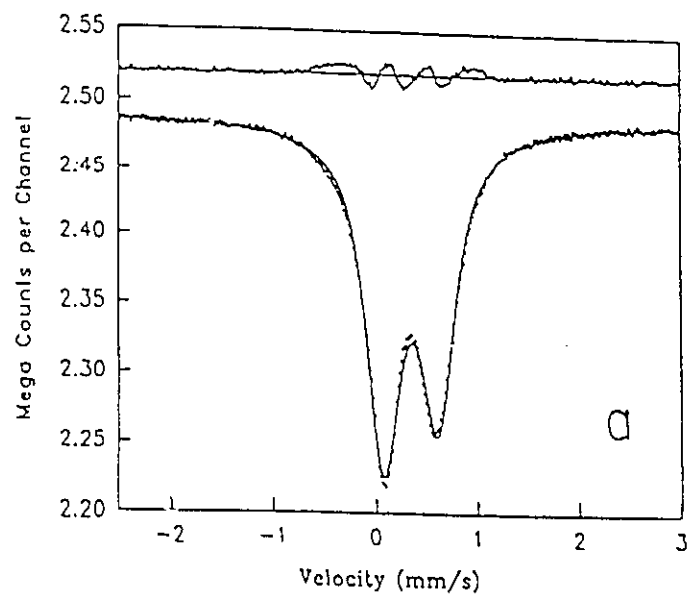


Figure 3.7 Spectre Mössbauer ($T=22^{\circ}\text{C}$) de la pyroaurite

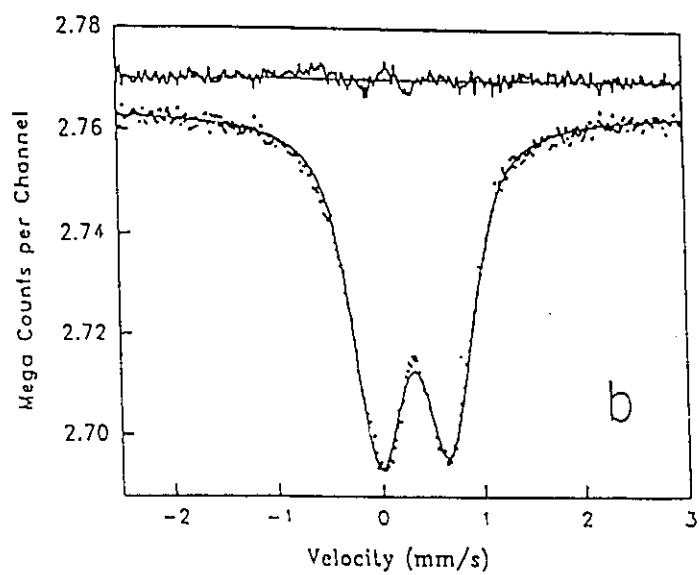


Figure 3.8 Spectre Mössbauer du composé d'intercalation $p = 14$

Composé	$\langle QS \rangle$	$\langle \sigma_{QS} \rangle$	CS	$h./h_+$
CO ₃	0.540	0.082	0.340	1.170
$p = 0$	0.605	0.217	0.325	1.116
$p = 6$	0.631	0.185	0.349	1.133
$p = 10$	0.667	0.225	0.334	1.048
$p = 12$	0.687	0.220	0.321	1.023
$p = 14$	0.693	0.284	0.321	1.040

Tableau 3.2 Paramètres Mössbauer obtenus des spectres correspondant aux différents composés

Légende:

p = nombre de carbone dans [HO₂C-(CH₂)_p-CO₂H]

QS =splitting quadripolaire (Δ)

CS =déplacement isomérique (δ)

σ_{QS} = écart type de QS

$h./h_+$ = facteur de Goldanskii-Kariagan (sera défini dans ce qui suit)

L'analyse des spectres Mössbauer a été effectuée en utilisant la méthode utilisée par Rancourt¹²⁰. Cette technique consiste à considérer la distribution de la scission ou "splitting" quadripolaire (QSD) en utilisant une gaussienne simple ($N = 1$). Cela revient donc à considérer que (QSD) a une forme gaussienne centrée en la moyenne de la scission quadripolaire $\langle QS \rangle$ et possédant une largeur égale à σ_{QS} .

La mesure de $\langle QS \rangle$ reflète la valeur moyenne du degré de distorsion dans l'environnement local des cations métalliques Fe(III). Elle mesure ainsi la symétrie de déformation de la maille. Lorsqu'on trace les différentes valeurs de $\langle QS \rangle$ en fonction de $p + 2$ on obtient le graphique représenté sur la figure 3.9. On remarque que lorsqu'on passe de la pyroaurite carbonatée au premier produit d'intercalation correspondant à $p = 0$, les valeurs de $\langle QS \rangle$ enregistrent un saut brutal. Au delà de ce point, le graphique montre une augmentation continue de $\langle QS \rangle$ en fonction de $p + 2$ jusqu'à $p = 12$. Le point correspondant à $p = 14$ se place en dehors de la courbe joignant les autres points correspondant à $0 \leq p \leq 12$. Ce comportement particulier de la part de ce composé reflète le résultat de diffraction X de ce même composé comme on l'a vu dans la section 3.3.1 de ce chapitre. En effet on avait observé que l'augmentation de l'espace interlamellaire était fonction de la taille de la chaîne aliphatique des acides dicarboxyliques et que pour le composé $p = 14$, l'espacement interlamellaire ne suit plus la même tendance que celle des autres produits.

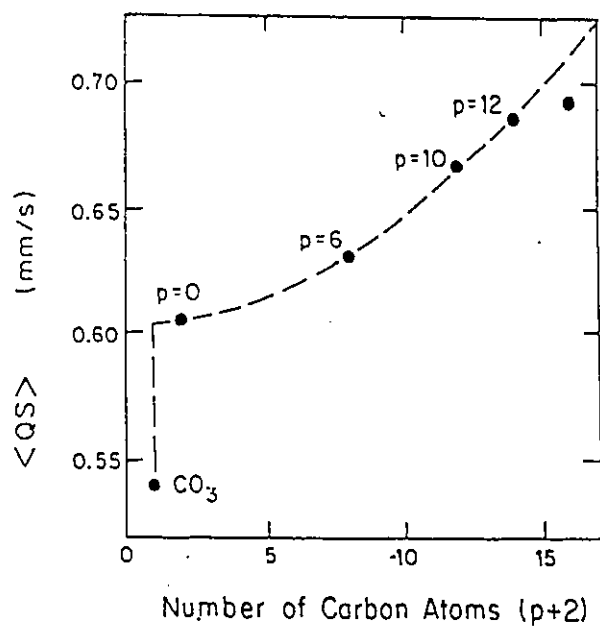


Figure 3.9. Variation de $\langle QS \rangle$ en fonction de $p + 2$
 (p = nombre de carbones dans $[HO_2C-(CH_2)_p - CO_2H]$)

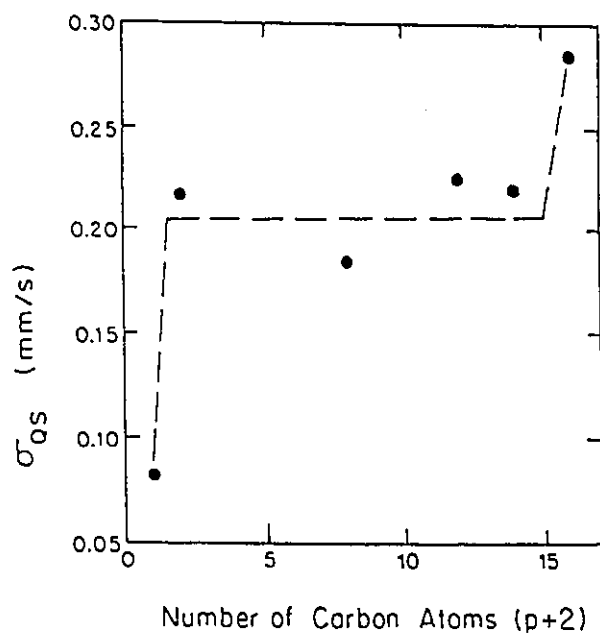


Figure 3.10 Variation de σ_{QS} en fonction de $p + 2$

Comme on l'a expliqué plus haut le paramètre $\langle QS \rangle$ mesure le degré moyen des distorsions locales pour un matériau particulier. Si l'on considère maintenant σ_{QS} , qui n'est autre que la largeur de la distribution de la scission quadripolaire (QSD)¹²⁰, on mesurerait alors la variabilité de l'environnement local du Fe(III) pour un composé donné. En déterminant cette quantité pour les différents composés, on devrait savoir comment change l'environnement local du Fe(III) d'un point à l'autre. En traçant σ_{QS} en fonction de $p + 2$, on obtient le graphique de la figure 3.10. Le tracé présente trois branches correspondant chacune à des comportements différents. La première partie du graphique montre un saut brutal lorsqu'on passe de la pyroaurite au premier produit d'intercalation. Pour $p = 0-12$, σ_{QS} garde des valeur constantes (≈ 0.2 mm/s). Lorsqu'on passe de $p = 12$ à $p = 14$, on constate que l'on est en présence d'une variation brutale de σ_{QS} . Le premier saut dans le graphique pourrait être associé à un changement brutal des sites d'intercalation quand on passe des carbonates aux dicarboxylates, alors que le second changement brutal pourrait être dû à une augmentation de désordre causée par le non alignement des chaînes aliphatiques pour le composé en question ou bien par un entassement des molécules organiques à l'intérieur de l'espace interlamellaire.

Un autre paramètre apporté par la spectroscopie Mössbauer, appelé effet Goldanskii-Kariagan^{120,121}, s'est avéré très important quant à la caractérisation de nos produits. Dans ce cas on s'intéresse à l'asymétrie qu'enregistre le doublet élémentaire fourni par les spectres Mössbauer. L'aire de cette asymétrie est obtenue par l'intermédiaire du rapport h_- / h_+ défini comme étant le rapport entre les hauteurs des lignes ou pics Lorentzien à faible et à vitesse élevée. Ce facteur se rapporte au fait que les vibrations asymétriques du Fe(III) peuvent être à l'origine de l'asymétrie des intensités des pics d'absorption du doublet du ^{57}Fe . On peut formuler l'effet Goldanskii-Kariagan comme étant une mesure de l'anisotropie des vibrations du Fe(III) et par conséquent celle de ses liaisons à la maille. Cette anisotropie est d'autant plus grande que le rapport h_- / h_+ est plus éloigné de l'unité; un lien isotropique correspond à $h_- / h_+ = 1$. La figure 3.11 montre comment varie ce rapport avec le nombre d'atomes de carbones contenus dans les chaînes aliphatiques des acides dicarboxyliques. On constate que le tracé est sous forme d'une droite décroissante quand on passe de $p = 0$ à $p = 14$. On peut constater que l'anisotropie des liaisons et des vibrations diminue avec l'augmentation de la distance interlamellaire. Ce comportement est vraisemblablement causé par des forces de liaisons ioniques à longue distance, plutôt que par une compression des octaèdres qui constituent la structure lamellaire de base des composés de type hydrotalcite.

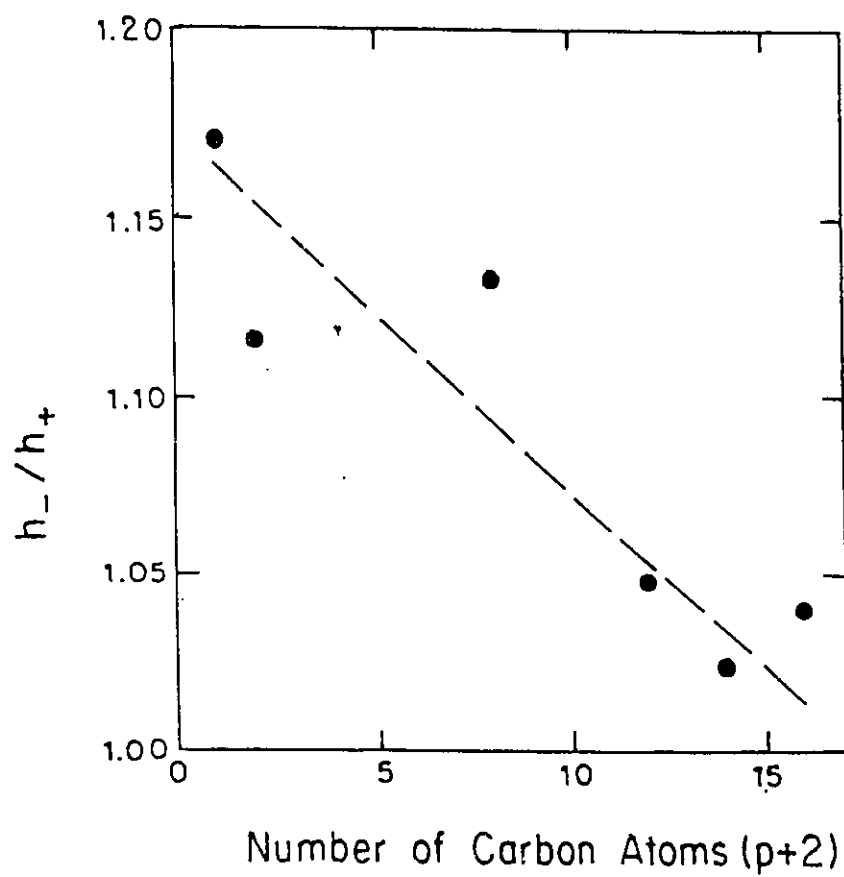


Figure 3.11 Variation de h_- / h_+ en fonction de $p + 2$

3.3.4 Analyse thermogravimétrique.

Le diagramme ATG du produit carbonaté, soit la pyroaurite, est représenté sur la figure 3.12. Ce comportement thermique est caractérisé par deux transitions^{65,68,113}:

- la première, endothermique, se produit à faibles températures sur un intervalle qui s'étend jusqu'à environ 250°C, correspond à la perte d'eau faiblement adsorbée à la surface en plus de l'eau interlamellaire. Cette évaporation de molécules d'eau s'effectue sans effondrement de la structure en couches du composé. Cette étape est réversible.

- la deuxième se manifeste à des températures plus élevées, entre 300 et 500°C. Elle est due à la perte des hydroxyles des couches brucitiques, accompagnée de la décomposition des anions interlamellaires qui sont des carbonates dans ce cas-ci.

L'évolution de la masse en fonction de la température a été effectuée sur deux composés seulement de la série ayant été synthétisés dans la partie 3.2 à cause du manque d'échantillons pour les autres produits. Ainsi on a pu enregistrer la décomposition pondérale pour les produits Dod-pill et Hex-pill correspondant respectivement aux produits d'intercalation $p = 12$ et 14. Elle est représentée sur les figures 3.13 et 3.14.

Les deux composés montrent des comportements similaires. L'analyse des deux spectres montre qu'ils sont tous les deux sujets à deux pertes de masse. L'une à faibles températures entre 60 et 150°C attribuée à la désorption de l'eau de surface. La deuxième perte de masse qui se manifeste entre 400 et 500°C est beaucoup plus importante, enregistrant 53.14 et 57.45 % respectivement de perte de poids. Ce pourcentage massique est assigné à la déhydroxylation des couches métalliques, en plus de la combustion des produits organiques⁵⁴.

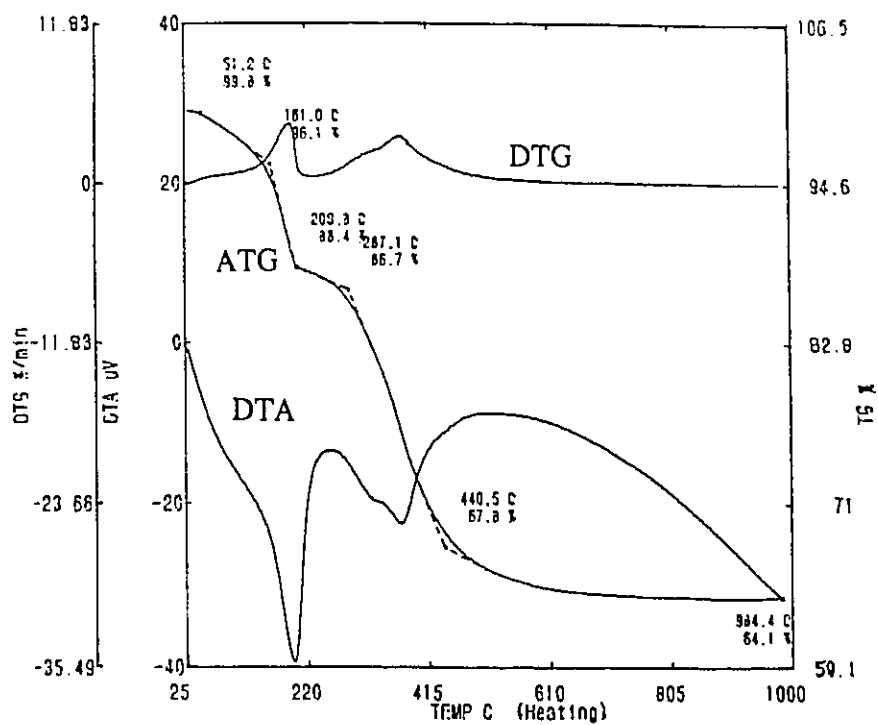


Figure 3.12 Diagramme ATG de la pyroaurite

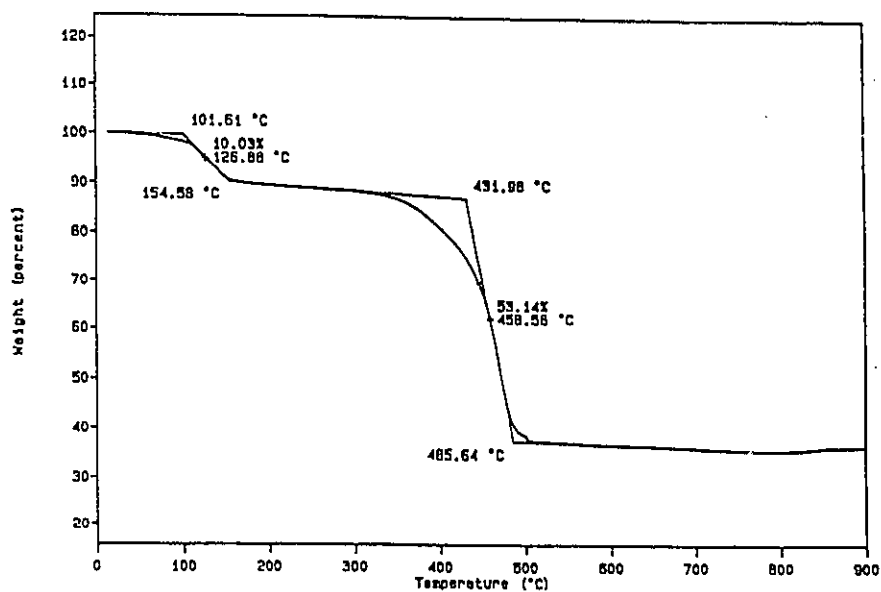


Figure 3.13 Diagramme ATG de Dod-pill

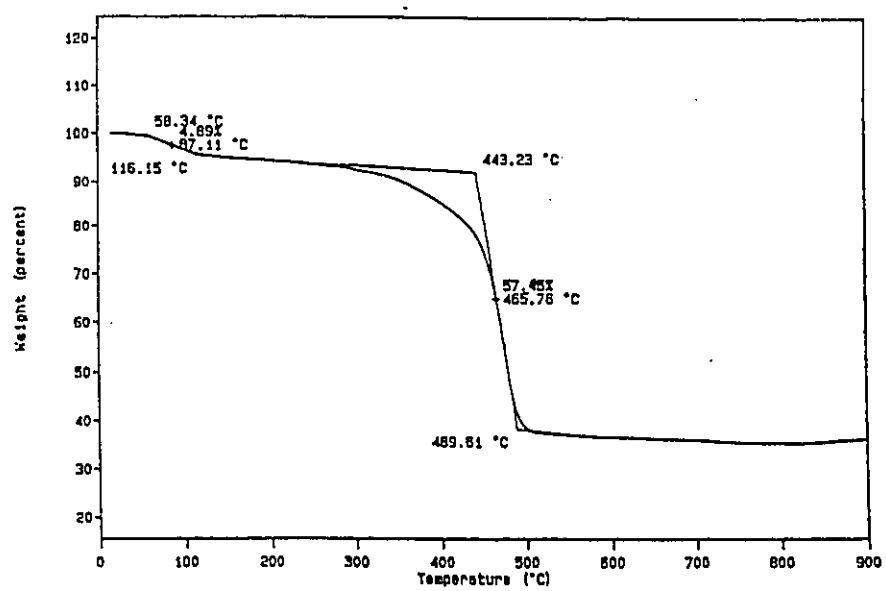
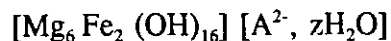


Figure 3.14 Diagramme ATG du composé Hex-pill

3.3.5. Analyse chimique

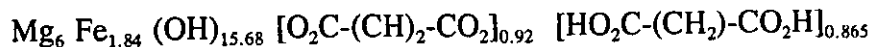
Le résultat de l'analyse chimique des différents produits est représenté dans le tableau 3.3. En considérant la formule chimique idéale pour des composés intercalés avec des dianions et dont le rapport des métaux $M(II)/M(III) = 3$, on arrive à:



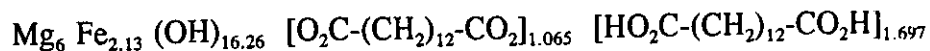
Le pourcentage des cations métalliques a été fourni grâce à l'analyse par fluorescence de rayons X, utilisant la méthode des fusions (mélange du produit en poudre et du borax dans un pourcentage bien défini suivi d'une fusion du mélange et moulage en forme de disques plats). D'autre part, les pourcentages en hydrogène et en carbone ont été effectués par les laboratoires d'analyse chimique de Guelph.

Si on considère les trois derniers composés, on arrive aux formules chimiques approchées qui suivent:

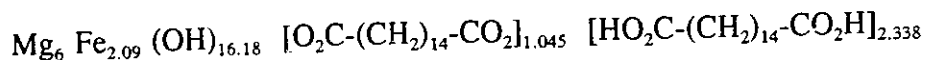
$$p = 10,$$



$$p = 12,$$



$$p = 14,$$



Comme on peut le constater, on se retrouve avec une quantité importante de molécules organiques, plus que ce qui est normalement requis pour neutraliser l'excès de charges positives présent dans les couches métalliques. Ce comportement a déjà été observé dans ce genre de composés⁶¹ et a été expliqué par la densité de charges de ces composés qui pousse les molécules linéaires à se tasser les unes à côté des autres conduisant alors à un remplissage de l'espace interlamellaire. Ce remplissage est tellement dense qu'il ne laisse pas de chance aux molécules d'eau d'y prendre place elles aussi. Les spectres de l'analyse thermogravimétrique confirment ce qui a été avancé par l'inexistence de perte de poids entre 200 et 300°C approximativement.

Pour les deux premiers intercalats, l'établissement d'une formule chimique approchée s'est avéré difficile si on tient compte de la formule idéale proposée plus haut. D'autre part, il nous a été impossible d'effectuer une analyse thermique pour ces produits, faute d'échantillons, ce qui aurait aidé à vérifier le pourcentage d'eau interlamellaire et aussi une estimation de la quantité d'anions interlamellaires.

	%C	%H	%Mg	%Fe	Mg/Fe
$p = 0$	2.88	2.13	9.60	6.88	3.22
$p = 6$	3.37	3.16	9.54	6.50	3.37
$p = 10$	30.18	6.69	17.11	12.06	3.26
$p = 12$	35.87	6.72	11.25	9.17	2.81
$p = 14$	43.23	7.78	9.71	7.76	2.87

p = nombre d'atomes de carbone dans: $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}]$

Tableau 3.3 Résultats de l'analyse chimique

3.3.6. RMN MAS du ^{13}C

Malgré la présence d'une quantité importante de Fe(III) paramagnétique, un spectre de résonance magnétique nucléaire a été enregistré pour le ^{13}C dans le cas du composé d'intercalation correspondant à $p = 8$, soit Pyro-Sébaçates. Ce spectre est représenté sur la figure 3.15a. On remarque qu'il est formé de deux pics de résonance ayant des déplacements chimiques de 182 ppm et approximativement 30 ppm⁵⁵. Le premier déplacement est assigné aux groupements carbonyles présents dans l'acide sébacique, alors que le second représente la résonance des groupements méthylènes de la chaîne aliphatique. Lorsqu'on travaille sous la condition du déphasement dipolaire (Dipolar Dephasing ou DD)¹²², figure 3.15b, on constate que le pic d'absorption étalé autour de 30 ppm disparaît presque complètement. Afin d'établir une comparaison avec ce résultat, on a effectué la même expérience avec l'hydroxyde mixte Zn-Al intercalé avec l'acide sébacique. Ce produit a montré un spectre de diffraction X de poudre avec un $d_{001} = 18.5\text{\AA}$. Les spectres ^{13}C CP/MAS et DD/MAS du composé sont représentés respectivement sur les figures 3.16a et 3.16b. Le déplacement chimique du ^{13}C des groupements carbonyles se situe à 185.3 ppm. On retrouve en plus trois résonances qui se situent à 28.6, 34.2 et 35 ppm et qui correspondent aux déplacements des carbones méthyléniques comme le présente la figure 3.16.a. Lorsqu'on effectue une expérience de "Dipolar dephasing", figure 3.16.b, les résonances des $-(\text{CH}_2)-$ disparaissent totalement du spectre.

La disparition du signal $^{-13}\text{CH}_2$ - après déphasement dipolaire dans les deux composés montrés plus haut, est une indication de la rigidité de la chaîne aliphatique. Cette constatation est en accord avec les résultats de la diffraction X qui montrent un arrangement presque

perpendiculaire des anions interlamellaires par rapport aux couches brucitiques.

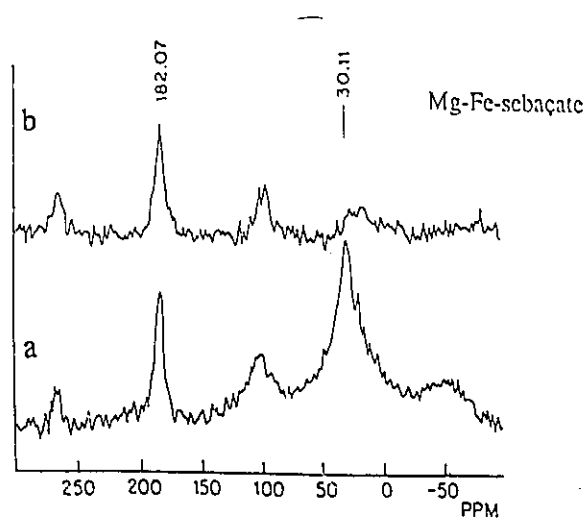


Figure 3.15 (a) Spectre ^{13}C CP/MAS de Mg-Fe-sébaçates

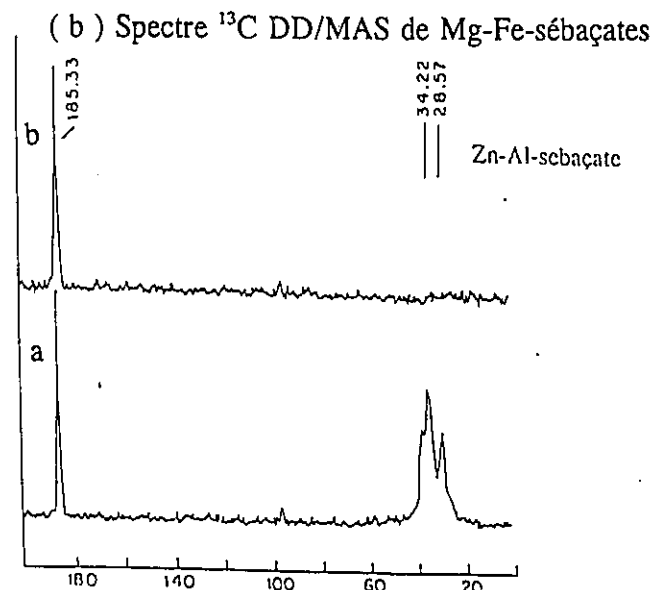


Figure 3.16 (a) Spectre ^{13}C CP/MAS de Zn-Al-sébaçates

(b) Spectre ^{13}C DD/MAS de Zn-Al-sébaçates

3.4 Interprétation des résultats et conclusion

L'étude qui vient d'être entamée sur les composés dérivés de la pyroaurite a montré qu'il était possible d'obtenir des produits d'intercalation ayant une architecture interlamellaire en forme de piliers. Il est à noter que le domaine de l'intercalation au sein de ces composés demeurait inconnu au moment où nous avons entamé cette étude. Hansen *et al*¹¹⁹ ont été les seuls à penser à la possibilité d'échange anionique dans des composés de type pyroaurite. Au cours de leur étude, ils ont pu échanger les carbonates présents naturellement dans la pyroaurite avec différents anions tels que les chlorures, les sulfates et les nitrates. Cet échange a été rendu possible en utilisant le glycérol à l'état liquide ou à l'état gazeux, ce qui leur a fourni des composés assez cristallins comme l'a montré l'analyse des spectres de diffraction X de poudre des produits obtenus.

L'intercalation d'une série d'acides dicarboxyliques au sein de l'espace interlamellaire de l'hydroxyde lamellaire mixte au fer et au magnésium a été effectuée par voie directe et sans agents intermédiaires. Cette synthèse a fourni des composés lamellaires dont la structure inter-couche est sous forme de piliers comme l'a montré l'analyse des spectres de diffraction X de poudre. Ces piliers sont constitués par les molécules organiques à longues chaînes aliphatiques. Leur présence a été confirmée par la spectroscopie infrarouge qui, de plus, a révélé à côté de cela que les anions carbonates ne font pas partie de la structure interlamellaire. La disposition des molécules organiques en configuration trans ajoute à la particularité de ces composés. Un facteur déterminant d'une telle conformation est celui de

la composition chimique de ces produits. En effet, l'analyse chimique a montré que les molécules d'acides dicarboxyliques sont tassées entre les couches brucitiques de manière à adopter une orientation quasi perpendiculaire. Ce comportement est connu dans la grande classe des composés de type hydrotalcite. Etant des produits qui possèdent une densité de charges assez élevée comparée à celle des smectites, tout composé organique linéaire tendrait à remplir l'espace interlamellaire d'une manière très dense. L'analyse thermique est venue confirmer le résultat de l'analyse élémentaire en montrant une perte de poids assez importante entre 400 et 500°C d'environ 55%. Une telle valeur rend compte de la teneur élevée en produits organiques dans l'espace interlamellaire. Sur la base de l'analyse chimique et de la densité de charges, on est arrivé à estimer une distance moyenne entre les groupements méthyléniques des différentes chaînes de 2.5 Å, ce qui laisse peu d'espace entre les chaînes méthyléniques. La résonance magnétique nucléaire de l'état solide du ^{13}C par la technique du déphasement dipolaire (DD) a montré que ces chaînes méthyléniques étaient très rigides. Ce résultat a été supporté aussi par l'analyse chimique montrant le tassement des anions l'un à côté de l'autre.

En conclusion, on peut dire que notre étude sur la possibilité d'intercalation dans la pyroaurite par voie directe a montré que cette méthode est une voie efficace de synthèse, comme c'est le cas aussi pour le système Zn-Al²¹. On sait par ailleurs que l'intercalation directe d'anions autres que les carbonates a toujours posé des problèmes pour beaucoup de chercheurs^{31,53}, ce qui a poussé la recherche à essayer de trouver d'autres méthodes indirectes^{43,54,55,60}, conduisant à l'incorporation d'anions de toutes les espèces possibles.

Chapitre IV

Etude du système Li-Al-Phénylphosphonates

4.1 Structure des composés $[M^{1+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{(2x-1)}[A^{n-}_{(2x-1)/n}] \cdot yH_2O$

Comme il a été mentionné à la section 1.2.2.1 du chapitre d'introduction, la formule chimique des hydroxydes lamellaires peut être étendue si on remplace M^{2+} par M^+ . En effet, il a été montré^{123,124} que des composés ayant une structure de type hydrotalcite peuvent être synthétisés en choisissant $M^+ = Li^+$. Leur formule chimique est alors représentée par $[LiAl_2(OH)_6]_2[CO_3, mH_2O]$. Dans ce type de composés, les feuillets métalliques sont construits à partir de couches $Al(OH)_3$, dans lesquelles les cations monovalents sont logés dans les sites octaédriques vacants de Al^{3+} . Cette substitution entraîne un excès de charges positives sur les couches hydroxylées qui est compensé par la présence d'anions interlamellaires.

Il a été montré¹²⁵ que la formation de tels composés peut se produire en oxydant des feuilles d'aluminium ou bien de la poudre d'aluminium dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de lithium ou de carbonate de lithium. D'autre part, certains chercheurs¹²⁶ ont

suivi la modification de la cristallinité des hydroxydes d'aluminium en présence de lithium et ont remarqué que lorsqu'on augmente le rapport Li/Al on régénère la formation d'un produit à partir de la bayerite, dont l'allure du spectre RX est similaire à celle des composés de type hydrotalcite.

La réaction de ce dérivé d'hydrotalcite avec l'hydroxyde de sodium donne naissance à un nouveau composé $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ¹²⁷. Cet oxyde peut être obtenu aussi lorsqu'on traite le composé de type hydrotalcite avec $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ ^{128,129}. Il possède la caractéristique d'avoir une aire de surface élevée et d'être stable avec le temps et la température.

D'autre part, ces composés de type hydrotalcite ont été le siège de réactions d'échange anioniques^{50,130} au cours desquelles les ions chlorures ont été échangés par une variété d'anions organiques, inorganiques et organométalliques. La réactivité des anions oxovanadates a été suivie au sein de Li-Al ¹³¹ et a procuré, par traitement thermique, des entités polymériques qui possèdent des propriétés d'oxydation sélectives très importantes. L'hydroxyde Li-Al-Cl peut jouer aussi un rôle très important en orientant la disposition des molécules au sein de l'espace interlamellaire et en conduisant à un arrangement ordonné des dipôles ce qui fournit par conséquent des propriétés d'optique non-linéaire pour des molécules organiques qui n'en possèdent pas dans leur état cristallin naturel¹³², comme c'est le cas de l'acide 4-nitrohippurique.

Finalement, comme tous les autres composés de type hydrotalcite, la nature du traitement thermique ainsi que la durée de ce traitement influence énormément la texture et la taille des particules de ces produits^{133,134}.

Les nombreux travaux^{123,124,126} qui ont été entamés sur les hydroxydes lamellaires doubles à base d'aluminium et de lithium ont montré une structure en couches d'octaèdres chargés positivement entre lesquels s'intercalent des couches d'anions et de molécules d'eau afin de conserver la neutralité du système. Ils sont très similaires aux composés de la même série à base de métaux divalents et trivalents, tout au moins de point de vue des propriétés chimiques et physiques. Pourtant ils en diffèrent du point de vue structural. Cette différence réside dans le fait qu'on n'observe pas d'ordre cationique dans les premiers, alors que les derniers sont très reconnus pour la distribution ordonnée de leurs cations dans les couches brucites. La figure 4.1¹²³ compare les deux structures en question, montrant ainsi la différence de symétrie qui en résulte.

Sur la figure 4.1a, les atomes de Al sont arrangés comme dans la bayerite ou gibbsite^{135,136} et les sites vacants sont remplis par les cations Li^+ . Des anions sont présents entre ces couches afin d'équilibrer l'excès de charges positives introduites par l'insertion du lithium. Une augmentation du paramètre b ($5.073 \text{ \AA}$) de la maille de la gibbsite est observée quand on passe au composé Li-Al ($5.32 \text{ \AA}$). La symétrie de la maille est hexagonale selon les résultats de la transmission électronique et de la diffraction électronique¹²³, avec un paramètre de maille égal à $a = a'\sqrt{3}$ ($a' \approx 3.11 \text{ \AA}$). La densité de charge de ce système est alors égale à $25 \text{ \AA}^2/\text{charge}$.

Les figures 4.1b et 4.1c montrent les deux arrangements cationiques possibles pour les composés de type hydrotalcite ayant un rapport $M^{2+}/M^{3+} = 3$. L'arrangement de la figure 4.1b est basé sur une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille $a = 2a'$ ²². Celui de la figure 4.1c est effectué en considérant une symétrie orthorhombique avec $a = a'\sqrt{3}$ et b

$= 2a'$. Pour ces composés, la densité de charge est égale à $33.5 \text{ \AA}^2/\text{charge}$.

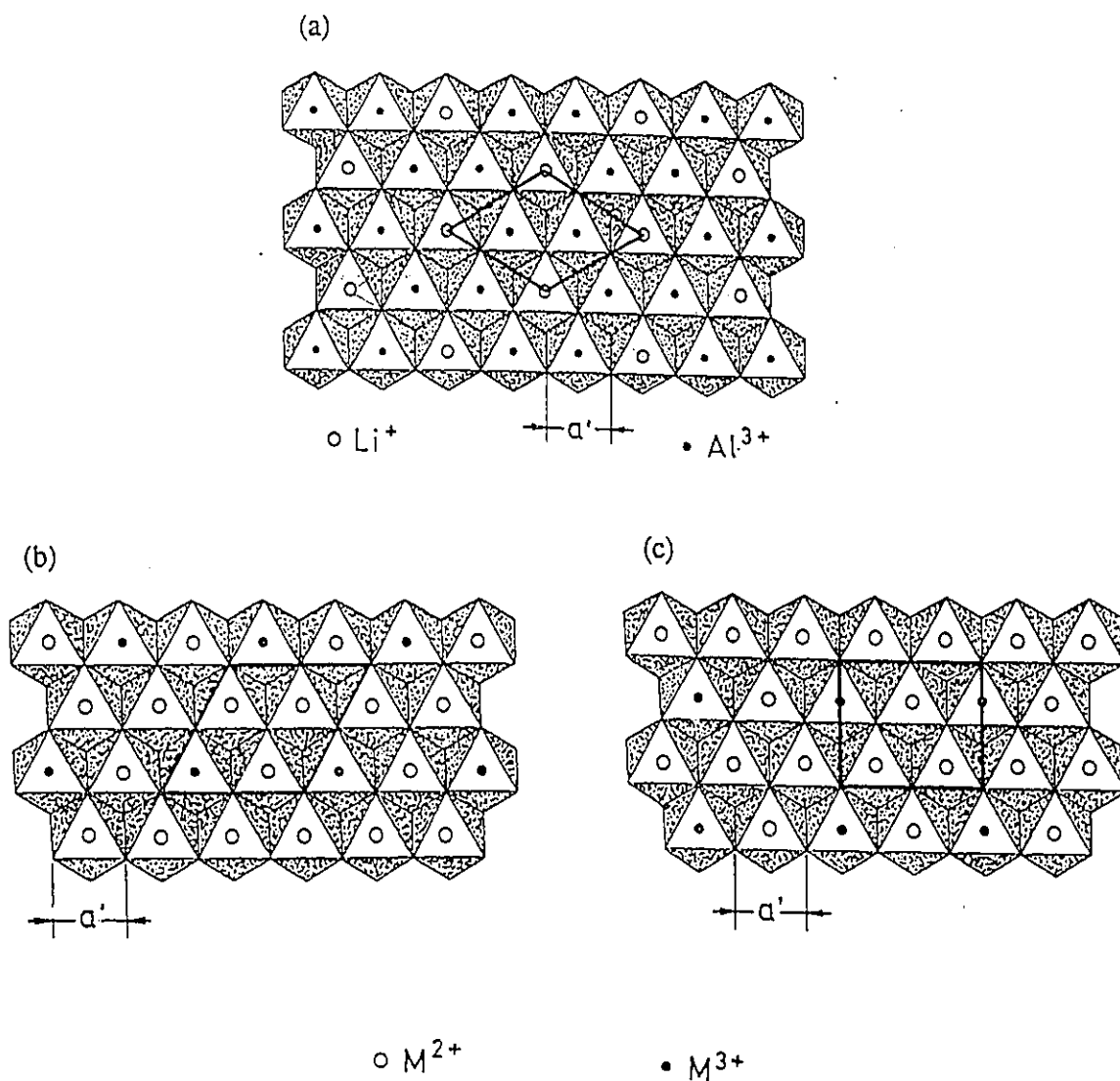


Figure 4.1¹²³ Arrangement cationique dans les couches octaédriques pour:

(a) Li-Al, (b) et (c) hydrotalcite ayant $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3$

La structure de base du composé qu'on étudie peut être décrite comme dérivant de la bayerite ou de la gibbsite^{123,124,126,137,138}. La bayerite a une structure monoclinique avec une légère distorsion hexagonale : c'est pourquoi on lui assigne une symétrie pseudo-hexagonale avec des paramètres $a = 5.1 \text{ \AA}$ et $c = 4.7 \text{ \AA}$ ¹³⁵. Dans la bayerite¹³⁵, les atomes d'oxygène forment un empilement de sphères presque compact. Les atomes d'aluminium se situent aux centres d'antiprismes (octaèdre distordu). Ainsi les distances O-O sont plus courtes pour les faces triangulaires (2.61-3.00 $\text{\AA}$) et les sommets communs (2.92-3.01 $\text{\AA}$) que pour les sommets des faces des sites vacants (3.16-3.24 $\text{\AA}$). Les couches ainsi décrites sont semblables à celles de la gibbsite ou la bayerite. La différence entre les deux types d'hydroxyde d'aluminium réside dans le fait que la séquence des couches d'hydroxydes n'est pas la même dans les deux cas. Pour la gibbsite¹³⁶, cette séquence est AB-BA-AB-..... alors que dans le cas de la bayerite elle suit AB-AB-AB-.... Dans Al(OH)_3 , les atomes d'aluminium occupent les deux tiers des sites octaédriques d'une structure en couches de groupements hydroxyles. Quand les atomes de lithium s'incrustent dans la structure par réaction avec les sels de lithium, celui-ci occupe les sites vacants laissés par l'aluminium sur les couches de Al(OH)_3 . Cet emplacement de Li produit une expansion de la maille dans une direction perpendiculaire aux couches de la bayerite dans le but de pouvoir loger deux molécules d'eau et un ion hydroxyle par maille élémentaire.

Les deux types de minerais, la bayerite et la gibbsite¹³⁸⁻¹⁴⁰ réagissent avec les sels de lithium pour donner des composés ayant des couches d'hydroxydes mixtes: $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^-$, chargées. Afin de neutraliser la charge excédentaire, des anions hydroxylés et des molécules d'eau sont nécessaires.

La présente étude a pour objectif d'élargir le domaine d'exploration du système hydroxylé Li-Al qui, jusqu'à présent reste relativement ambigu¹²⁴. La première étude concernant les propriétés d'échange anionique dans cette classe particulière des hydroxydes lamellaires vient d'être menée par un groupe de chercheurs¹⁴¹. Ils ont conclu que ces composés pouvaient échanger leurs carbonates, en milieu acide, avec des nitrates, des chlorures et des vanadates sans détruire la structure lamellaire de base. D'autres chercheurs¹⁴² se sont intéressés à incorporer des acides carboxyliques à longues chaînes aliphatiques ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n=10, 12, 14$), dans des composés Li-Al par échange des chlorures du produit de départ avec les anions carboxyliques. Ils ont obtenu des produits intercalés avec une structure interlamellaire constituée d'une monocouche d'anions disposés perpendiculairement par rapport aux couches de type bayerite. L'analyse à l'infrarouge leur a apporté la preuve d'une configuration rigide des groupements méthylènes, en trans. Le mode d'intercalation adopté pour le composé Li-Al-Cl a été calqué sur le système Mg-Al-Cl et a montré un espace interlamellaire formé de couches doubles d'anions carboxyliques aussi bien qu'un comportement différent après traitement thermique. Les mêmes auteurs¹⁴³ ont récemment utilisé ces produits d'intercalations pour étudier l'adsorption de pyrène et ont conclu que les produits intercalés montrent un comportement de tamis moléculaire pour les composés hydrophobiques. Ce caractère est étroitement lié à la distance interlamellaire et à la manière de la disposition des anions interlamellaires.

Etant donné qu'il n'y a eu qu'un nombre très limité d'études concernant le système Li-Al, on s'est alors proposé d'effectuer l'intercalation d'un anion divalent soit l'acide phénylphosphonique (PhP) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ entre les couches métalliques, par échange anionique.

4.2 Synthèse des produits

4.2.1 Synthèse de Li-Al-Cl

Li-Al-Cl a été préparé selon la méthode décrite par Borja et al ¹⁴²: 0.2 mole d'hydroxyde de sodium a été dissoute dans de l'eau pure bouillante (80 ml) et a été par la suite ajoutée lentement à 0.05 mole d'aluminium en poudre jusqu'à dissolution complète de ce dernier. La solution grisâtre ainsi obtenue était fortement basique. Du chlorure de lithium (0.025 mole) a été ajouté au mélange réactionnel en solution dans 20 ml d'eau pure. Ceci a conduit à l'apparition d'un précipité noir qui s'est transformé par la suite en un gel blanc-gris. Ce dernier a été porté à 100°C pendant 24 h. A la fin du traitement thermique, la solution a été filtrée et le résidu résultant placé dans 100 ml d'une solution de chlorure de sodium (0.5 M) avec agitation pendant 24 h à la température de la pièce. Le produit final a été filtré et lavé avec de l'eau distillée désionisée jusqu'à neutralité du filtrat, puis séché à l'air. La poudre obtenue était d'une couleur grise très pâle.

4.2.2 Intercalation organique: réaction d'échange anionique⁶⁹

Environ 100 mg du produit obtenu ci-dessus sont mis en suspension dans 5 ml d'une solution aqueuse (0.1 M) de l'acide phénylphosphonique. Le mélange est chauffé pendant deux jours à 65-70°C. La solution surnageante est décantée et le matériau solide est porté à réagir une seconde fois avec 5 ml de la même solution organique (0.1 M) pendant 48h à 65-70°C. La solution est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau désionisée jusqu'à neutralité du filtrat. Le résidu est finalement laissé sécher à l'air.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Spectres de diffraction X de poudre:

Le spectre de diffraction X de poudre du composé Li-Al-Cl est montré sur la figure (4.2). L'allure et l'intensité décroissante des pics en fonction de l'angle de diffraction 2θ , révèlent une structure lamellaire en couches pour le produit en question¹⁴⁴. Les réflexions situées à $2\theta = 11.9, 23.7$ et 36.3° peuvent être indexées comme étant des réflexions (hkl) = (002), (004) et (006) respectivement, correspondant à des espacements interlamellaires $d_{002} = 7.44 \text{ \AA}$, $d_{004} = 3.75 \text{ \AA}$ et $d_{006} = 2.52 \text{ \AA}$ d'une maille pseudo-hexagonale. Le spectre ainsi obtenu peut être comparé à celui de l'hydrotalcite synthétique $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_6]$ ^{32,54}. La seule grande différence entre les deux spectres est représentée par l'apparition d'une diffraction à $2\theta \approx 20^\circ$ dans le spectre correspondant au système Li-Al-Cl et l'élargissement des pics en ce qui concerne l'hydrotalcite. L'indexation du pic à $2\theta = 20^\circ$ a été longuement discutée par plusieurs chercheurs. Serna *et al*¹²³ ont observé le même phénomène et l'ont indexé comme étant une diffraction (101) dans une maille pseudo-hexagonale. Par ailleurs, on attribue la présence d'une telle diffraction à un arrangement ordonné des atomes de Li et d'Al. On pourrait aussi utiliser la présence de cette réflexion comme un critère de l'existence d'un ordre cationique à l'intérieur des couches octaédriques pour tout le groupe des minerais de type hydrotalcite. Gastuche *et al*¹³ ont aussi observé une réflexion à $4.57 \text{ \AA}$ lors de leur étude sur le système Mg-Al-Carbonate. Ils ont expliqué sa présence par l'existence d'un certain degré d'ordre cationique. Par ailleurs, il n'a jamais été mentionné auparavant un quelconque ordre cationique du genre dans les composés de type hydrotalcite⁶. L'existence d'un désordre

turbostratique est généralement permanente dans ce genre de composés et est représenté par l'existence de raies sous formes de bandes larges et dissymétriques¹⁴⁵.

La valeur fournie par d_{002} correspond à l'épaisseur des couches métalliques (≈ 4.8 Å) plus la hauteur qui les sépare, l'espace interlamellaire. Pour le composé qui nous intéresse, $d_{002} = 7.44$ Å (figure 4.2), espace requis pour accommoder un ion chlorure^{35,146}.

Lorsqu'on intercale l'acide phénylphosphonique par échange anionique avec les chlorures présents dans l'espace interlamellaire du composé ci-dessus, le premier pic apparaissant sur le spectre est déplacé vers des valeurs angulaires plus élevées ($2\theta = 6^\circ$). Ce pic est associé à l'espacement interlamellaire $d_{001} = 14.48$ Å (figure 4.3). Lorsqu'on soustrait la valeur de l'épaisseur des couches brucitiques (≈ 4.8 Å), on tombe sur une valeur de 9.7 Å. La taille de l'acide phénylphosphonique est égale à 8.5 Å et l'espace disponible pour cette molécule d'après le spectre de diffraction X est plus grand de 1.1 Å. Comme première interprétation, on peut suggérer une orientation perpendiculaire des molécules organiques avec existence de molécules d'eau interlamellaires, ce qui serait à vérifier par d'autres techniques. Par ailleurs, le caractère lamellaire du composé intercalé est clairement montré par l'apparition des réflexions de premier et de second ordre¹⁴⁷.

On remarque d'après l'allure du spectre, que seulement certaines réflexions sont observées, en particulier dans la zone des angles élevés. D'autre part, l'indexation du premier pic est (001) car après intercalation, la symétrie de la structure n'est plus conservée à cause des contraintes que subissent les couches métalliques de la part des intercalats. Ce comportement a souvent été observé lors des intercalations de divers produits organiques dans des structures lamellaires¹⁴⁸⁻¹⁵³.

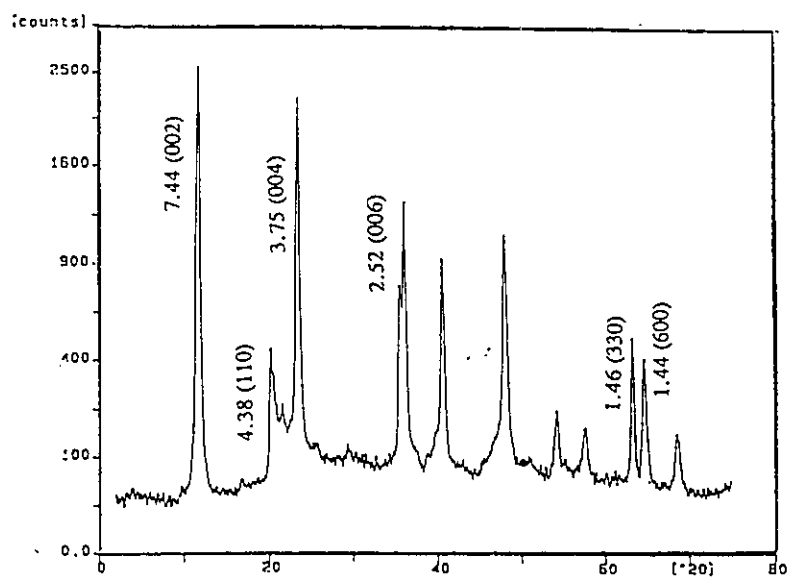


Figure 4.2 Spectre de diffraction X de poudre de Li-Al-Cl

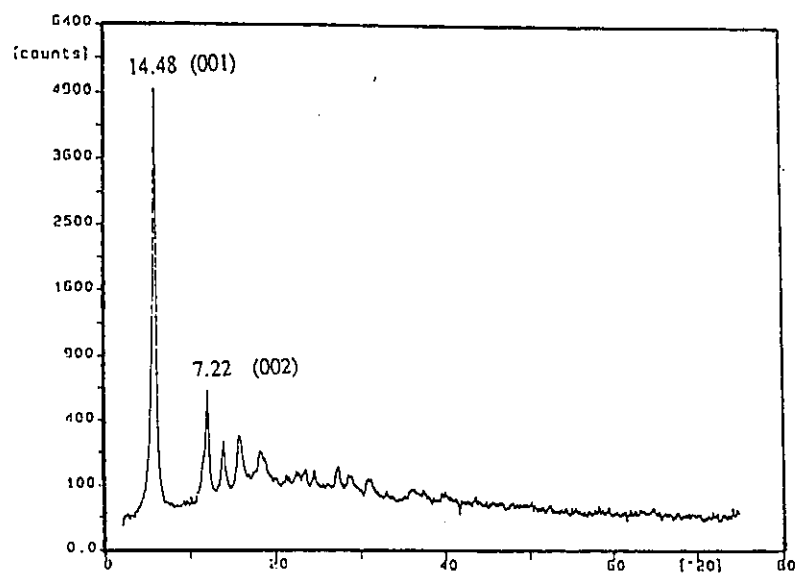


Figure 4.3 Spectre diffraction X de poudre de Li-Al-PhP

4.3.2 Analyse infrarouge

Le spectre représentatif du composé Li-Al-Cl est montré sur la figure 4.4. L'analyse montre une bande d'absorption très large et étendue entre 3000 et 3500 cm^{-1} , qui est très caractéristique pour ces composés^{107,117}, et associé à la présence des liaisons hydrogènes dans le système⁶⁸. La bande associée à la déformation des molécules d'eau se manifeste à environ 1650 cm^{-1} . On observe aussi une autre bande à 1372 cm^{-1} attribuée à la présence des carbonates. Par ailleurs les bandes qui apparaissent en dessous de 1000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la maille Al-O

Le produit d'intercalation donne le spectre d'absorption représenté sur la figure 4.5. Comme on peut le constater par comparaison avec la figure 4.4, on a apparition de nouvelles bandes d'absorption dans la région 1000-1200 cm^{-1} associées au domaine de vibrations des groupements PO_3 ¹⁵⁴. Des spectres similaires ont déjà été obtenus lors de la synthèse de composés lamellaires métallophosphonatés¹⁵⁵. Les principales bandes associées au groupement phénylphosphonate se résument comme suit¹⁵⁶:

1050-870 cm^{-1}	$\Rightarrow$ P-O
1250-1160 cm^{-1}	$\Rightarrow$ P-O
1040-920 cm^{-1}	$\Rightarrow$ P-OH
1450-1430 cm^{-1}	$\Rightarrow$ P relié directement à un cycle aromatique

Les absorptions à 1637, 3058 et 3437 cm^{-1} correspondent à la déformation des molécules d'eau, à l'étirement des C-H aromatiques et à l'étirement des OH structuraux.

% Transmittance

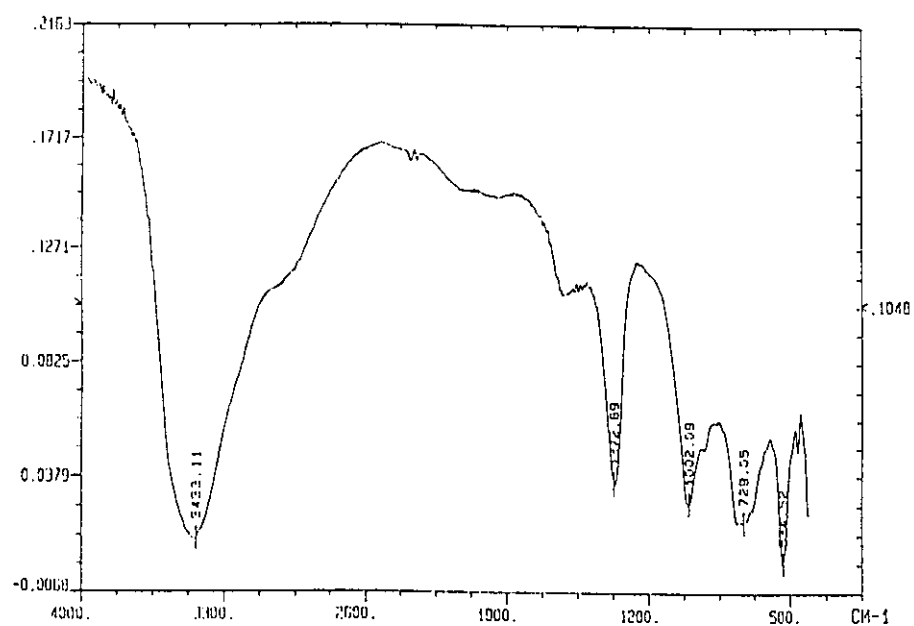


Figure 4.4 Spectre infrarouge de Li-Al-Cl

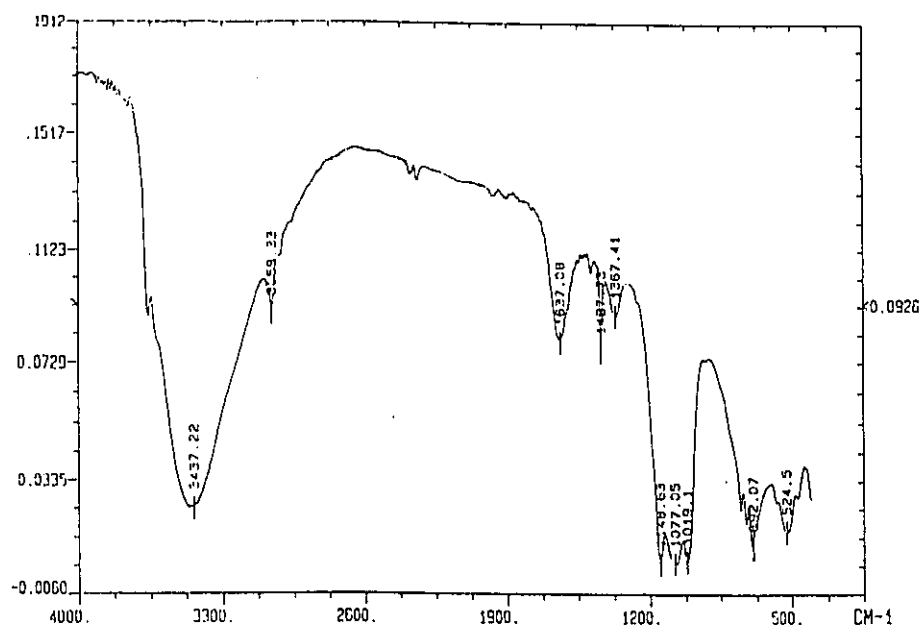


Figure 4.5 Spectre infrarouge de Li-Al-PhP

4.3.3 Analyse thermogravimétrique.

L'évolution massique en fonction de la température du composé Li-Al-Cl est montré sur la figure 4.6. On constate qu'on est en présence de trois pertes de masse. La première qui survient à faibles températures est due à la désorption de l'eau de surface. Celle qui suit est en réalité composée de deux pertes massiques qui se chevauchent: celle qui apparaît en premier est causée par la perte des molécules d'eau interlamellaires; alors que la seconde est associée avec la déshydroxylation^{42,146} (perte de l'eau structurale) et la volatilisation des anions interlamellaires sous forme d'HCl¹⁵⁷.

La figure 4.7 représente l'analyse thermogravimétrique du composé d'intercalation Li-Al-PhP. Quand on suit la variation de la perte en masse du produit en fonction de la température, on assiste à trois pertes de masse. La première survenant entre 70 et 120°C correspond à la désorption de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon (eau physisorbée). La deuxième perte de masse qui a lieu entre 200 et 350°C est attribuée à la perte de molécules d'eau interlamellaires et structurales. Finalement la troisième perte de masse qui s'annonce à des températures plus élevées, entre 600 et 700°C pourrait s'expliquer par une déshydroxylation structurale en plus d'une perte de matières organiques, ce qui conduit à la destruction de la structure lamellaire du composé de départ³⁸.

On peut observer que ce spectre est différent de ceux des produits d'intercalation du précédent chapitre. Cette différence consiste en la présence de la seconde perte de masse qui est attribuée à la présence de molécules d'eau au sein de la structure. Donc l'existence de cette perte de masse est indicative de la présence d'eau comme il a été proposé et prouvé ailleurs¹⁴¹, et sera démontré par le résultat de l'analyse chimique ultérieurement.

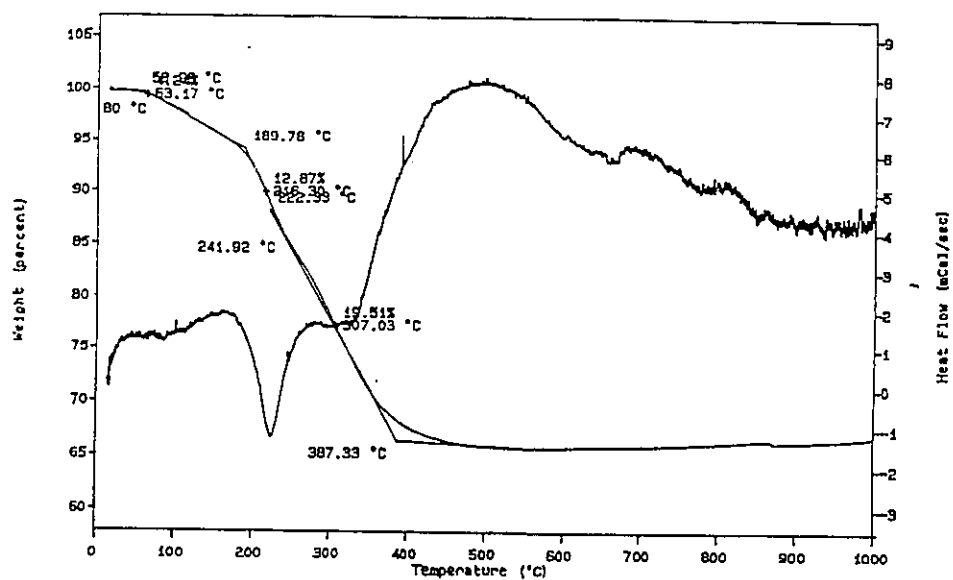


Figure 4.6 Diagramme ATG du composé Li-Al-Cl

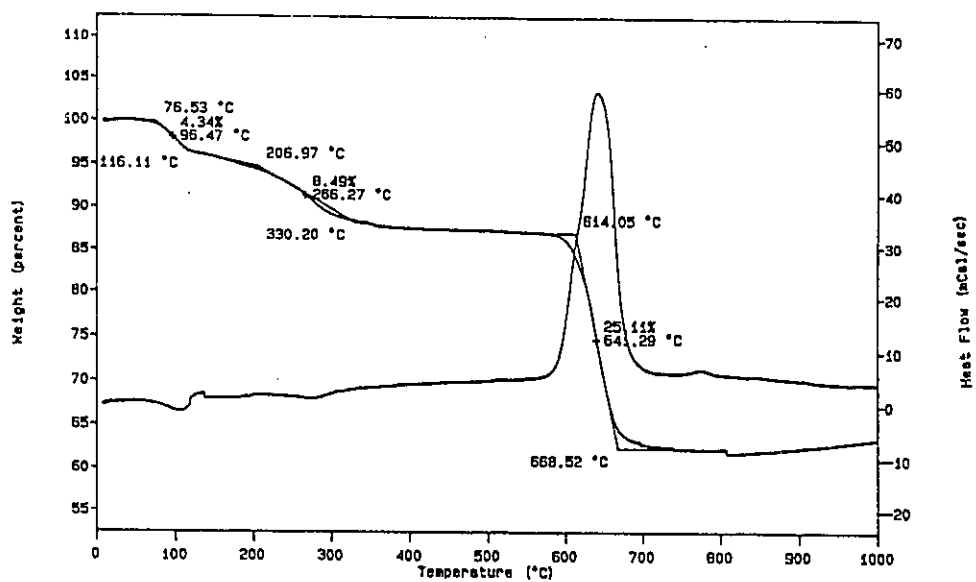
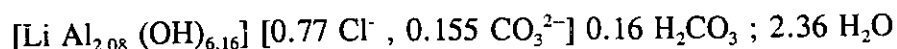


Figure 4.7 Diagramme ATG du composé Li-Al-PhP

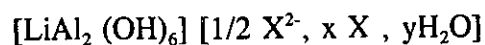
4.3.4 Analyse chimique

L'analyse chimique donne les résultats regroupés dans le tableau 4.1. En se basant sur ces valeurs en plus du rapport $Al/Cl = 2.7$, donné par la fluorescence X, on aboutit à la formulation chimique qui suit pour le produit Li-Al-Cl:



Comme on peut le voir le composé est contaminé par des carbonates, résultat confirmé par la bande d'absorption des carbonates dans le spectre infrarouge.

En ce qui concerne le produit d'intercalation, la formule idéale est: $[LiAl_2(OH)_6]^{-1} [X^{n-}]^{1/n}, m H_2O]^{+1}$; elle pourrait être aussi présentée sous la forme:



où $X^{2-} = C_6 H_5 PO_3^{2-}$ et $X = C_6 H_7 PO_3$. Le calcul de x et de y donnent des valeurs égales à 2.29 et 4.92 respectivement. La valeur de x est vérifiée en calculant le rapport Al/P qui est égal à 0.72 (au lieu de 0.96) et celle de y en calculant le pourcentage en hydrogène qui est égal à 5% au lieu de 3.59%. Le calcul de x et de y ont été effectués en tenant compte des résultats fournis pour l'analyse du carbone et en considérant la perte en masse correspondant aux molécules d'eau et qui est fournie par l'analyse thermique.

PRODUIT	% C	% H	Al/P [§]	Al/Li [*]
Li-Al-Cl	1.76	3.49	----	2.03
Li-Al-PhP	29.07	3.59	0.96	> 2
Li-Al-PhPaci	19.07	3.65	1.64	> 2
Li-Al-PhPbas	3.03	4.01	----	> 2

§: analysé par fluorescence X.

*: déterminé par ICP.

---- : non détecté

aci: pH acide

bas: pH basique

Tableau 4.1 Résultats de l'analyse chimique

L'analyse par ICP du composé intercalé avec PhP nous donne une valeur du rapport $\text{Al/Li} = 7.63$ au lieu de la valeur idéale de 2. Un tel phénomène a déjà été observé¹²⁴ et a été expliqué par une perte de lithium qui se produit généralement après un traitement thermique prolongé ou quand on opère dans un milieu où le $\text{pH} \leq 7$. En effet, en mesurant le pH du milieu réactionnel au cours de cette intercalation, on a constaté qu'il a une valeur de 6.7. En outre, la perte du lithium a été constatée lors d'une analyse chimique des eaux de lavage du produit d'intercalation après filtration. Cette perte de lithium doit être compensée par des entités chargées positivement afin de conserver la neutralité du système. Ainsi donc les sites vacants laissés par le lithium pourraient être compensés par des cations H^+ . Une indication en est normalement fournie par la présence d'une bande d'absorption proche de 900 cm^{-1} sur le spectre IR, associée à la vibrations de la liaison O-H-O comme il a été montré ailleurs¹²⁴. Dans le cas de notre composé, cette bande se trouve dans la zone d'absorption du groupement P-O; aussi est-il difficile de la visualiser séparément.

Une fréquence proche de 900 cm^{-1} a déjà été trouvée pour des vibrations $\text{O}^\delta\text{---H}^+\text{---O}^\delta$ dans des dérivés similaires^{158,159}. Par ailleurs la possibilité de substituer le lithium par d'autres métaux alcalins n'est pas envisageable¹²⁴ et est rejetée en faveur de H^+ à cause d'un effet de taille. En effet, si l'on considère les couches $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ individuellement comme étant un empilement compact de sphères avec $r_{\text{OH}} = 1.45\text{ \AA}$, le rapport $r^+/r^- \leq \sqrt{3} - 1$ (r^+ = rayon cationique et r^- = rayon anionique) qui détermine une coordination octaédrique pour le cation¹⁶⁰, indique que d'autres cations (ex : Na^+) sont trop grands pour se loger dans un tel site. On adoptera donc cette hypothèse et considérera que le lithium a été partiellement substitué par H^+ . Cela n'affecte en rien la structure du composé, car d'autres intercalations

du PhP au sein d'autres systèmes (Mg-Fe, Mg-Al et Zn-Al) ont révélé des spectres de diffraction X similaires à celui correspondant au système Li-Al, comme cela sera décrit plus loin dans cette thèse.

4.3.5 Spectres RMN MAS

4.3.5.1 Composé Li-Al-Cl

Le spectre RMN MAS de ^{27}Al de ce composé est représenté sur la figure 4.8 Il montre une seule résonance à 4.27 ppm. Les deux autres petits pics situés de part et d'autre sont des pics de rotation. Cette valeur de déplacement chimique est située dans la zone des déplacements chimiques reportés¹⁶¹⁻¹⁶⁵ pour un aluminium situé dans un environnement octaédrique. Cette constatation n'est qu'une autre affirmation que le produit de départ obéit à la condition de formation des composés de type hydrotalcite soit l'environnement octaédrique des éléments métalliques pour donner des couches de structure de type bayerite.

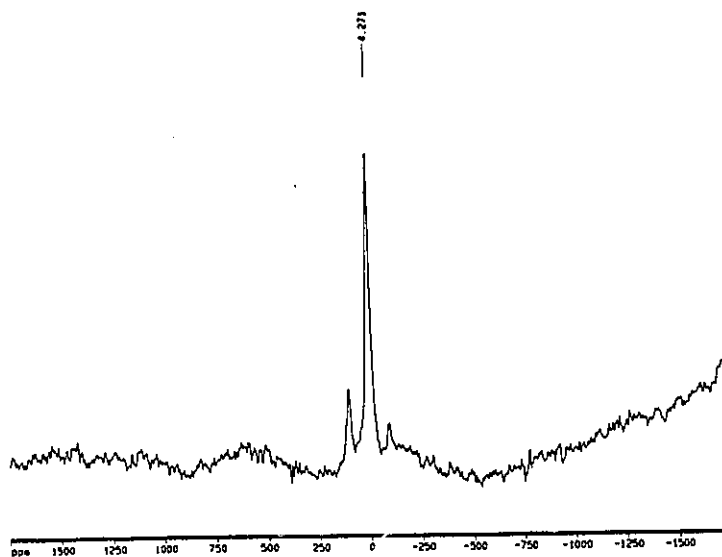


Figure 4.8 Spectre RMN MAS de ^{27}Al de Li-Al-Cl

4.3.5.2 Composé Li-Al-PhP

a. Spectre ^{13}C

L'incorporation de l'acide phénylphosphonique au sein de l'hydroxyde lamellaire double à base de Al et de Li a été suivie par la spectroscopie RMN de l'état solide du ^{13}C . le spectre associé à Li-Al-PhP est montré sur la figure 4.9. Si on analyse ce spectre CP/MAS du ^{13}C , on remarque qu'il est constitué de trois types de résonance mis à part des pics de rotation situés aux deux extrémités du spectre. Ces pics sont situés à 127, 131 et 138 ppm. L'enregistrement du même spectre sur une échelle plus petite a montré que le pic à 131 ppm présentait un épaulement. L'expérience avec un autre échantillon (BayPhP) qu'on verra dans la section 4.5.3.5b, a montré que le pic à 138 ppm est en fait une composante du doublet associé à la résonance du carbone lié directement à l'atome de phosphore, en ipso. Après déphasement dipolaire, ce doublet diminue dramatiquement en intensité, indiquant que ce carbone en ipso est rigide. La résonance causée par le carbone en position para est l'épaulement du pic à 131ppm, qui est en fait la seconde composante du doublet dont la première serait incrusté dans le pic à 127 ppm. Par ailleurs, il a été difficile de déterminer à quel carbone, ortho ou méta, sont attribués les pics à 127 et 131 ppm.

b. Spectre ^{31}P

Si l'on considère le spectre MAS du ^{31}P de la figure 4.10, on constate qu'il est constitué d'un seul type de résonance. Les deux pics situés à l'extrême droite et à l'extrême gauche sont des pics de rotation. Le pic centré à environ 2-3 ppm semble indiquer qu'on est en présence d'un seul type de phosphore¹⁶⁶. Sa largeur, par contre, pourrait être interprétée

comme étant due à un chevauchement ou recouvrement de bandes correspondant à des atomes de phosphore situés dans des environnements chimiques différents et occupant des sites cristallographiques équivalents¹⁴⁴, ce qui conduit généralement à un recouvrement de pics de résonance et ainsi à une résonance à bande large¹⁶⁷. Cette interprétation appuie notre hypothèse proposée par l'analyse chimique, quant à la présence de deux types de molécules organiques: l'une protonée et l'autre pas. On a obtenu d'autre part un déplacement chimique pour PhP égal à 21.3 ppm alors que la forme ionisée (sel de sodium) a montré trois pics de résonance situés à 11.1, 13.4 et 14.9 ppm. En solution aqueuse, la forme acide de PhP donne une résonance à 17.5 ppm référée à l'acide H_3PO_4 85 %.

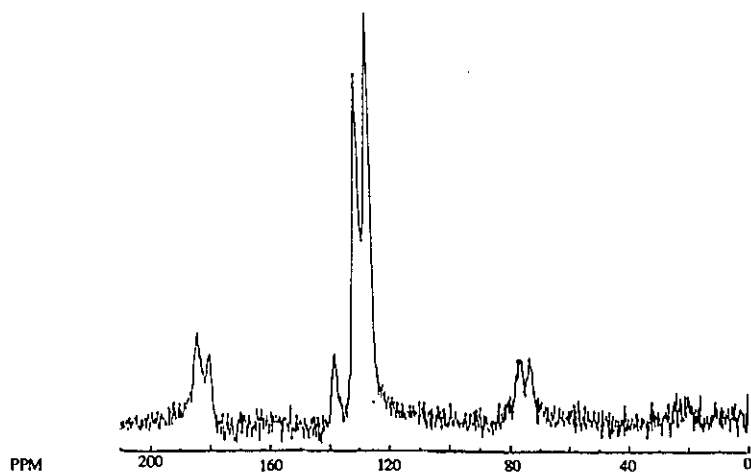


Figure 4.9 Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP

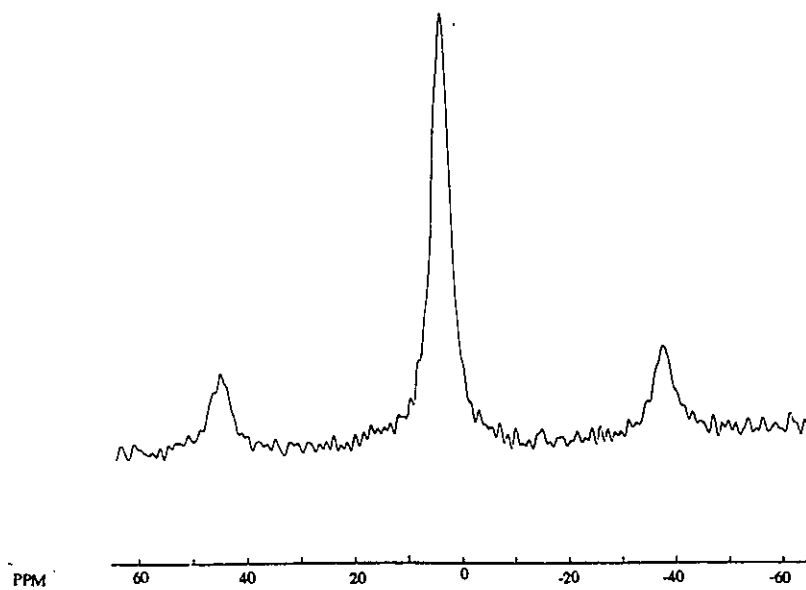


Figure 4.10 Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP

4.3.6 Effet du pH sur l'intercalation organique

Suite au phénomène de perte du lithium, on s'est particulièrement intéressé à suivre son évolution en considérant le même mode d'intercalation mais cette fois, en opérant dans des milieux ayant des pH différents du premier, l'un étant plus acide et l'autre basique.

4.3.6.1 pH acide

En premier lieu, on a effectué une intercalation de PhP en suivant le même mode opératoire que celui détaillé dans la section 4.2.2 tout en fixant le pH du milieu réactionnel à 5.7. Le produit final de cette manipulation montre le spectre de diffraction X représenté sur la figure 4.11. Quand on l'analyse, on trouve qu'il est constitué d'une composante cristalline et d'une autre amorphe. La première est figurée par un pic fin et bien résolu ayant une valeur de $d_{001} = 14.45 \text{ \AA}$, ce qui correspondrait à une disposition perpendiculaire des molécules organiques. La seconde partie est représentée par un pic large s'étendant entre 15 et 25° en 2θ indiquant la non-cristallinité du produit. Ceci est un comportement normal de ce type de composés. Il a été démontré auparavant³¹ que la structure lamellaire est complètement détruite lorsqu'on traite ces argiles synthétiques en milieu acide.

Le spectre infra-rouge de ce composé est représenté sur la figure 4.12. On en déduit que le produit lamellaire de départ (Li-Al-Cl) a été encore une fois siège d'une intercalation des groupements phénylphosphonates. Cette preuve est apportée par l'apparition dans le spectre de bandes caractéristiques des vibrations du groupement PO_3 , situées entre 1000 et 1200 cm^{-1} . En plus de celles-ci, on retrouve les bandes d'absorption qui sont typiques à cette

classe de composés, spécialement celle de la déformation des molécules d'eau à environ 1650 cm^{-1} et celle des vibrations des OH structuraux formant des liens hydrogènes se situant entre 3200 et 3500 cm^{-1} .

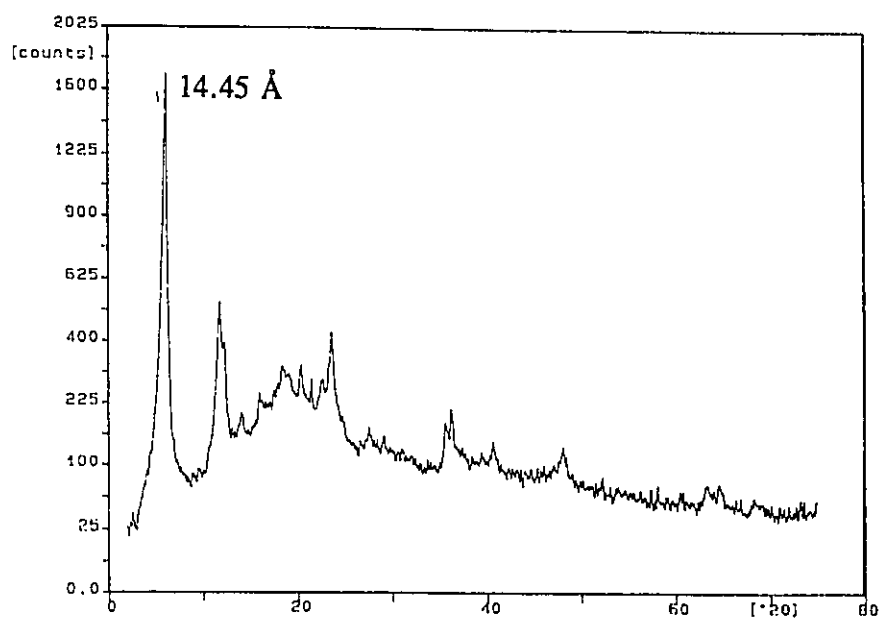
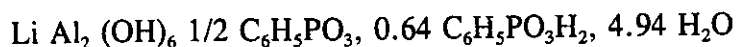


Figure 4.11 Spectre de diffraction de Li-Al-PhPaci

L'analyse thermique du même composé (figure 4.13) nous révèle un profil identique à celui du produit intercalé qui a précédé. En effet, on assiste à trois pertes de masse. La première est le résultat de la désorption de l'eau de surface. La seconde est attribuée au départ des molécules d'eau interlamellaires. La troisième assignée à la combustion des molécules organiques, comme il est clairement montré par la présence du pic exothermique sur l'analyse du DSC, semble être moins prononcée que celle du composé Li-Al-PhP. Puisqu'on a utilisé le même produit de départ pour effectuer les deux types d'échange anionique, on pourrait attribuer cette diminution au niveau de la troisième perte de masse à une teneur en matières organiques qui est moins importante.

L'analyse chimique a donné les résultats regroupés dans le tableau I. En procédant de la même manière que précédemment lors de l'établissement d'une formule chimique approchée du produit intercalé, on arrive par calcul à des valeurs de x et de y égales respectivement à 0.64 et 4.94. En considérant ces dernières valeurs on aboutit à un rapport Al/P égal à 1.75, au lieu de 1.64 fourni par XRF. La valeur de x est nettement plus petite que celle obtenue pour le composé qui a précédé, et cela confirme justement la présence de moins de matière organiques interlamellaires comme il a été observé par l'analyse thermique décrite ci-dessus.

La formule chimique du composé peut s'écrire:



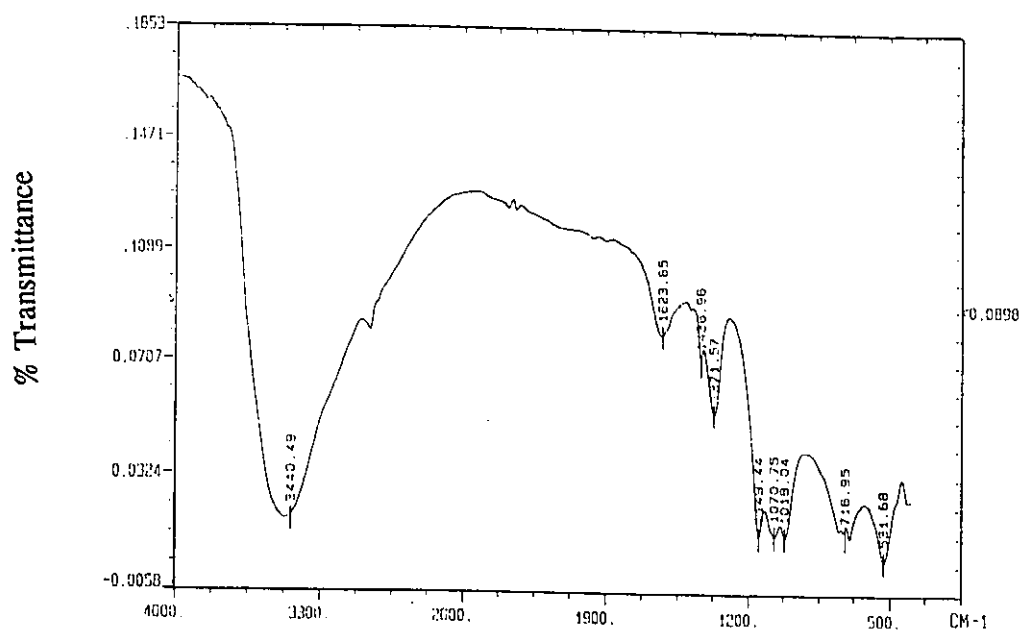


Figure 4.12 Spectre infrarouge du produit Li-Al-PhPaci

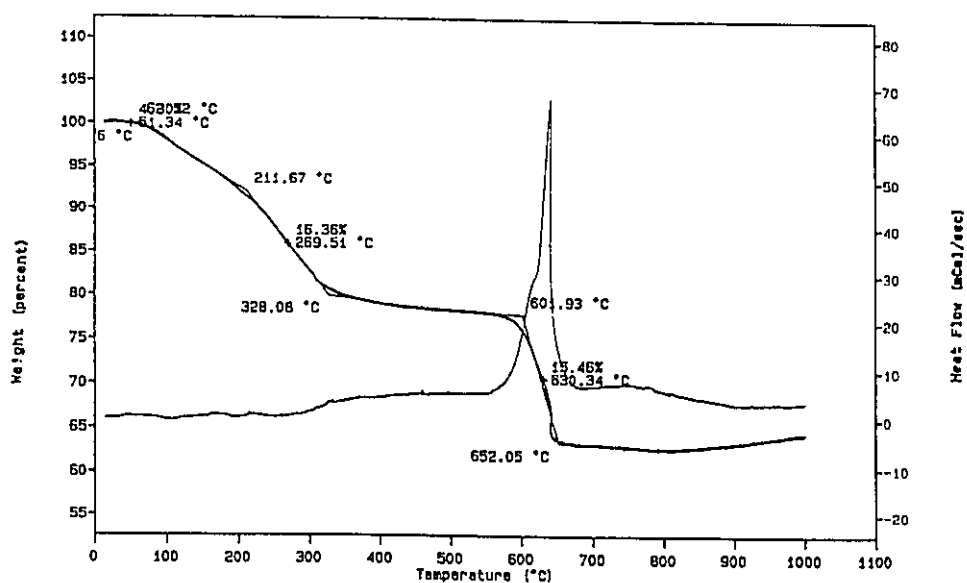


Figure 4.13 Diagramme de l'analyse thermogravimétrique de Li-Al-PhPaci

On a eu recours dans ce cas encore à une analyse par spectroscopie RMN de l'état solide des noyaux ^{13}C , ^{31}P et ^{27}Al afin de comparer les résultats de ce composé à ce qui a été obtenu dans le cas précédent. Les spectres respectifs des trois noyaux sont représentés sur les figures 4.14, 4.15 et 4.16.

Le spectre RMN CP/MAS du ^{13}C que montre la figure 4.14 est représentatif des déplacements chimiques caractéristiques du noyau aromatique entre 120 et 140 ppm. La résonance entre 40 et 60 ppm est un des pics de rotation, l'autre devant paraître entre 200 et 220 ppm est hors d'échelle.

L'analyse du spectre RMN MAS du ^{31}P représenté sur la figure 4.16 montre un pic de résonance intense mais large à $\delta = 1.95$ ppm. Cette résonance est assignée à la présence d'atomes de phosphore chimiquement différents mais qui occupent des sites cristallographiques similaires^{144,166,167}. Par ailleurs, on découvre la présence d'une résonance de très faible intensité aux alentours de 20 ppm qui pourrait être causée par la présence d'un atome de phosphore situé dans un site cristallographique différent des autres atomes de phosphore. Ce déplacement chimique est très proche d'autre part à celui de l'acide phénylphosphonique lui-même à l'état solide ($\delta(^{31}\text{P}) = 21$ ppm)¹⁶⁸, ce qui laisse supposer qu'elle est due à la présence de molécules d'acide dans l'espace interlamellaire comme il a été proposé par l'analyse chimique.

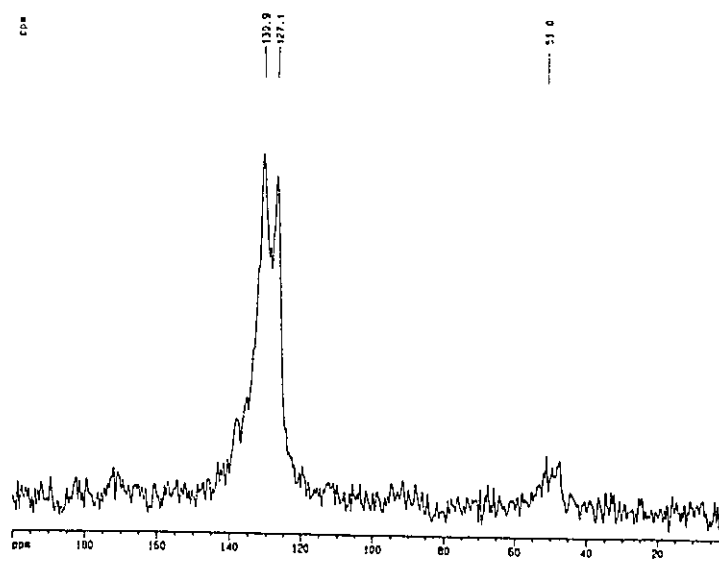


Figure 4.14 Spectre RMN MAS du ^{13}C de Li-Al-PhPac

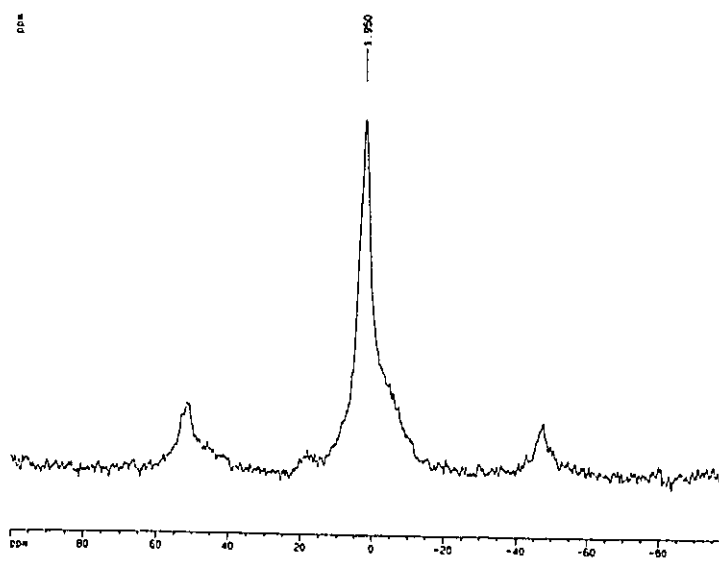


Figure 4.15 Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhPac

Le spectre de ^{27}Al est représenté sur la figure 4.16 ci-dessous. Il montre une seule résonance centrée en $\delta = 3.3$ ppm. Cette valeur indique un environnement octaédrique pour l'aluminium^{161-165,169}. Les différents pics se trouvant sur les deux côtés de ce pic principal sont dus aux pics de rotation.

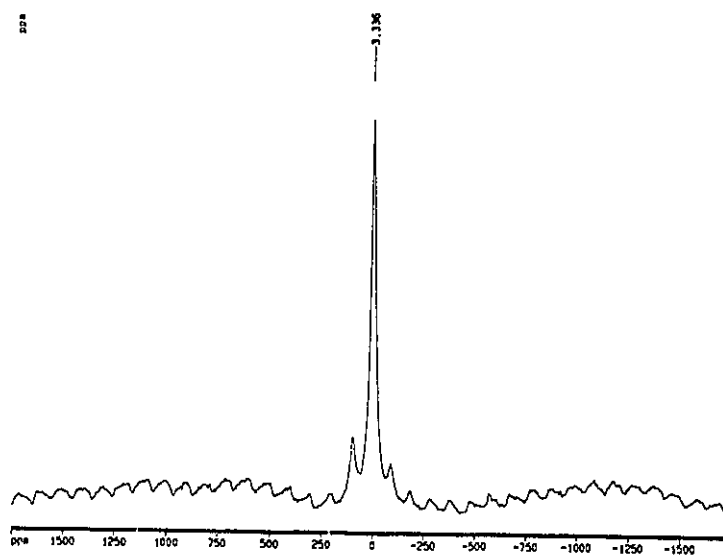


Figure 4.16 Spectre RMN MAS de ^{27}Al de Li-Al-PhPac

4.3.6.2 pH basique

Dans un deuxième temps, on a opéré selon la procédure décrite dans la section 4.2.2 mais dans un milieu légèrement basique ayant un pH égal à 8.9. Le spectre de diffraction RX du produit résultant de cette synthèse est montré sur la figure 4.17. En traitant ces résultats, on constate que la valeur de la séparation interlamellaire a chuté à 7.56 Å et que le profil de diffraction a la même allure que celui du produit de départ Li-Al-Cl. D'autre part par comparaison avec les spectres enregistrés pour les produits d'intercalation, on peut soumettre l'hypothèse que les molécules de PhP n'ont pas pénétré dans l'espace interlamellaire ce qui produirait une expansion de ce dernier si c'était le cas.

La spectroscopie infrarouge a fourni le spectre de la figure 4.18. Son analyse montre que les bandes associées à la présence du produit organique, et spécialement les bandes entre 900 et 1200 cm^{-1} du groupement PO_3 , ne figurent plus sur le spectre IR. Cette observation vient confirmer le résultat de la diffraction X de poudre précédent quant à l'absence des molécules de PhP entre les couches de type bayerite. Le pH du milieu réactionnel (=8.9) bien que favorisant l'ionisation de l'acide question dont le pK_a est égal à 6.9, ne permet pas l'incorporation de cet acide dans la structure lamellaire. Une explication possible à cette observation suggère la présence de carbonates dans le milieu réactionnel pouvant être introduits dans le milieu au cours des différentes manipulations. La présence de la bande à 1372 cm^{-1} en est une preuve.

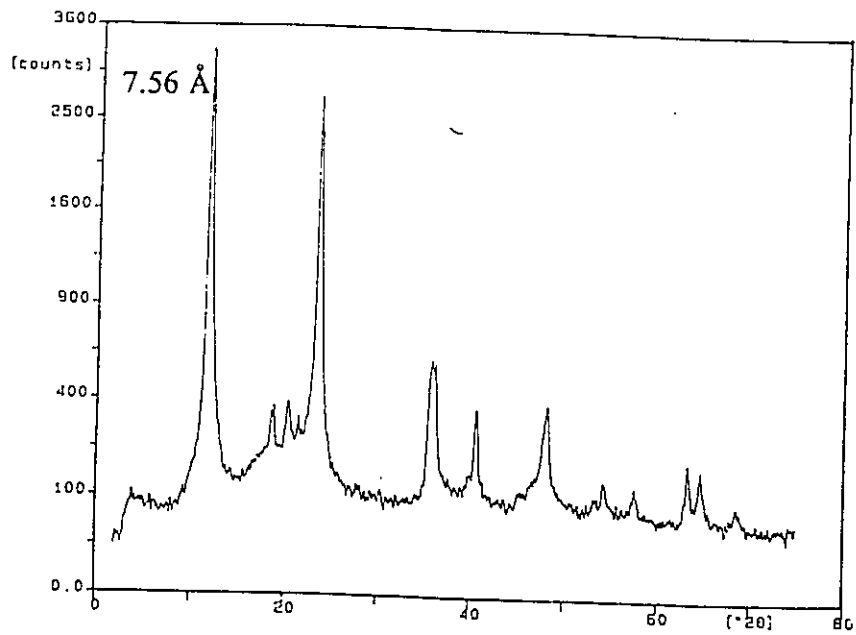


Figure 4.17 Spectre de diffraction de Li-Al-PhPbas

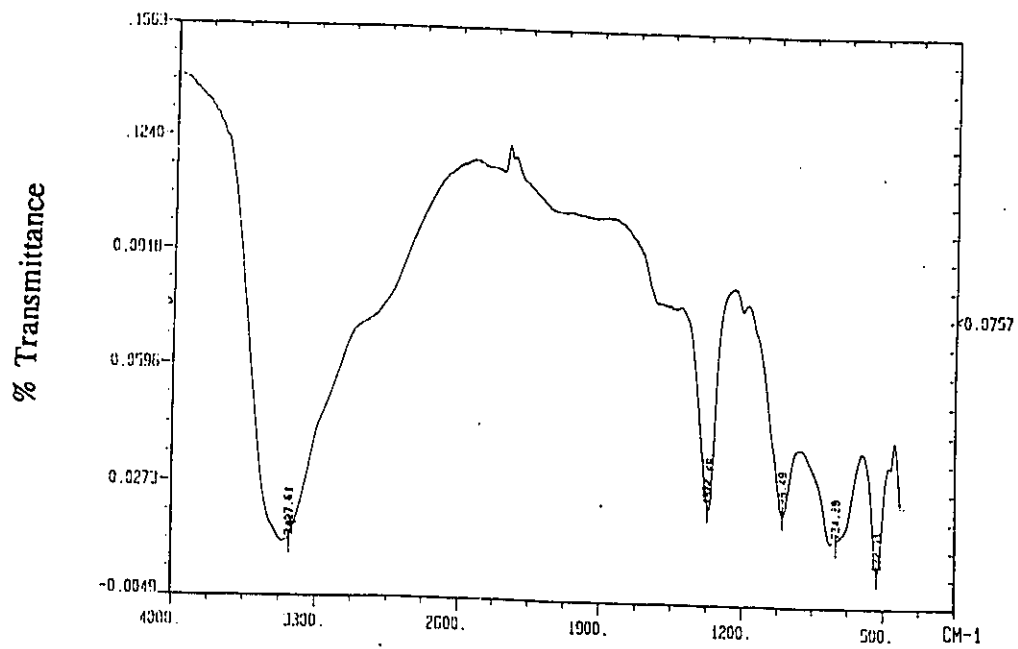


Figure 4.18 Spectre infrarouge du produit Li-Al-PhPbas

Le diagramme de l'analyse thermique est représenté sur la figure 4.19. Il montre des pertes de masse qui sont similaires en position et en pourcentage à celles du composé Li-Al-Cl. Effectivement, ce qu'on observe est un chevauchement de trois pertes de masse se chevauchant dans le domaine allant de 50 à 400°C. La première est associée avec la désorption de l'eau de surface, la seconde et la troisième sont attribuées à la déshydroxylation structurale et à la perte des anions interlamellaires.

L'analyse chimique (tableau 4.1) ne détecte pas de phosphore dans l'échantillon. De plus, l'analyse montre que le composé renferme un certain pourcentage de carbone, du à la présence de carbonates comme il a été montré par la présence de la bande à 1372 cm⁻¹ dans le spectre de l'infrarouge. La diffraction X, plus haut, a montré elle aussi un profil d'un composé ayant un espacement interlamellaire égal à 7.51 Å, ce qui est une valeur en bon accord avec la présence de carbonates entre les couches de type bayerite.

Le spectre RMN MAS de ²⁷Al de la figure 4.20 montre un déplacement chimique pour l'aluminium de 4 ppm. Cette valeur est attribuée à une coordination octaédrique de l'atome de l'aluminium^{161,162,164,165}. Comme on peut le constater, les atomes d'aluminium occupent un seul type de sites puisqu'on ne voit qu'une seule résonance. D'autre part, comme il a été suggéré par l'analyse chimique, l'infrarouge et l'allure du spectre de diffraction X du produit Li-Al-PhPbas, le composé a la même structure et par conséquent un même environnement octaédrique de l'aluminium comparés au composé Li-Al-Cl pour lequel $\delta(^{27}\text{Al})$ égal à 4.27 ppm (voir figure 4.8).

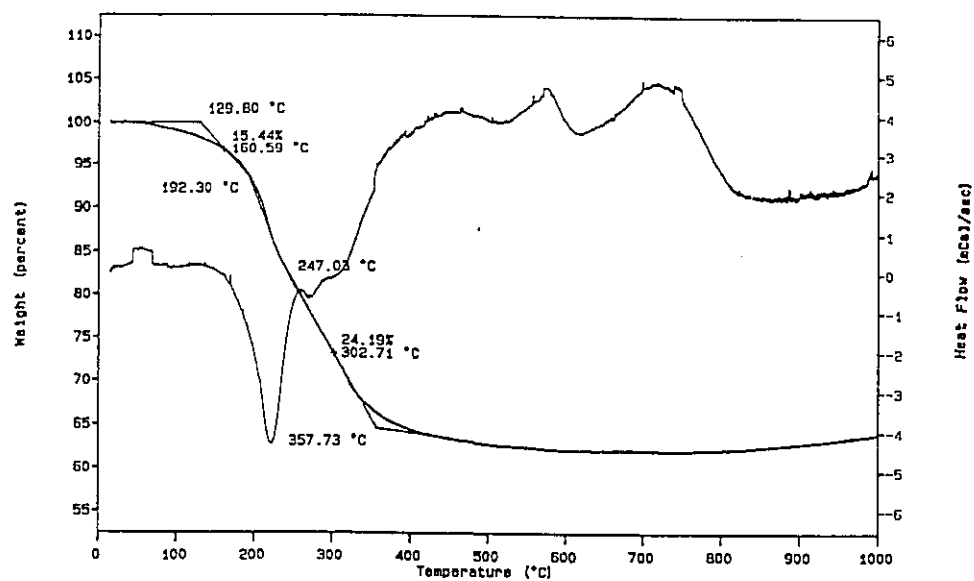


Figure 4.19 Digramme d'analyse thermique de Li-Al-PhPbas

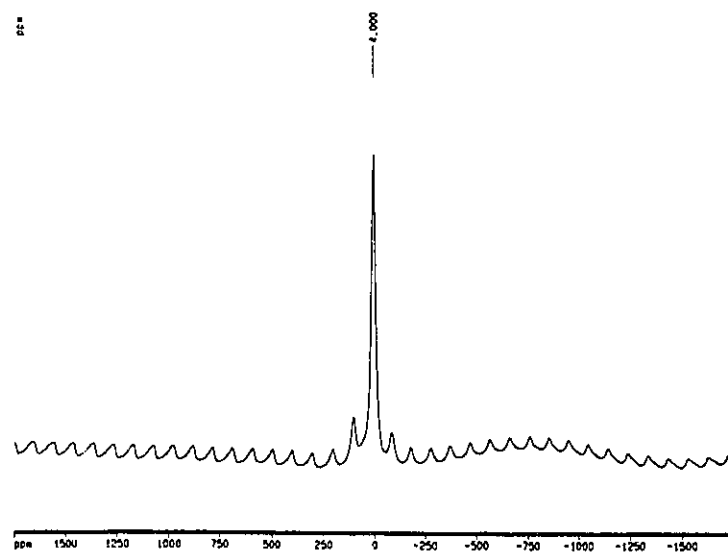


Figure 4.20 Spectre RMN CP/MAS de ^{27}Al du composé Li-Al-PhPbas

D'après ce qui vient d'être avancé, on est arrivé à incorporer des molécules d'acide phénylphosphonique au sein des composés de type hydrotalcite "Li-Al". Cette intercalation a abouti à la production d'un composé lamellaire dans lequel les couches sont séparées par des molécules en forme de pilier dans le cas d'un milieu réactionnel ayant un pH égal au pK_{a2} ($= 6.85$) de l'acide en question. Pour un milieu plus acide ($pH = 5.7$), l'intercalation a eu lieu en dépit de la présence d'un certain degré d'amorphicité en plus d'une perte plus importante des atomes de lithium. Avec un pH basique ($pH = 8.9$), le produit obtenu apparaît sous la forme carbonatée de cette classe de composés.

Les composés à base de lithium et d'aluminium Li-Al possèdent une densité de charges élevée ($= 1 \text{ charge} / 25 \text{ \AA}^2$) si on la compare à celle des autres composés de type hydrotalcite ($= 1 \text{ charge} / 33.5 \text{ \AA}^2$). Ce critère limite notre interprétation quant à la proportion des molécules organiques au sein de l'espace interlamellaire. D'après l'analyse chimique du composé Li-Al-PhP presque 2.5 molécules organiques sont présentes entre les couches métalliques par unité de maille ($a=b=5.32 \text{ \AA}$). Or la taille de l'acide PhP ($8.5 \text{ \AA}$ sur $3 \text{ \AA}$) ne permet pas la condensation d'un tel nombre de molécules dans un tel espace. Mais si on revient à l'analyse de la diffraction X de poudre du même composé (section 4.3.1), on avait constaté que la disposition perpendiculaire des molécules organiques par rapport aux couches de type bayerite laissait un espace libre d'environ $1.08 \text{ \AA}$. L'existence d'un tel espace en plus de la quantité de produits organiques insérés propose une disposition des molécules en tête bêche, favorisant ainsi une structure bicouche de l'espace interlamellaire comme le montre la figure 4.21. Cette disposition a déjà été proposée par Clearfield^{170,171} lors

de la synthèse de composés à base de zirconium.

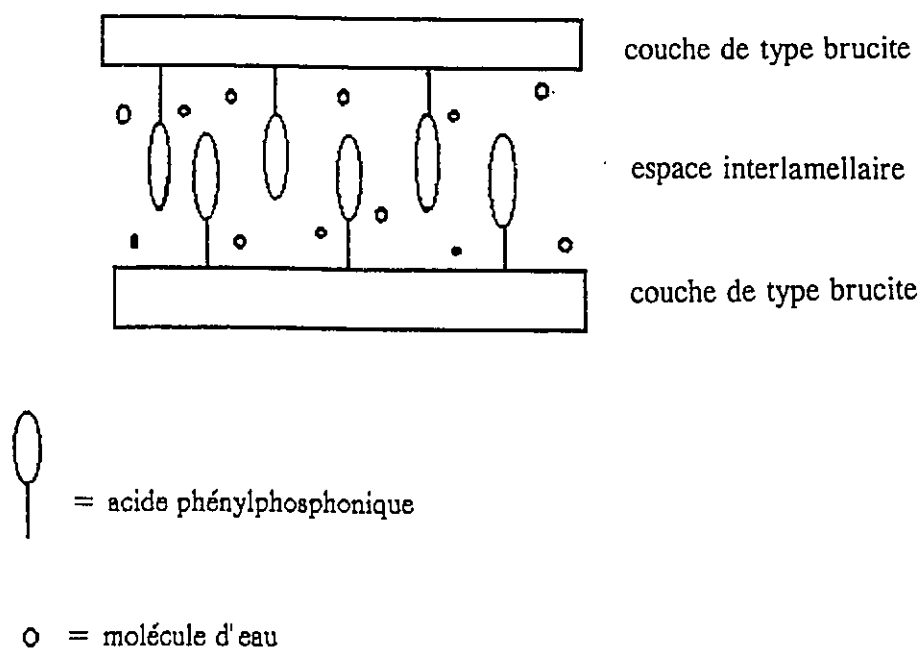


Figure 4.21 Structure proposée des composés d'intercalation Li-Al-PhP

4.3.7 Etude de la stabilité thermique des intercalats

L'obtention de tels produits en forme de piliers est fort importante et prometteuse quant aux applications potentielles (par exemple en catalyse ou en processus de séparation). Il nous a paru alors intéressant de chercher à quel point ces intercalats seraient stables. Pour ce faire, on a fait subir au produit de la figure 4.3 deux traitements thermiques à l'air pendant 12 heures aux températures de 200 et 450°C.

4.3.7.1 Traitement thermique à 200°C

On constate que le produit traité à 200°C (Li-Al-PhP200) montre le même profil de diffraction X de poudre (figure 4.22) que celui du composé de départ, tel que synthétisé (figure 4.3). Le spectre est composé d'un pic intense à $d_{001} = 14.26 \text{ \AA}$, suivi d'un autre pic moins intense à $d_{002} = 7.18 \text{ \AA}$ et d'une série d'autres pics de très faibles intensités vers les valeurs d'angles plus élevées. L'allure du spectre est décrite comme étant celle d'un composé à structure lamellaire comme dans le cas de Li-Al-PhP. Par ailleurs, on observe une légère diminution de l'expansion interlamellaire causée par la volatilisation des molécules d'eau faiblement liées, à 200°C.

Le spectre IR (figure 4.23) du composé Li-Al-PhP200 révèle lui aussi la présence des mêmes bandes d'absorption que celles qui ont été observées pour le produit Li-Al-PhP (figure 4.5). La bande des OH structuraux apparaît large entre 3200 et 3500 cm^{-1} montrant l'existence des liens hydrogènes⁶⁸. Les molécules d'eau montrent une bande associée à leur mouvement de torsion à 1636 cm^{-1} . Quant aux groupements P=O, P-OH, P-O de l'acide

phénylphosphonique, ils montrent les bandes caractéristiques à 1438 cm^{-1} et dans la région $900\text{ et }1200\text{ cm}^{-1}$.

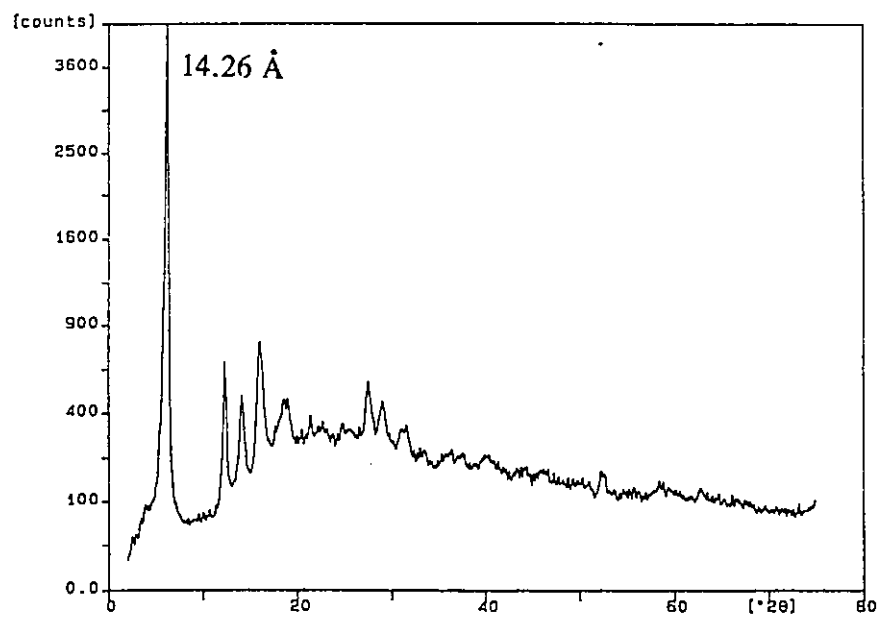


Figure 4.22 Spectre de diffraction X de Li-Al-PhP 200

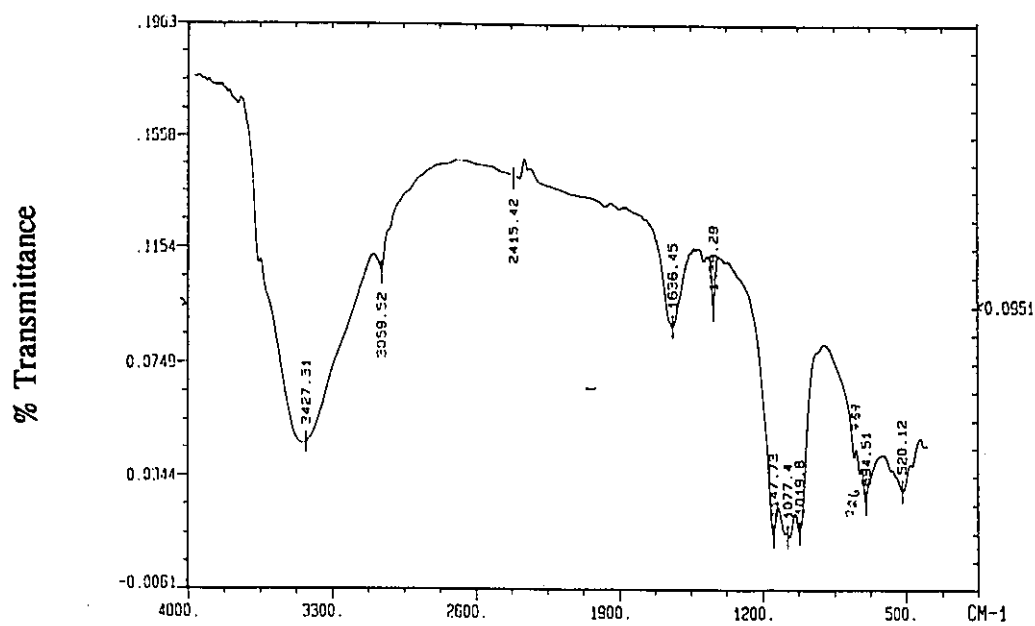


Figure 4.23 Spectre infrarouge de Li-Al-PhP200

La figure 4.24 est celle de la RMN CP/MAS du ^{13}C du produit Li-Al-PhP200. Les pics apparaissant entre 120 et 140 ppm sont attribués à la résonance des carbones présents dans le groupement phényle de l'acide PhP. Les deux pics de résonance se trouvant de part et d'autre de cette série de pics sont des pics de rotation. Ce spectre et celui de la figure 4.8 sont identiques.

La figure 4.25 représente le spectre RMN MAS du ^{31}P du même composé. Ce spectre est composé d'un seul pic de résonance centré en $\delta = 0$ ppm. Cette valeur de déplacement chimique a déjà été observée pour le composé de la figure 4.9. Un déplacement chimique du ^{31}P dans la zone 0 à 30 ppm est généralement dû à la présence d'un groupement phosphonaté¹⁷². Par conséquent, on adopte la même interprétation que celle proposée précédemment pour Li-Al-PhP, quant à la présence de deux types d'atomes de phosphore chimiquement différents et cristallographiquement identiques, causant l'élargissement de ce pic unique. La seule différence entre les deux produits est l'absence de l'eau de surface dans le cas de Li-Al-PhP200, ce qui n'affecte en rien la structure du composé ni sa composition chimique.

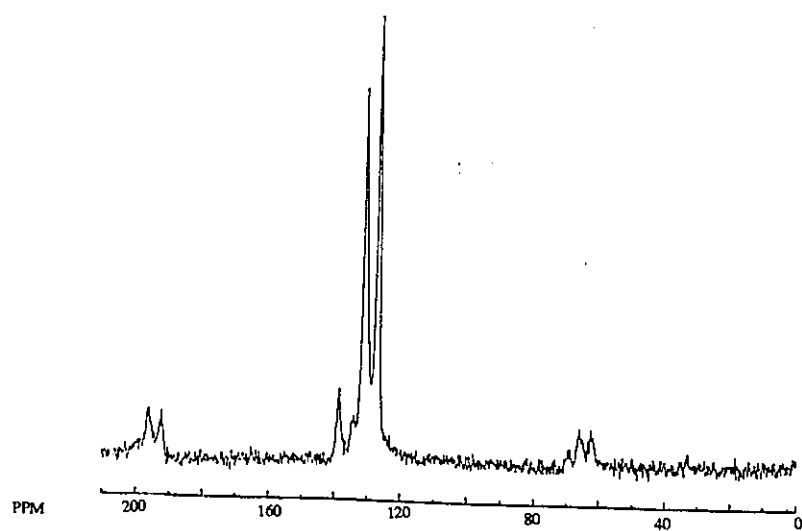


Figure 4.24 Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP200

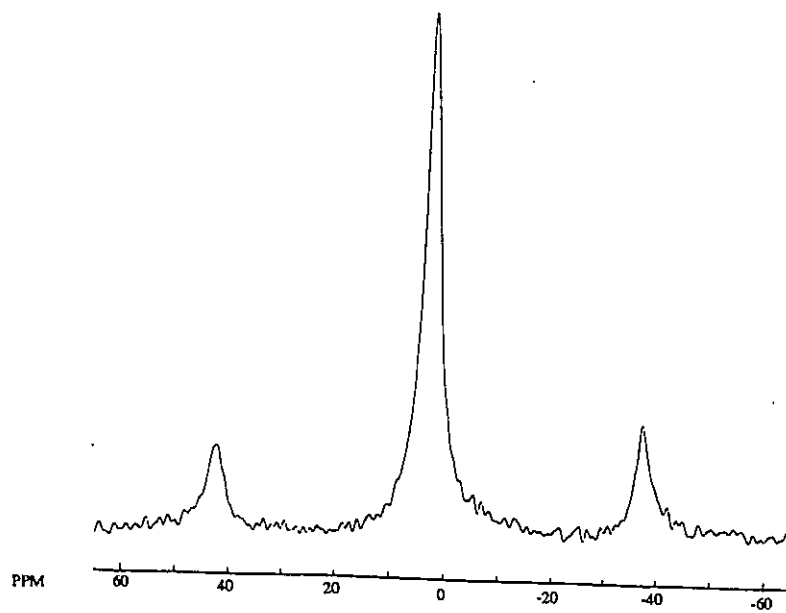


Figure 4.25 Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP200

4.3.7.2 Traitement thermique à 450°C

Lorsqu'on examine le spectre de diffraction X de poudre du produit calciné à 450°C durant 12 heures (Li-Al-PhP450) (figure 4.26), on remarque qu'il est composé d'une raie fine située à une valeur de $d_{001} = 14.1 \text{ \AA}$, et d'une bande très large qui s'étend sur le reste du spectre. On en conclut d'après ceci que même après un traitement à 450°C, le produit intercalé conserve en partie sa cristallinité, en dépit de la présence majeure d'amorphie. La valeur apportée par d_{001} donne un espacement interlamellaire d'environ $14.1 - 4.8 = 9.3 \text{ \AA}$, espace pouvant aisément loger des molécules d'acide PhP orientées perpendiculairement par rapport aux couches d'hydroxydes mixtes.

Le profil ATG du produit Li-Al-PhP450 est montré sur la figure 4.27. Son analyse révèle des résultats très particuliers et intéressants. La première perte de masse avant 200°C est causée par la désorption de l'eau de surface. La seconde se manifestant entre 600 et 800°C a été assignée pour ces composés (section 4.3.3) à la perte des produits organiques. Cette perte en poids montre un pourcentage (6.58 %) qui est plus faible que celui du composé Li-Al-PhP (25.11 %). Une aussi grande différence peut être expliquée par la combustion ou volatilisation d'un certain nombre de molécules de l'acide PhP faiblement liées à la structure, probablement celles qui sont protonées. On assiste aussi à une troisième perte de masse au delà de 900°C causée par la destruction de la structure lamellaire et par la formation de mélanges mixtes des oxydes correspondants au système Li-Al¹⁴⁶. On peut constater aussi l'absence de la perte en poids correspondant à la perte des molécules d'eau interlamellaires.

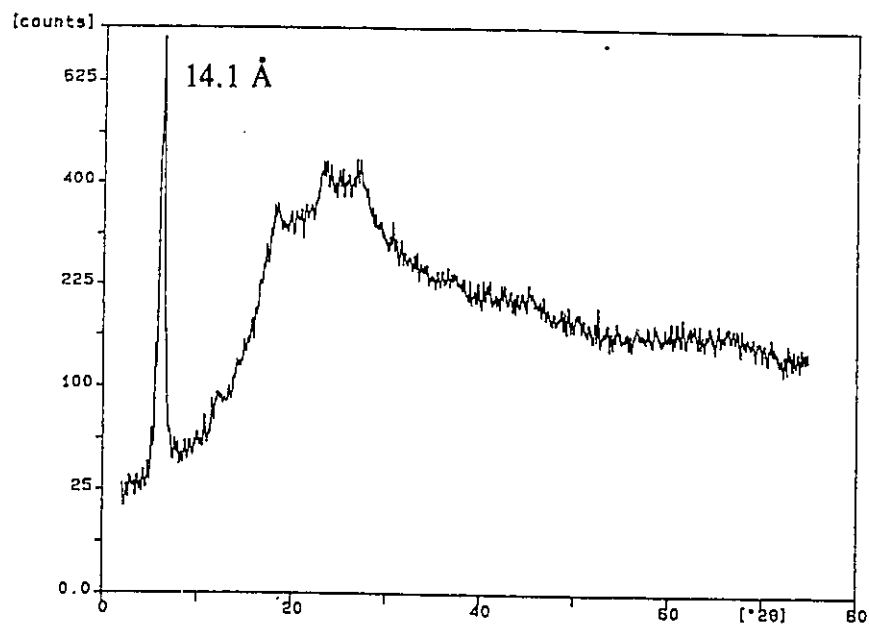


Figure 4.26 Spectre de diffraction de Li-Al-PhP450

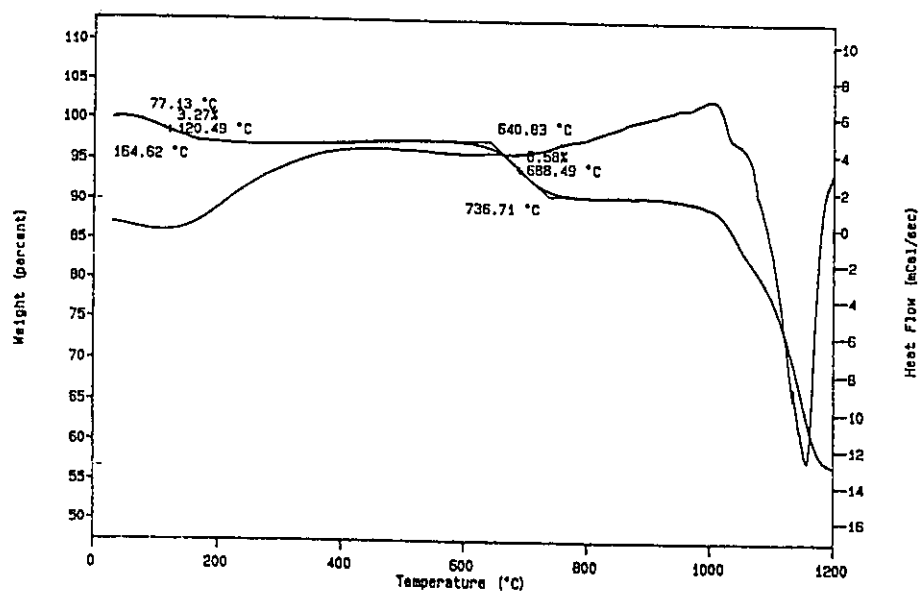


Figure 4.27 Analyse thermogravimétrique de Li-Al-PhP450

La figure 4.28 représente le spectre infrarouge du composé en question. La bande des OH structuraux est toujours présente entre 3200 et 3500 cm^{-1} . Les molécules d'eau de surface montrent leur bande du mouvement de torsion à 1630 cm^{-1} . La bande à environ 1445 cm^{-1} associée à la présence d'un atome de phosphore lié à un groupement phényle persiste après ce traitement et apporte la preuve de l'existence de l'acide PhP dans l'espace interlamellaire, en plus des bandes caractéristiques des groupements P=O, P-O qui montrent une bande large entre 900 et 1200 cm^{-1} .

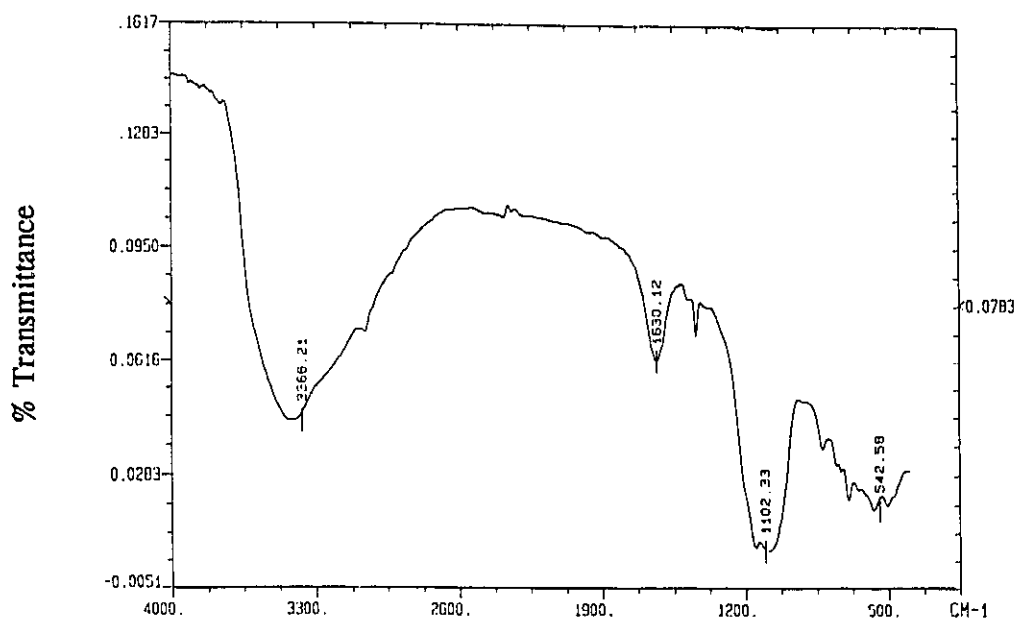


Figure 4.28 Analyse infrarouge de Li-Al-PhP450

Les spectres RMN du ^{13}C et du ^{31}P représentés sur les figures 4.29 et 4.30 respectivement de ce composé, révèlent quant à eux la présence de bandes larges qu'on peut expliquer par une diminution de la symétrie du réseau cristallin après calcination.

Lorsqu'on analyse de plus près le spectre ^{31}P de ce produit, on réalise qu'il est constitué d'un pic centré à environ 0 ppm qui proviendrait du produit de départ, et de deux autres résonances situées de part et d'autre le premier pic en plus des pics de rotation. La bande apparaissant entre 0 et -20 ppm pourrait être due à la présence d'un groupement phosphate¹⁷² alors que l'autre située entre 0 et 20 ppm serait probablement causée par un réarrangement des groupements phosphonates structuraux. Cette interprétation est en accord avec le résultat de la diffraction X qui montre l'existence d'une phase cristalline attribuée aux phosphonates et une phase amorphe assignée à la présence de phosphates.

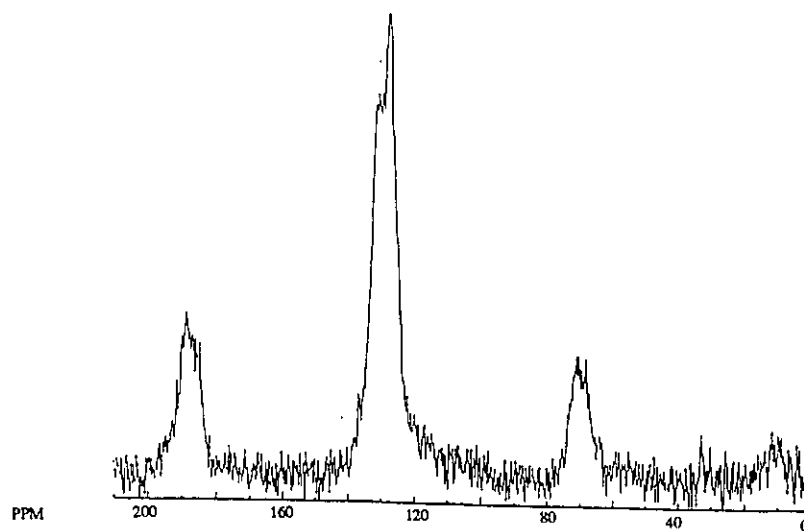


Figure 4.29 Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de Li-Al-PhP450

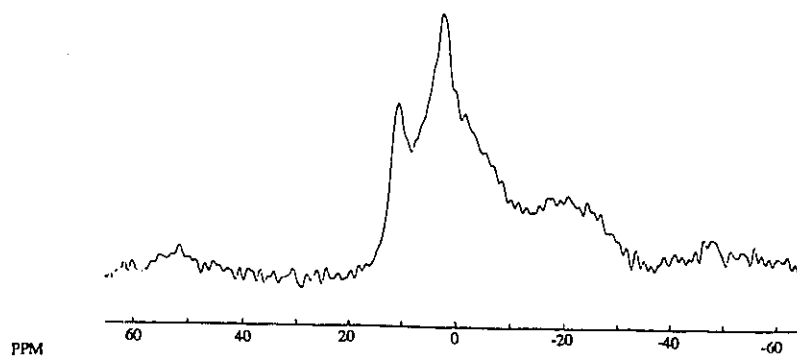


Figure 4.30 Spectre RMN MAS du ^{31}P de Li-Al-PhP450

4.3.8 Adsorption de l'azote

Le fait d'obtenir des composés lamellaires possédant une structure intercouche ayant une texture en forme de piliers est une chose très importante. Cependant, ce qui rend ces produits uniques et particuliers c'est leur stabilité après un traitement à 450°C. A ce stade ci, il nous a paru intéressant d'effectuer des mesures de porosité pour explorer la structure interlamellaire. Pour cela, on a étudié l'adsorption de l'azote sur les deux produits Li-Al-PhP et Li-Al-PhP450.

4.3.8.1 Isothermes d'adsorption

L'analyse du composé Li-Al-PhP est montré sur la figure 4.31a. Selon la classification IUPAC de Brunauer-Emmett-Teller, cet isotherme est constitué d'une combinaison de deux types d'isothermes: le type I et le type IV qui sont caractéristiques des solides contenant et la microporosité et la mésoporosité. La raideur de la pente à l'origine de cet isotherme montre qu'il contient une forte proportion de micropores. Le fait que cette pente soit aussi accentuée est due à la forte adsorption de l'azote à faibles pressions, adsorption qui s'explique par un remplissage rapide des micropores. Une fois que ces pores sont saturés, la tangente à la courbe tend vers l'horizontale jusqu'à atteindre le point de remplissage des mésopores qui s'annonce à des pressions plus élevées de l'azote.

L'isotherme de la figure 4.31b est celui du même composé mais chauffé à 450°C. La similitude de comportement entre les deux produits est frappante quand on compare leurs isothermes respectifs. Le dernier est, lui aussi formé d'une combinaison des deux types

d'isotherme I et IV et montre par conséquent une forte adsorption de l'azote aux faibles pressions, qui est indicative de l'existence de micropores. Une autre adsorption associée à la présence des mésopores apparaît aussi aux pressions plus élevées.

Les deux produits ont des structures et des caractéristiques très similaires, et le fait le plus important à signaler ici, reste la résistance des piliers après 450°C de chauffage pendant 12 heures.

4.3.8.2 Equation de BET

La partie 2.6.3 du chapitre II décrit la méthode de BET et donne l'équation finale utilisée pour le calcul de l'aire de surface. Lorsqu'on trace l'équation transformée en fonction de la pression relative p / p_0 , on obtient une droite. Les tracés correspondants aux deux composés Li-Al-PhP et Li-Al-PhP450 sont montrés sur la figure 4.32. Dans les deux cas, les tracés sont des lignes droites à la différence d'autres argiles organiques⁹⁵. L'obtention d'une telle allure peut être attribuée à une distribution relativement homogène des piliers formant l'espace interlamellaire. Les aires de surface totales pour les deux produits sont calculées à partir de ce modèle en considérant l'équation proposée dans la partie 2.6.3 du chapitre I. Les calculs ont donné les valeurs suivantes:

107.6 m²/g pour Li-Al-PhP

et

114.9 m²/g pour Li-Al-PhP450

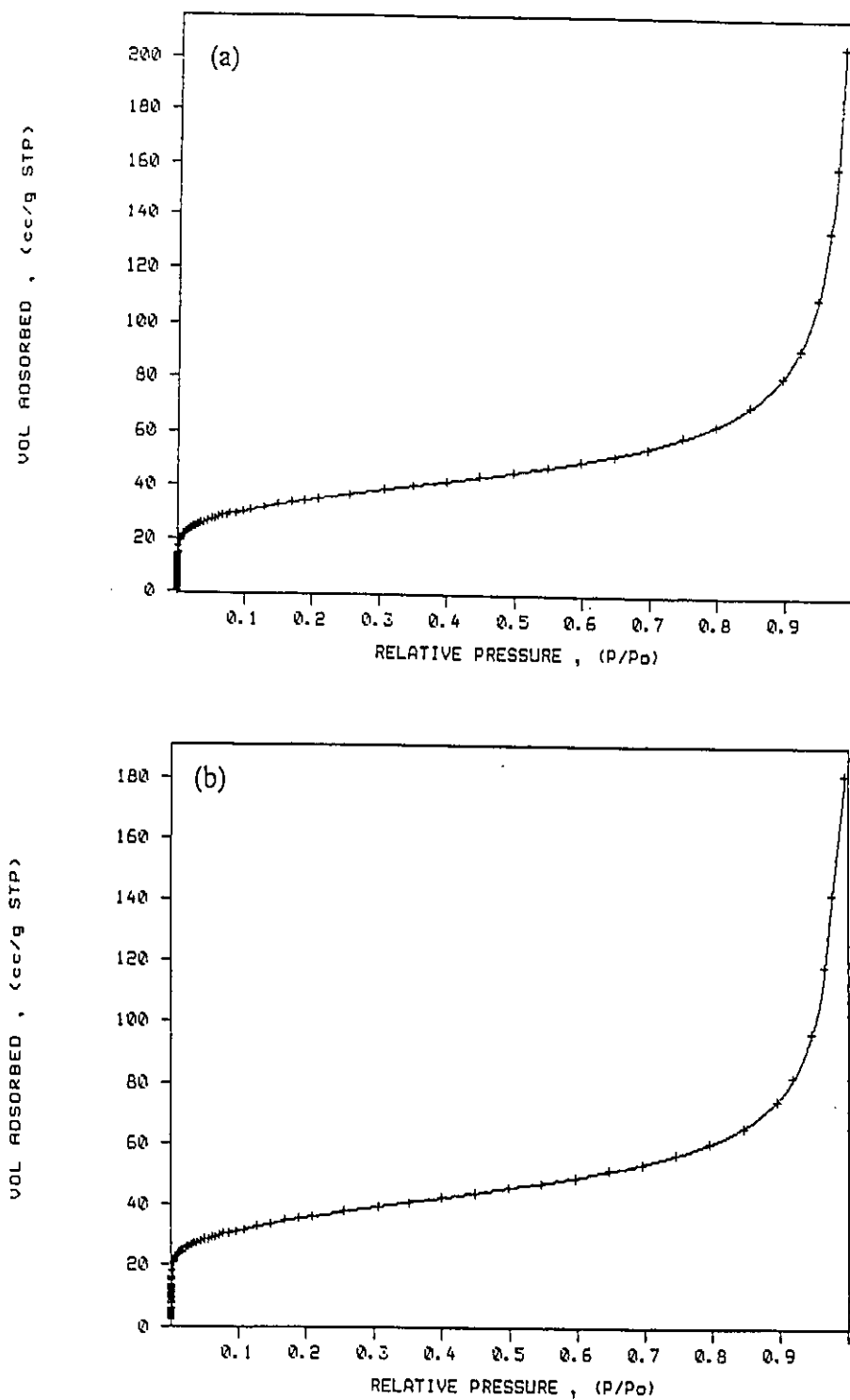


Figure 4.31 Isothermes d'adsorption de (a) Li-Al-PhP et de (b) Li-Al-PhP450

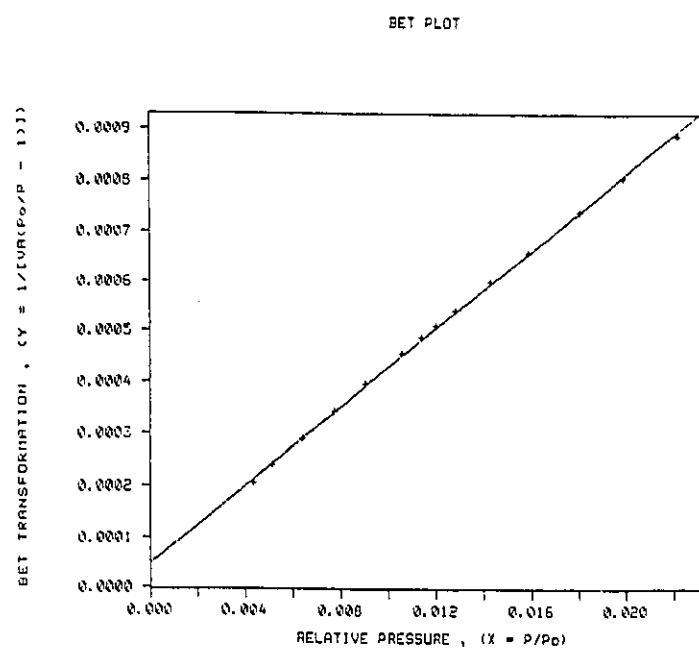
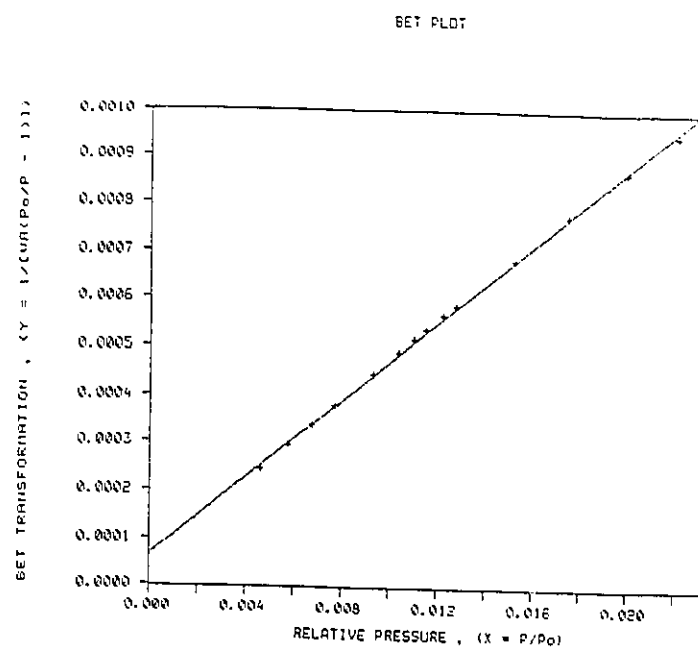


Figure 4.32 Tracés de l'équation de BET en fonction de p/p_0 pour:

(a) Li-Al-PhP et (b) Li-Al-PhP450

4.3.8.3 Analyse de la courbe "t" (t-plot)

Lippens et deBoer⁹⁴ ont développé cette méthode d'analyse afin d'aboutir au calcul du volume des micropores. Un tracé "t-plot" qu'on appellera par la suite courbe "t" est obtenu en traçant l'isotherme d'adsorption en terme de volume de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique (t) du film. Celle-ci est définie comme étant l'épaisseur des molécules de gaz adsorbée sur les parois des pores et est exprimée comme suit:

$$t = (V/V_m) \sigma$$

où V/V_m est le nombre de couches moléculaires et σ est l'épaisseur d'une couche.

On peut écrire l'équation ci-dessus autrement:

$$V = (V_m/\sigma) t = b_t t$$

où V est la quantité molaire de gaz adsorbée par le solide, V_m est la capacité de la monocouche obtenue à partir de l'équation de BET et b_t est la pente de la courbe "t". σ est égale à 3.54 Å si on considère que les molécules d'azote sont arrangées dans un empilement hexagonal compact. Le processus d'adsorption des solides mésoporeux et macroporeux s'effectue par couche, alors que dans le cas des composés contenant des micropores, l'adsorption s'effectue par condensation capillaire. autrement dit par remplissage des micropores. Lorsqu'il s'agit de surfaces solides non poreuses, la courbe "t" correspondante se présente sous forme de ligne droite qui passe par l'origine et ayant une pente qui est proportionnelle à la surface spécifique du solide. Par ailleurs, dans le cas des composés microporeux, cette courbe "t" montre deux régions linéaires séparées par une région de transition comme il est montré sur la figure 4.33. La première région qui apparaît est

associée au remplissage des micropores et au recouvrement de surface des larges pores. La deuxième région linéaire est attribuée à l'adsorption par couche ayant lieu dans les mésopores et les macropores. Le volume occupé par les micropores est obtenu en extrapolant la deuxième région linéaire sur l'axe des y. La valeur extrapolée est multipliée par le rapport entre les densités de l'azote à l'état liquide et gazeux (0.00156) afin d'aboutir au volume des micropores exprimé en cm^3 par gramme de solide. Dans le cas du composé Li-Al-PhP, on obtient un volume de micropores égal à $0.011\text{cm}^3/\text{g}$. Pour le composé Li-Al-PhP450 cette analyse n'a pas été effectuée.

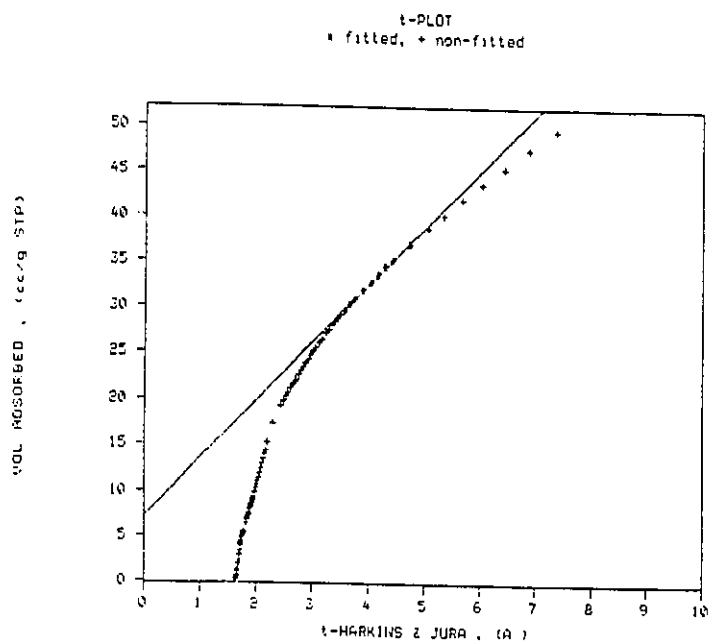
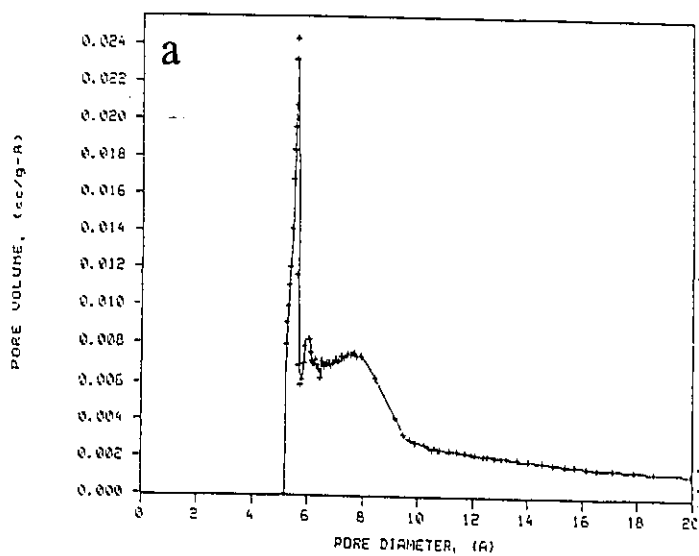


Figure 4.33 Courbe "t" du composé Li-Al-PhP

4.3.8.4 Distribution de la taille des pores

Le modèle expérimental adopté pour ce genre d'étude a été proposé par Horvath et Kawazoe⁹⁵. La méthode (H-K) est basée sur la thermodynamique statistique des molécules du gaz adsorbée sur la surface solide. La description détaillée du modèle proposé est décrite ailleurs⁹⁵. La distribution de la taille des pores est montrée sur la figure 4.34 pour les deux composés Li-Al-PhP et Li-Al-PhP450. On remarque que ces produits montrent une distribution très prononcée centrée en 5.5 Å environ. L'analyse chimique du produit Li-Al-PhP (section 4.3.4) a montré qu'il contenait approximativement trois molécules de PhP par unité de maille. Par ailleurs, une maille élémentaire a un paramètre "a" = 5.3 Å. Si on dispose les molécules de PhP de manière à placer les deux molécules protonées l'une collée à l'autre d'un même côté de la surface métallique et la moitié d'une molécule déprotonée sur la surface opposée, adoptant ainsi une configuration en tête bêche comme le montre la figure 4.21, cette disposition va créer un espace libre d'environ 2 Å (épaisseur d'un groupement phényle = 3.3 Å) au sein d'une maille élémentaire. En plus, si on effectue le calcul pour deux mailles voisines on obtient un espace libre de $2 \times 2 = 4$ Å. Ceci est une interprétation basée sur une distribution idéale aussi bien des molécules organiques dans l'espace interlamellaire que des cations métalliques, et par conséquent des charges positives, sur la couche d'hydroxyde métallique de base. Cela étant dit, la distribution des pores est le résultat d'un arrangement moyen des piliers qui ne peut être démontré par une ou deux configurations étant donné la complexité de la distribution des charges dans les composés de type hydrotalcite d'autant plus que le produit calciné, contenant moins de matières organiques (section 4.3.7.2 et fig 4.27), montre la même distribution des pores .

HORVATH-KAWAZOE DIFFERENTIAL PORE VOLUME PLOT



HORVATH-KAWAZOE DIFFERENTIAL PORE VOLUME PLOT

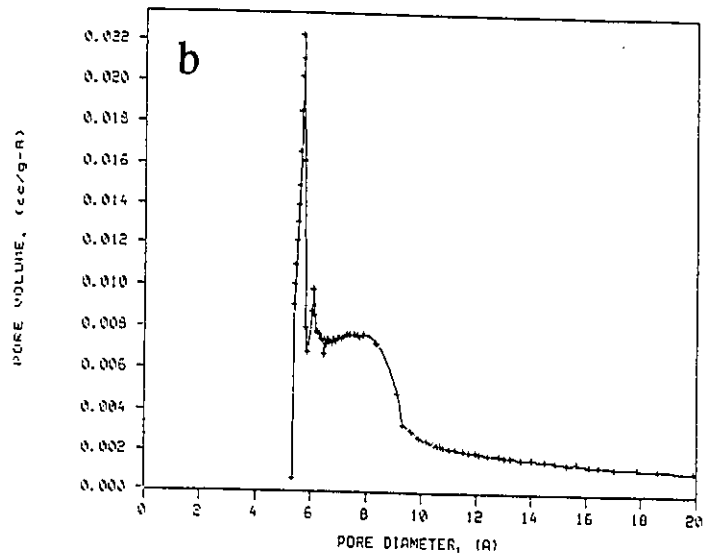


Figure 4.34 Distribution de la taille des pores pour:

(a) Li-Al-PhP et (b) Li-Al-PhP450

4.4 Etude comparative avec l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

L'étude des gels d'alumine a fait l'objet depuis longtemps de nombreuses publications et études¹⁷³⁻¹⁷⁶ traitant la genèse et la possibilité de croissance des différents polymorphes ainsi que les propriétés d'adsorption qu'ils représentent. De nos jours certains chercheurs^{177,178} sont toujours penchés sur la question du mécanisme de formation des polymorphes d'hydroxydes d'aluminium et ont conclu qu'une diminution de la solubilité de l'hydroxyde est régie par une augmentation de l'ordre structural et/ou de la taille des particules. D'autres études récentes^{179,180} se sont particulièrement consacrées à examiner le mécanisme d'adsorption de quelques espèces organiques sur les hydroxydes d'aluminium.

A la suite du phénomène de perte de lithium ("leaching") qui s'est produit dans les composés d'intercalation, puisque ces composés ont une structure proche de celle de la bayerite, nous avons décidé d'entamer une étude comparative avec la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ elle-même. Pour ce faire, on a envisagé de suivre la même procédure d'intercalation que celle qui a été effectuée pour les produits à base de Al et Li précédents.

Quand on parle de métaux et d'acides phosphoniques, comme c'est le cas avec la bayerite et l'acide phénylphosphonique qui nous intéressent, cela nous rappelle la grande classe des composés métallophosphonates lamellaires. En effet, ces dix dernières années ont connu un intérêt croissant vis à vis des composés phosphonates lamellaires de métaux de transition. Cette attention particulière est reflétée par les propriétés intéressantes qu'offrent

ce genre de composés. En effet, la structure lamellaire de ces produits dépend du choix du métal et varie beaucoup avec les conditions expérimentales et la nature des entités organiques insérées entre les couches métalliques¹⁷⁰. Ces composés sont très importants grâce à la facilité d'obtenir des produits d'intercalation et des structures en forme de piliers à partir d'eux^{181,182}. Cette nouvelle vague de composés intercalés a ouvert le champ devant plusieurs applications et investigations telles: la catalyse, les réactions d'échange d'ions et aussi la création de produits ayant des propriétés magnétiques définies, etc.

La plupart des études qui ont été entamées sur ce type de produits, se sont essentiellement intéressées aux composés à base de métaux tétravalents $M(O_3PR)_2 \cdot H_2O$, en particulier le vanadium^{183,184}. Une attention particulière a été consacrée aux composés à base de zirconium $Zr(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$ ¹⁸⁵. Récemment, une variété de phosphonates métalliques à base de métaux divalents $M^{II}(O_3PR) \cdot H_2O$ et $M^{II}(HO_3PR)_2$ ($M = Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn...$ etc) a été le sujet d'une étude très étendue¹⁸⁶⁻¹⁸⁸.

A notre connaissance, peu de composés à base de métaux trivalents ont été synthétisés, à part une nouvelle famille de phosphonates métalliques trivalents¹⁸⁹: $LnH(O_3PR)_2$ ($Ln = La, Sm, Ce$) qui a récemment été synthétisée et caractérisée. D'autre part, de nouveaux composés à base de fer divalent^{190,191} et trivalent¹⁵⁴ ont été découverts avec des structures apparentées à la famille de composés à base de métaux divalents.

Récemment^{147,155,170,192,193}, ces composés ont été le siège d'intercalations d'amines primaires grâce à la présence de sites vacants laissés par les molécules d'eau après

déshydratation de ces composés aux températures prédéterminées par l'analyse thermique. Il a été montré une forte dépendance de la structure des phosphonates métalliques sur la possibilité de l'intercalation selon la taille de la chaîne aliphatique de l'amine.

4.4.1 Synthèse de la bayerite

La bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ a été synthétisée selon la procédure décrite ailleurs¹⁴⁶. La technique consiste à précipiter cet hydroxyde avec une solution d'ammoniac 30%, suivie d'une recristallisation en présence d'un excès d'ammoniac.

Les détails de la synthèse sont comme suit: 9.1 ml de $\text{NH}_3(\text{aq})$ 30% par poids est ajouté très lentement avec agitation à 150 ml d'une solution aqueuse 0.28 M de Al^{3+} préparée à partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après cette première addition de la base, le pH de la solution est proche de la neutralité. Une seconde addition de la base a été effectuée afin d'amorcer la recristallisation en ajoutant 81 ml d'ammoniac et 83 ml d'eau distillée. Le mélange gélatineux ainsi obtenu est gardé à température de la pièce sans agitation pendant une nuit. Le produit cristallin est récolté par décantation et lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que toute trace de chlorure soit éliminée (test au nitrate d'argent). Le produit filtré est séché au four à 95 °C pendant 8 heures et le solide blanc obtenu est réduit à l'état de poudre avant toute caractérisation ultérieure.

4.4.2 Intercalation de l'acide PhP dans la bayerite

Pour comparer le comportement de cet oxyde vis à vis d'une intercalation à l'acide PhP, on a adopté le même mode opératoire que celui qui a été utilisé pour le produit Li-Al-PhP. La réaction chimique consiste à mettre en suspension 1g de la bayerite dans 100ml d'une solution aqueuse 0.1M de l'acide phénylphosphonique préajustée à $\text{pH} = 6.8$ ($= \text{pK}_a(\text{PhP})$). Le mélange réactionnel ainsi obtenu est refluxé avec agitation permanente à 75-80°C pendant une nuit. Le traitement thermique est suivi par une filtration du produit et un séchage sous vide à 80°C. Le solide final est frittage et est sous forme de poudre très fine quand il est broyé au mortier.

4.4.3 Caractérisation

4.4.3.1 Diffraction X de poudre

La synthèse de la section 4.5.1 a fourni un produit dont le spectre de diffraction X de poudre est montré sur la figure 4.35. L'analyse de ce spectre dévoile la présence de pics très fins et bien symétriques. La comparaison de ce résultat avec d'autres spectres de la littérature pour le même composé^{138,139} nous apporte la preuve que le produit obtenu est effectivement la bayerite pur non contaminée. Cette contamination est causée généralement par la présence d'une réflexion en forme de bosse large dans la région 10-18° en 2θ associée à la formation de la pseudoboehmite en plus de l'élargissement et de la dissymétrie des autres pics apparaissant au delà de 25° en 2θ . L'indexation des différents pics a été effectuée en se référant au tableau 6.1 de la référence¹⁴⁵.

Après réaction de l'acide PhP avec la bayerite, le spectre du produit résultant est montré sur la figure 4.36. L'allure de ce spectre montre que le composé possède une structure lamellaire grâce à la présence des pics de premiers et de deuxième ordre. La position du premier pic donne un espacement interlamellaire $d_{001} = 14.35 \text{ \AA}$. Une telle valeur a déjà été observée dans d'autres composés de structure similaire^{154,155,186}. Cet espacement suggère une orientation des groupements phényles telle qu'ils soient perpendiculaires aux couches métalliques. On peut constater après cette caractérisation aux rayons X que le produit d'intercalation dérivant de la bayerite possède le même profil que celui de Li-Al-PhP.

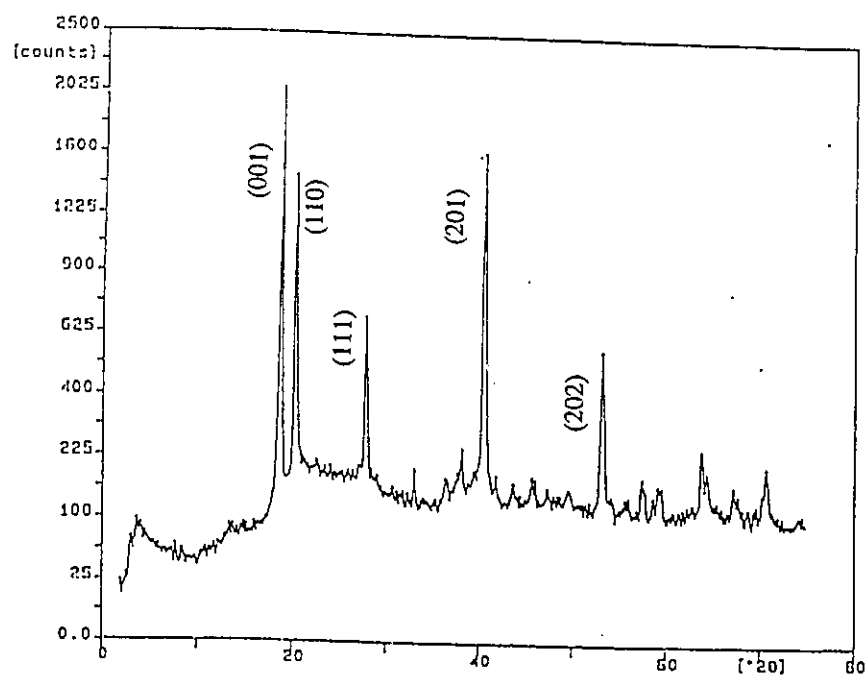


Figure 4.35 Spectre de diffraction X de Al(OH)_3

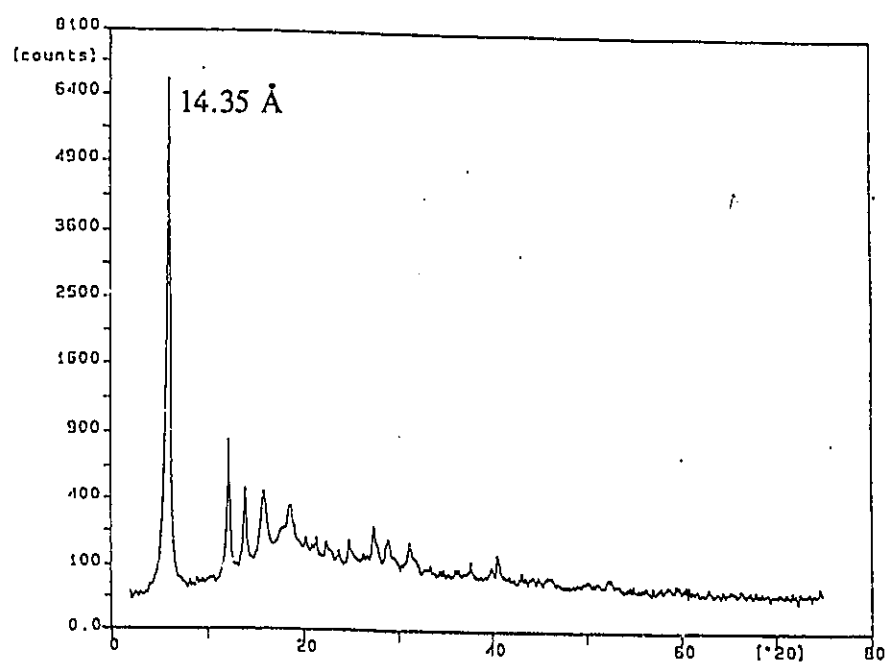


Figure 4.36 Spectre de diffraction X de BayPhP

4.4.3.2 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la bayerite est montré sur la figure 4.37. Il révèle la présence de bandes caractéristiques de cet hydroxyde pur d'aluminium. En effet la présence des bandes à 3655, 3551, 3460 et 3430 cm^{-1} approximativement, est une preuve de la formation de la bayerite uniquement^{138,178}. S'il y avait eu contamination avec la pseudobohémite $\text{AlO}(\text{OH})$, on verrait des bandes très larges et mal résolues dans la région 2800-3700 cm^{-1} ^{177,178,180} associées avec les vibrations des OH présents dans la structure.

L'analyse du spectre IR du composé BayPhP est montrée sur la figure 4.38. La présence de l'acide PhP dans la structure est montrée par l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine 900-1200 cm^{-1} qui est la région de vibrations des PO_3 de l'acide PhP. La bande se manifestant à 1437 cm^{-1} est due à la présence d'un lien P-groupement phényle. Quant au reste du spectre, il est constitué de la bande de déformation des molécules d'eau située à 1640 cm^{-1} , de la bande de l'étirement des C-H aromatiques à 3058.8 cm^{-1} puis de la bande de vibrations des OH structuraux qui est très large entre 3200 et 3500 cm^{-1} à cause de la présence des liaisons hydrogènes dans le système.

L'allure du spectre est comparable à celle de Li-Al-PhP et est aussi très similaires à d'autres composés du même type mais préparés différemment^{147,155,170,194}.

% Transmittance

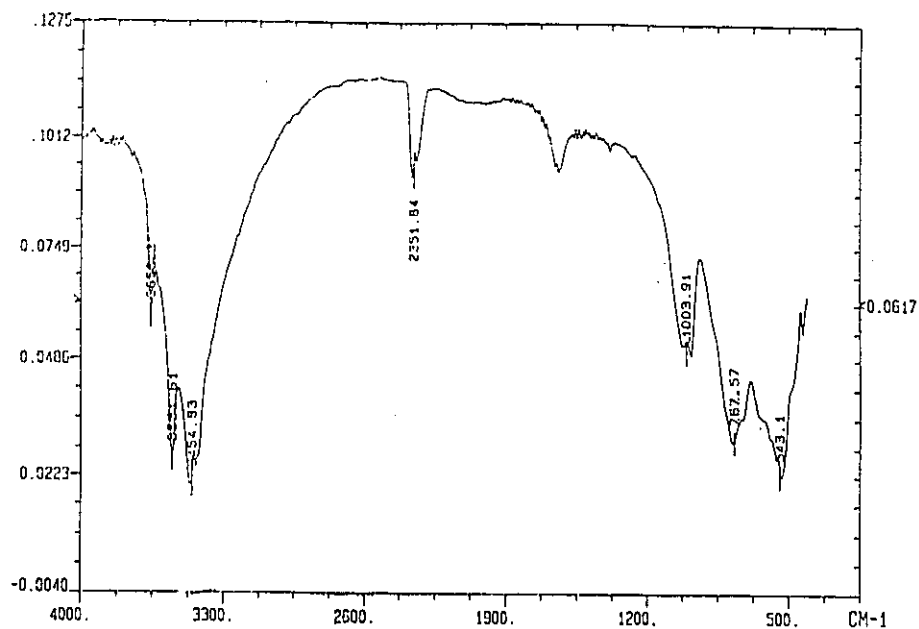


Figure 4.37 Spectre infrarouge de $\text{Al}(\text{OH})_3$

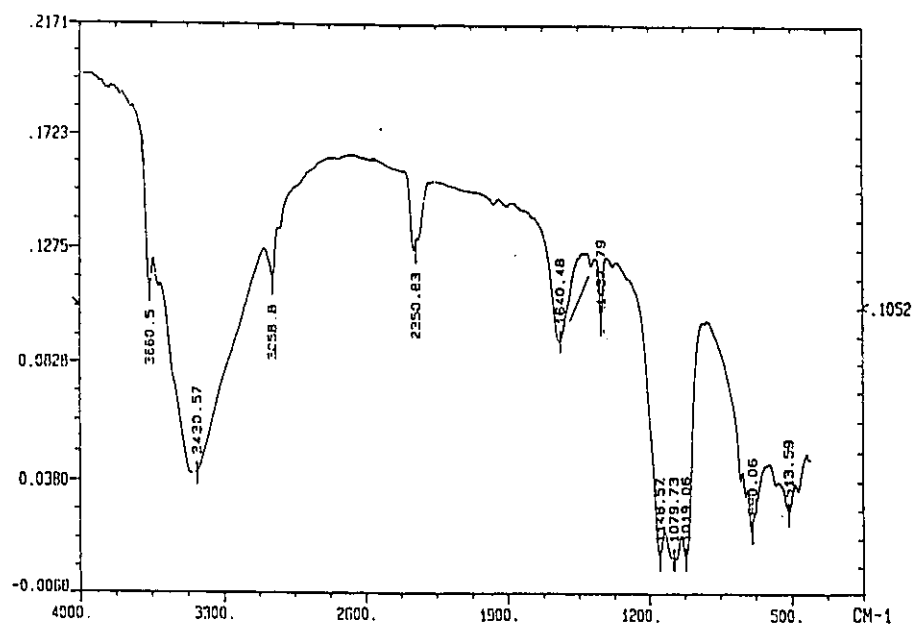


Figure 4.38 Spectre infrarouge de BayPhP

4.4.3.3 Analyse thermique

L'analyse thermique de la bayerite donne le résultat de la figure 4.39. On constate que le produit est totalement décomposé à 600°C et que cette décomposition s'effectue en une seule étape. La perte en masse totale d'environ 31 % est comparable à celle qu'on obtiendrait théoriquement (34 %) pour former l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

En effectuant une analyse thermogravimétrique du dérivé intercalé de la bayerite (figure 4.40), on constate qu'il est le siège de trois pertes de masse. La première survenant entre 66 et 67°C correspond à la désorption de l'eau de surface. La seconde qui se produit entre 250 et 293°C est assignée au départ de l'eau interlamellaire. Finalement, la dernière perte de masse entre 600 et 680°C est due à la perte de matières organiques accompagnée d'une déshydroxylation. Une température aussi élevée que cette dernière montre la stabilité remarquable de ces composés. D'autre part, on constate qu'en dépit d'une si haute température, les molécules d'acide phénylphosphonique ne sont pas toutes chassées de l'espace interlamellaire (on a 26% sur l'ATG comparé avec 34% calculé à partir de la formule chimique). Un tel comportement semble être commun à ce genre de produit d'intercalation¹⁹⁵ et a été attribué à une combustion incomplète de la matière organique, attestée par ailleurs par la couleur grise du produit final de l'analyse thermique.

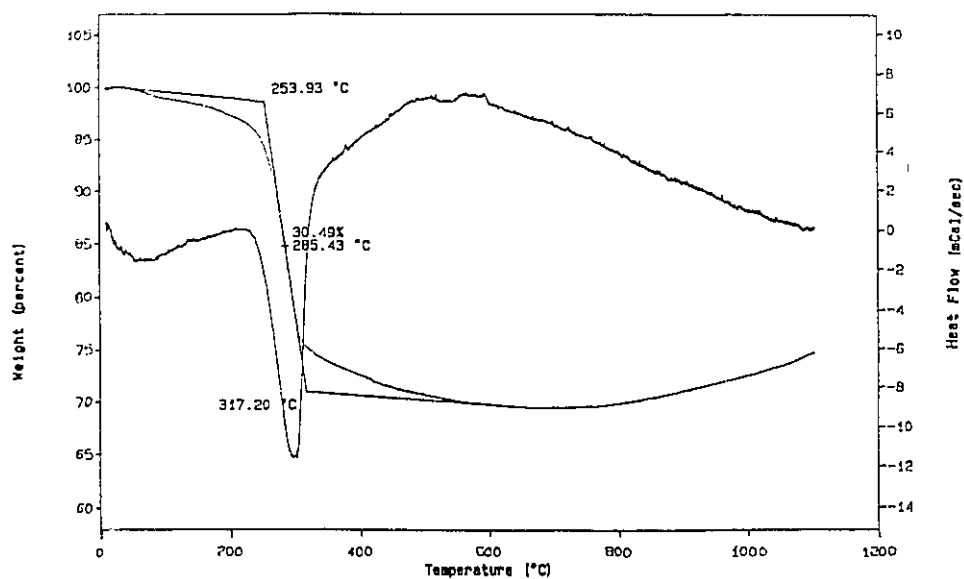


Figure 4.39 Thermogramme de Al(OH)_3

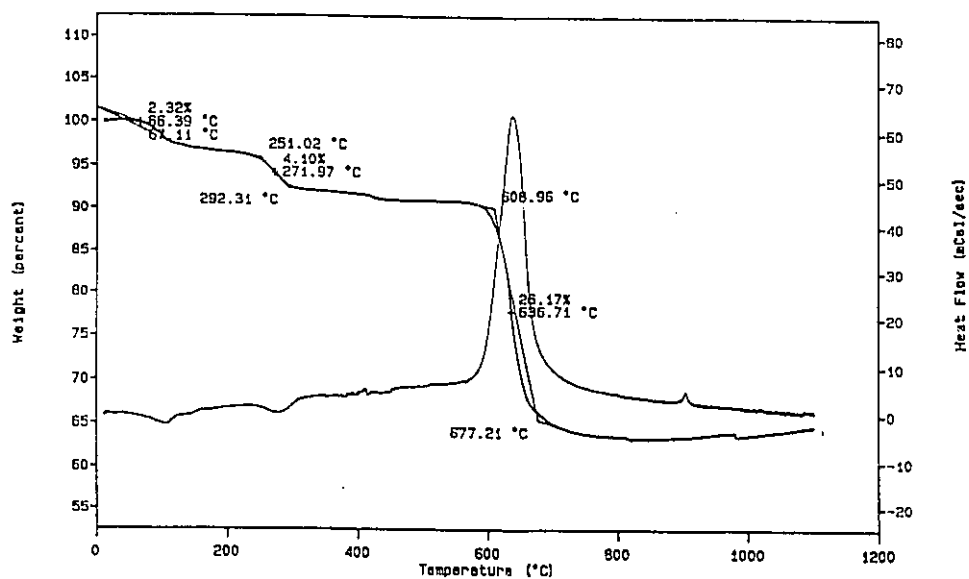


Figure 4.40 Thermogramme de BayPhP

4.4.3.4 Résultats de l'analyse chimique

L'analyse chimique élémentaire a donné les valeurs suivantes (en %): C:35.93 et H:3.48. Un rapport $P/Al = 1.47$ a été fourni par la fluorescence X. La formule chimique approchée qui découle de la combinaison des deux analyses chimiques, se présente sous la forme: $Al(O_3PC_6H_5)_{1.47} \cdot 2H_2O$. Une formule analogue a déjà été trouvée pour des phénylphosphonates de lanthane $(La_2(O_3PC_6H_5)_3 \cdot 3H_2O)^{195}$ mais la structure de ce composé n'a pas été élucidée. Cependant d'autres chercheurs¹⁹⁶ sont arrivés récemment à intercaler l'acide méthylphosphonique au sein de la pseudo-boehmite et ont obtenu un produit de composition très proches de celle de notre produit soit: $Al_2(CH_3PO_3)_3 \cdot H_2O$.

4.4.3.5 Spectroscopie RMN MAS

a. $Al(OH)_3$

Pour la bayerite on a enregistré le spectre de l' ^{27}Al qui a l'allure représentée sur la figure 4.41. On obtient un seul pic de résonance situé à 2.73 ppm. La valeur de ce déplacement chimique est en accord avec une coordination octaédrique de l'aluminium^{161,162,165,197} et comme il a été observé aussi pour la boehmite¹⁶⁹.

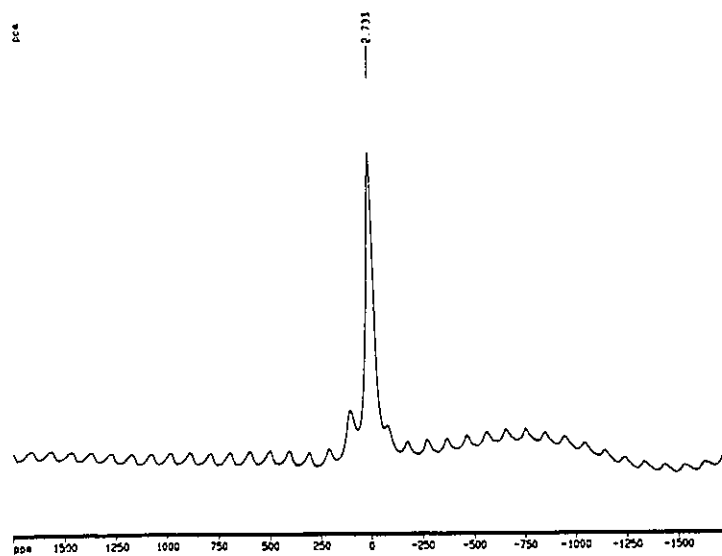


Figure 4.41 Spectre RMN MAS de ^{27}Al de $\text{Al}(\text{OH})_3$

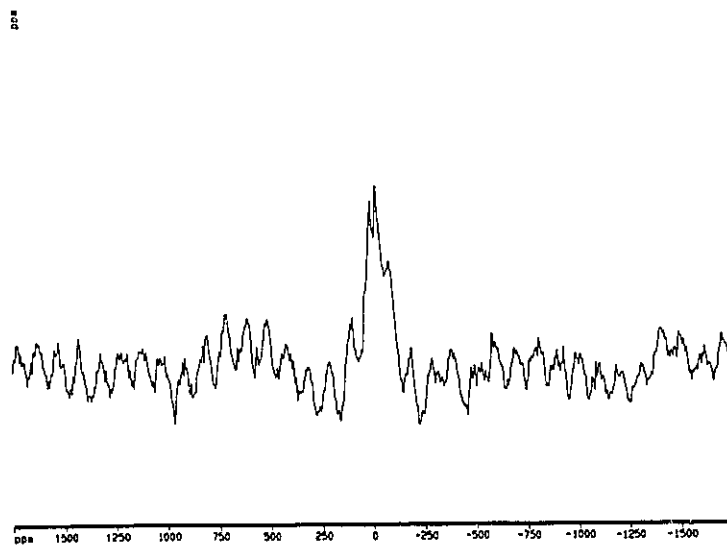


Figure 4.42 Spectre RMN MAS de ^{27}Al de BayPhP

b. Bay PhP

Le spectre ^{27}Al de ce produit est montré sur la figure 4.42. On constate qu'on a un élargissement de la résonance de l'aluminium probablement causé par l'interaction avec les groupements phosphonates insérés dans la structure. Le pic principal est situé dans la zone d'une coordination octaédrique de l'aluminium^{161,162,164,165}. Les pics présents sur les deux côtés du pic précédent sont assignés aux pics de rotation.

Le spectre RMN de l'état solide du ^{31}P (figure 4.43) montre un seul pic de résonance centré à environ 0 ppm. La présence d'un pic unique indique qu'on est en présence d'un seul type de phosphore. Par ailleurs, sa position est attribuée à la présence d'un groupement phosphonates^{172,198}.

Le spectre du ^{13}C du même composé, présenté sur la figure 4.44 montre clairement la présence du noyau aromatique. Celui-ci montre des pics de résonance associés avec les différentes positions des atomes de carbone par rapport au phosphore. D'après ce qui a été expliqué dans la section 4.4.5.2a, le doublet composé des deux résonances à 138 et 134 ppm est attribué au carbone en ipso, les pics à 131 et 127 ppm sont causés par les carbones en ortho et méta et l'épaule du pic à 131 ppm est une composante du doublet associé au carbone en para.

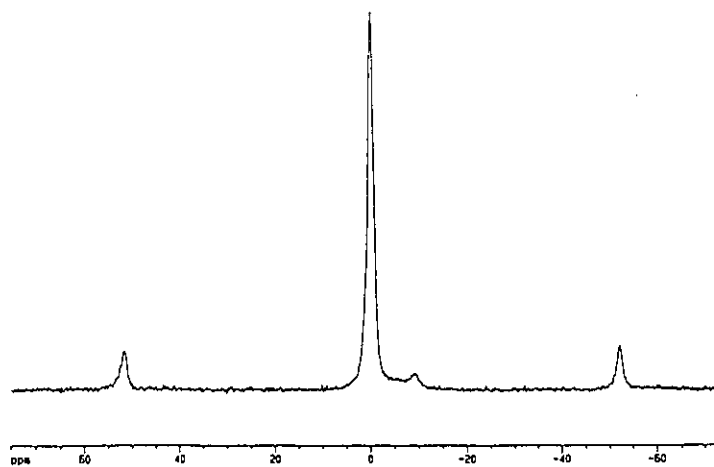


Figure 4.43 Spectre RMN MAS de ^{31}P de BayPhP

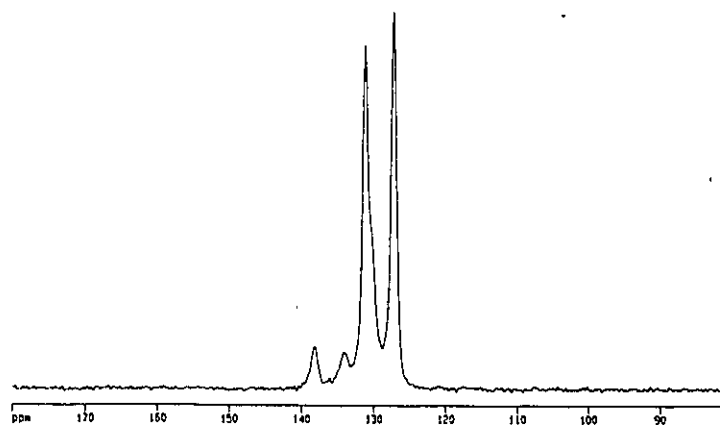


Figure 4.44 Spectre RMN CP/MAS du ^{13}C de BayPhP

Puisque le produit traité à 450°C du système Li-Al garde son aspect lamellaire en plus de l'apparition de nouveaux pics de résonance dans le spectre MAS de ^{31}P , on s'est intéressé à compléter cette étude en analysant les spectres RMN MAS de ^{27}Al et de ^{31}P des différents produits d'intercalation Li-Al-PhP, Li-Al-PhPac et BayPhP traités à 800°C pendant 8 heures. Cette mesure a pour but de vérifier si ces produits vont montrer les mêmes pics de résonance que les aluminophosphates. Cette approche est basée sur le fait que ces produits perdent une bonne partie de leur matière organique selon l'ATG après 700°C, en plus de la perte du lithium. Le résultat de cette analyse est regroupé sur les figures 4.45 et 4.46 et les différents déplacements chimiques sont réunis dans le tableau 4.2.

Noyau/Composé	Li-Al-PhP800	Li-Al-PhPac800	BayPhP800
$\delta (^{27}\text{Al})\text{ppm}$	37.94	37.79	38.00
$\delta (^{31}\text{P})\text{ppm}$	-28.2	-27.1	-28.5

Tableau 4.2 Valeurs des déplacements chimiques de ^{27}Al et ^{31}P
des produits traités à 800°C pendant 8 heures

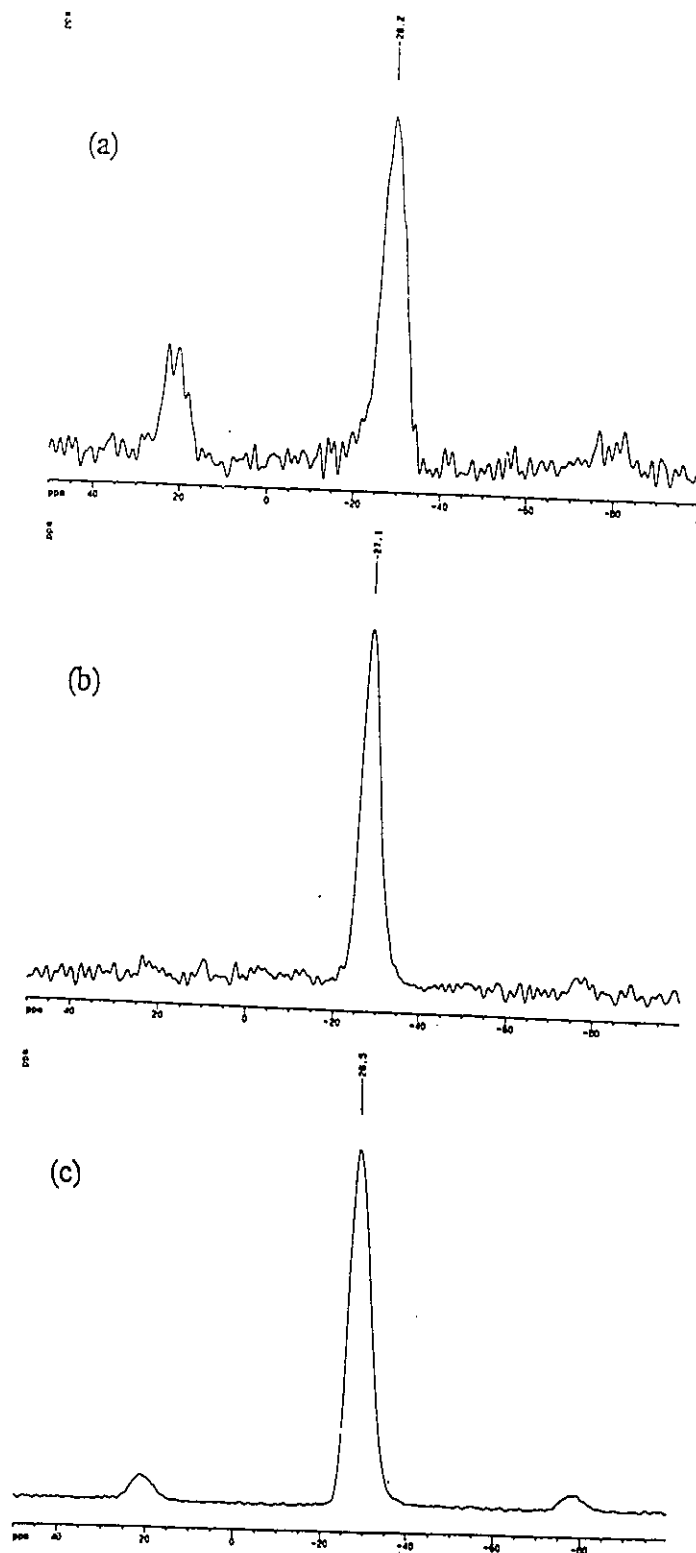


Figure 4.45 Spectres RMN MAS de ^{27}Al pour:
 (a) Li-Al-PhP800, (b) Li-Al-PhPac800, (c) BayPhP800

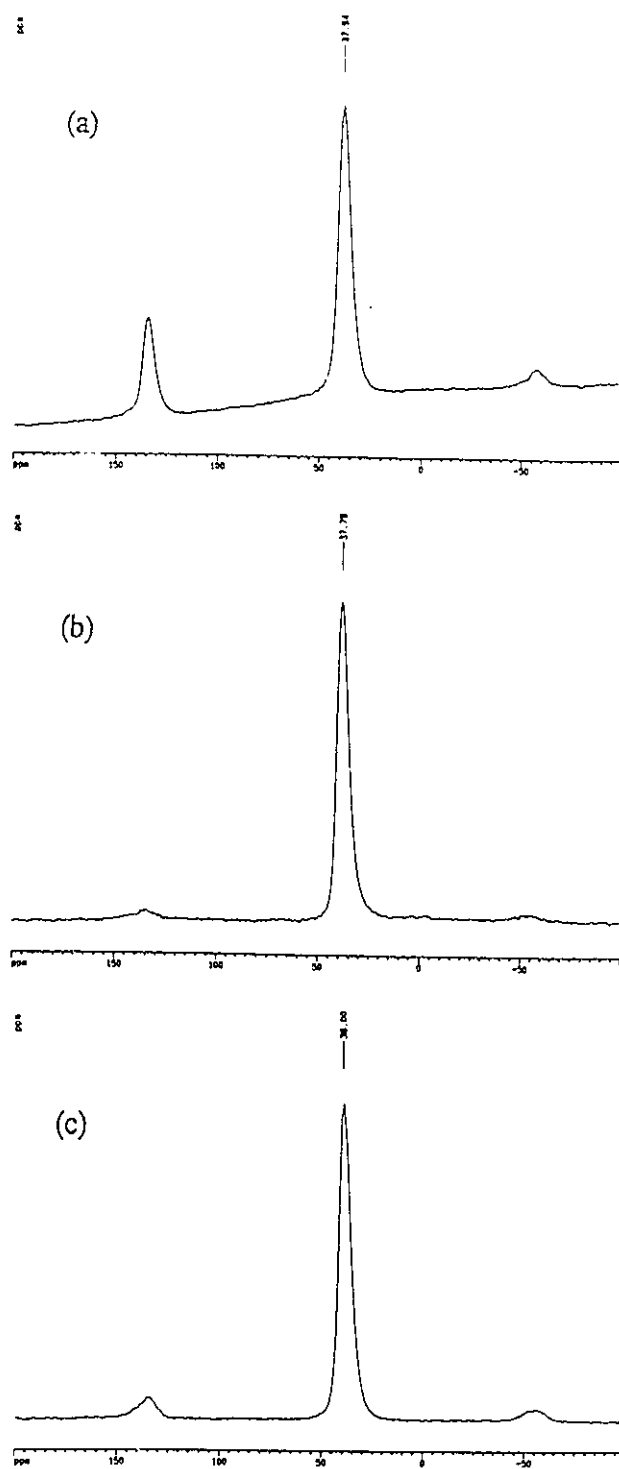


Figure 4.46 Spectres RMN MAS de ^{31}P de :
(a) Li-Al-PhP800, (b) Li-Al-PhPac800, (c) BayPhP800

Les valeurs obtenues pour l' ^{27}Al concernant les trois produits sont très proches l'une de l'autre. Une telle valeur de déplacement chimique a déjà été observée pour des composés contenant l'aluminium dans un environnement tétraédrique^{161,163-165,169,202-204}. En ce qui concerne les valeurs du ^{31}P , elles sont attribuées à la présence de groupements phosphatés^{163,172,198,205}, ce qui laisse penser à la formation de composés aluminophosphatés. Une résolution structurale à la lumière des rayons X est impossible dans le cas des trois produits à cause du caractère poudreux qu'ils présentent. Pour comparaison, un composé aluminophosphaté, caractérisé par des déplacements chimiques très semblables à ceux obtenus pour les deux noyaux des trois produits, et appelé phosphocristoballite¹⁶³, est caractérisé par $\delta(^{27}\text{Al}) = 38.5$ ppm et $\delta(^{31}\text{P}) = -27.3$ ppm.

4.5 Conclusion et interprétation des résultats

Notre étude effectuée sur les composés de type hydrotalcite à base de Li et Al a montré un comportement particulier de ces composés vis à vis d'une réaction d'échange anionique entre les chlorures et l'acide phénylphosphonique. L'intercalation de cet acide effectuée à un $\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{a}2}$ (PhP) a fourni un composé à caractère lamellaire constitué par l'empilement des couches métalliques d'hydroxydes de Al et de Li alternées par des espacements interlamellaires contenant les molécules de l'acide PhP orientées perpendiculairement par rapport aux couches de type bayerite et en séquence tête bêche l'une par rapport à l'autre. En dépit de la perte d'un certain nombre de cations lithium causée par l'acidité du milieu réactionnel, le produit conserve sa nature lamellaire et sa neutralité grâce aux protons comblant les vides laissés par le lithium.

Le composé Li-Al-Cl traité dans un milieu basique en présence de l'acide PhP ne conduit pas à l'insertion de cet acide dans l'espace interlamellaire. Par contre, en milieu légèrement acide, les molécules de PhP sont introduites dans la structure de base pour donner un produit d'intercalation lamellaire.

Lors de l'analyse thermogravimétrique on a découvert que la perte des matières organiques n'est pas totale. Une combustion incomplète de produits d'intercalation organiques a déjà été observé dans différents composés d'intercalation lamellaire^{170,195,198,199}.

Un autre aspect très intéressant concernant ces composés réside dans la stabilité de leur aspect lamellaire et de leur microporosité appréciable après un traitement thermique à 450°C. En effet, le composé traité montre une composante cristalline associée à la présence

de molécules organiques en forme de piliers entre les couches métalliques, en plus de la présence d'une deuxième composante amorphe qu'on a attribué après analyse à la spectroscopie RMN MAS du ^{31}P à l'existence de groupements phosphatés.

La spectroscopie RMN du ^{31}P des différents produits d'intercalation a montré l'existence d'une seule bande de résonance centrée en 0 ppm. Ce déplacement chimique se trouve dans la région attribuée aux groupements phosphonates (0-30 ppm)¹⁷². D'un autre côté, l'acide phénylphosphonique montre un seul pic à 21 ppm en RMN MAS de ^{31}P ¹⁶⁸. Ce déplacement chimique correspondant à une différence d'environ 16 à 24 ppm si on considère la largeur du pic centré en 0, semble être le déplacement requis dans la région des champs forts pour un groupement phosphate situé dans un même environnement¹⁹⁸. Un déplacement chimique similaire a été observé pour le composé zirconium du phosphonate suivant $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$ ¹⁶⁶. Cette observation suggère que le groupement phénylphosphonate fait partie de la structure lamellaire^{198,200,201}, dont la texture interlamellaire consiste en des intercalats orientés en tête bêche.

En résumé, l'incorporation de l'acide phénylphosphonique entre les couches métalliques du composé Li-Al de structure apparentée à la bayerite a été effectuée par réaction d'échange anionique. Le produit obtenu est un composé lamellaire avec un espace interlamellaire en forme de piliers. Ces derniers sont constitués de molécules d'acide phénylphosphoniques qui restent liées à la charpente métallique même après traitement à 450°C. L'adsorption de l'azote sur ces produits a révélé un caractère microporeux assez important et résistant à ce traitement thermique. La décomposition des composés en fonction de la température conduit à des produits ayant une structure très proche de celle des aluminophosphates.

Chapitre V

Etude du système Zn-Al- carboxylates et phénylphosphonates

5.1 Introduction

Un des systèmes les plus étudiés après le composé parent l'hydrotalcite est sans conteste le système binaire Zn-Al^{40,44,60,206,207}. Ces métaux sont faciles à précipiter et donnent par ailleurs des composés très cristallins comme l'a toujours montré l'analyse de diffraction X^{27,59}. D'autre part, l'existence de deux métaux divalents au sein d'une même couche a déjà été reportée par de nombreux chercheurs et a été mise à profit pour un grand nombre de catalyseurs industriels tels Cu/ZnO/Al₂O₃^{25,65}. Dans ce genre de composés, le métal divalent Zn²⁺ est utilisé pour favoriser la précipitation de Cu²⁺. Dans ce cas-ci, le rapport Cu²⁺/Zn²⁺ doit demeurer inférieur ou égal à 1 afin d'obtenir un arrangement brucitaire des cations cuivreux, c'est à dire un environnement octaédrique sans effet Jahn-Teller pour Cu²⁺. On retrouve aussi le système binaire Zn-Al dans la synthèse d'une grande variété de composés métalliques mixtes entre autre Mg-Zn-Al-SO₄²⁰⁷, Cu-Co-Zn-Al-CO₃⁸⁶ ou Cu-Zn-Cr-Al. La

plupart de ces produits sont utilisés comme précurseurs catalytiques lors de l'hydrogénation de CO pour produire des alcools de poids moléculaire plus élevé⁸⁶. Le système mixte Cu/Zn/Al a fait l'objet de plusieurs études recherchant la synthèse du méthanol à faible température et à faible pression^{84,85}.

En plus de cet intérêt particulier envers le système Zn/Al pour la synthèse de produits mixtes, ce système a bénéficié d'une attention aussi importante que celle des autres composés de type hydrotalcite. En effet, il a été le sujet d'études synthétiques et de caractérisation structurales qui ont permis de conclure que ces produits sont obtenus pour un taux de substitution d'aluminium allant jusqu'à 0.4²⁷. Différents anions ont été introduits dans l'espace interlamellaire de ces composés de type hydrotalcite et on peut citer par exemple les carbonates²⁷, les nitrates⁶⁰, des bromates²⁰⁶, des chlorures³², des vanadates⁴⁸, des anions de structure Keggin⁵² et des acides carboxyliques^{21,59,60}.

L'étude qui sera présentée au cours de ce chapitre va concerner le système mixte Zn-Al. Dans un premier temps on va étudier la réaction d'échange anionique des chlorures présents dans le produit de départ avec des acides dicarboxyliques de formule chimique: $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}]$. Pour cette partie, on a choisi $n = 10, 8, 6$ et 4 correspondant respectivement aux acides décanedicarboxylique, sébacique, subérique et adipique. Dans un deuxième temps on s'intéressera à incorporer l'acide phénylphosphonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ dans l'espace interlamellaire du composé Zn-Al par échange anionique avec les chlorures du produit initial. Cette analyse sera suivie par différentes techniques de caractérisation: diffraction X, analyse thermique, spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire de l'état solide.

5.2 Synthèses des produits

5.2.1 Synthèse de Zn-Al-chlorures

On a adopté le même mode opératoire¹⁴², que celui qui a été suivi lors de la synthèse des composés Li-Al-Cl du chapitre précédent. Les détails de la synthèse sont les suivants:

0.2 mole de NaOH (8g) a été dissoute dans 80 ml d'eau pure bouillante et la solution est ajoutée lentement à 0.05 mole d'aluminium en poudre (1.35g) jusqu'à dissolution complète. Le mélange ainsi obtenu a une couleur grisâtre et un pH fortement basique. A cette solution est ajoutée une autre solution contenant 0.1 mole de ZnCl_2 (13.63g) dans 20 ml d'eau pure. Le mélange final ainsi obtenu est chauffé à 100°C pendant 48 heures sous azote, puis refroidi à la température de la pièce. La filtration a fourni un résidu qu'on a mis en suspension dans 100ml d'une solution 0.5 M de NaCl et qu'on a laissé agiter à la température de la pièce pendant 24 heures. Cette synthèse est achevée par une filtration et le séchage du précipité qu'on appellera dans ce qui suit Zn-Al-Cl.

5.2.2 Réactions d'échange anionique

Les réactions d'échange anionique qui ont servi pour introduire les entités organiques au sein des composés Zn-Al-Cl ont été copiées sur celles du chapitre précédent.

L'échange des carboxylates avec les chlorures présents dans Zn-Al-Cl a été effectué par dispersion de 1g du composé de départ Zn-Al-Cl dans 50 ml d'une solution éthanolique 0.1M de l'acide correspondant. Le mélange est agité à 75°C pendant 48 heures sous atmosphère azotée. La solution est par la suite refroidie et filtrée et le résidu résultant est

replacé une seconde fois dans un autre 50 ml de la solution éthanolique 0.1 M de l'acide carboxylique. Un autre traitement thermique sous agitation pendant 48 heures à une température de 75°C est nécessaire pour compléter la réaction d'échange. Le produit obtenu après filtration est séché à 80°C sous vide pendant 8 heures. Le solide blanc obtenu est broyé à l'état de poudre avant d'entamer sa caractérisation. Quand l'acide intercalé est le décanedicarboxylique, le sébacique, le subérique et l'adipique, les quatre produits d'intercalation respectifs seront nommés Z2Adec, Z2Aseb, Z2Asub et Z2Aadi. Z et A correspondent au zinc et à l'aluminium respectivement et 2 est la valeur approchée du rapport Zn/Al qui sera mesuré dans la partie 5.3.2.4.

La réaction d'échange anionique qui a permis d'échanger l'acide phénylphosphonique a suivi les mêmes étapes que celles décrites auparavant: 1g du produit initial synthétisé en 5.2.1 est dispersé dans 50 ml d'une solution aqueuse 0.1M de l'acide phénylphosphonique. Le mélange résultant est mis à reflux sous azote à 75°C pendant deux jours avec agitation continue. La solution obtenue après ce traitement thermique est refroidie à la température de la pièce puis filtrée sous vide. Le produit solide récolté à la suite de cette opération est placé une deuxième fois dans 50 ml de la même solution aqueuse de l'acide phénylphosphonique. Afin de compléter la réaction, un autre reflux à 75°C sous azote et avec agitation pendant 48 heures est nécessaire. Le produit obtenu après filtration et lavage avec l'eau désionisée est séché à 80° pendant 8-10 heures. Le composé solide final de couleur blanche grisâtre est d'aspect très poudreux après broyage au mortier. On l'appellera au cours de cette étude Zn-Al-PhP. L'abréviation PhP désigne l'acide phénylphosphonique.

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Zn-Al-Cl

5.3.1.1 Diffraction X de poudre

Le spectre représentant le produit de départ Zn-Al-Cl est montré sur la figure 5.1. Il s'agit d'un ensemble de pics très intenses et bien symétriques. Ces deux caractéristiques ont souvent été attribuées à la cristallinité du produit en question⁹¹. Plusieurs autres produits à base de carbonates^{27,208}, nitrates⁶⁰, chlorures³² et autres ont montré aussi le même profil en diffraction X. Le premier pic qui apparaît à $2\theta = 11.35^\circ$ correspond à $d_{003} = 7.78 \text{ \AA}$, ce qui donne un espacement interlamellaire d'une valeur de $2.98 \text{ \AA}$ espace requis pour loger des ions chlorures^{31,35,146}. Le second pic qui apparaît à $2\theta = 22.80^\circ$ donne un $d_{006} = 3.89 \text{ \AA}$. L'indexation des autres pics est montrée sur le spectre.

On peut noter aussi l'apparition d'un pic assez intense et bien symétrique à $2\theta = 31.78^\circ$ correspondant à une valeur de d égale à $2.81 \text{ \AA}$. On a indexé ce pic comme étant celui de la réflexion du plan (100)⁴².

On constate que l'allure générale du spectre est bien celle d'un composé lamellaire formé d'une juxtaposition de couches d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de zinc dont la structure est apparentée à la brucite^{32,35}.

5.3.1.2 Analyse thermique

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température est montrée sur le spectre que représente la figure 5.2. On rencontre dans ce cas, trois pertes de masses distinctes. La première qui survient est enregistrée entre 60 et 100°C. Elle est causée par le départ des molécules d'eau adsorbées à la surface²⁰⁹. La deuxième perte en poids entre 200 et 250°C est produite par la déshydroxylation structurale et le départ des molécules d'eau interlamellaires²¹⁰. La dernière perte de masse s'annonce entre 500 et 800°C. Elle est due au dégagement gazeux de HCl formé par la présence des chlorures interlamellaires¹⁵⁷.

5.3.1.3 Spectroscopie infrarouge

L'analyse du produit Zn-Al-Cl à l'infrarouge a procuré le spectre de la figure 5.3. Comparé aux différents spectres infrarouges représentés jusqu'à présent, il s'agit dans ce cas-ci d'un profil très simple. En effet, on assiste à trois absorptions principales. La plus commune dans le cas des composés de type hydrotalcite est celle qui apparaît entre 3200 et 3500 cm^{-1} . Cette bande est toujours large indiquant la présence de liaisons hydrogènes dans la structure^{68,107,117}. Une seconde absorption très souvent rencontrée dans ce type de composés est montrée à 1623 cm^{-1} . Celle-ci représente le mouvement de torsion des molécules d'eau¹¹⁷. La dernière absorption s'étend sur un domaine assez large, entre 1000 et 400 cm^{-1} , et est représentative des adsorptions causées par les différents modes de vibrations de la maille métallique: Al-O-Al, Al-O, Zn-O-Al..etc.

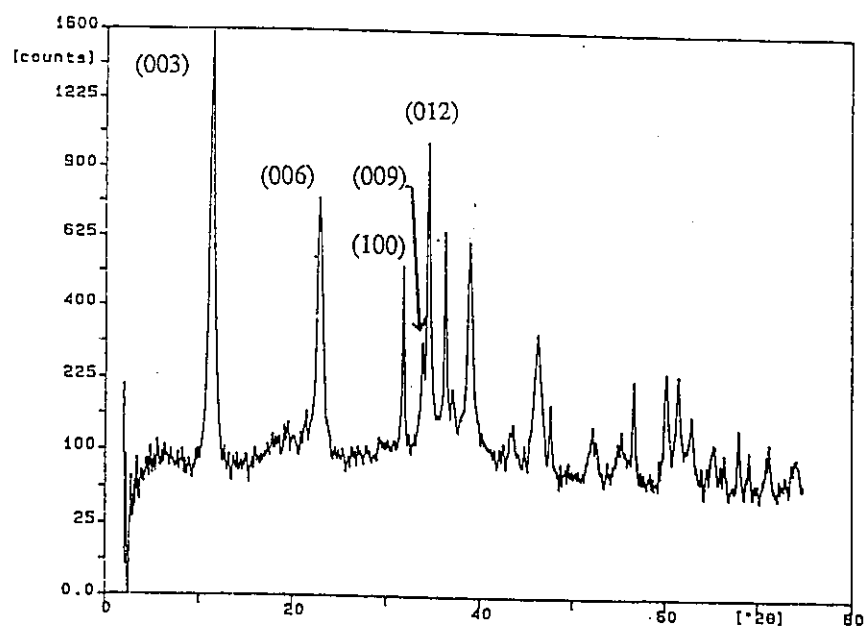


Figure 5.1 Spectre de diffraction X de Zn-Al-Cl

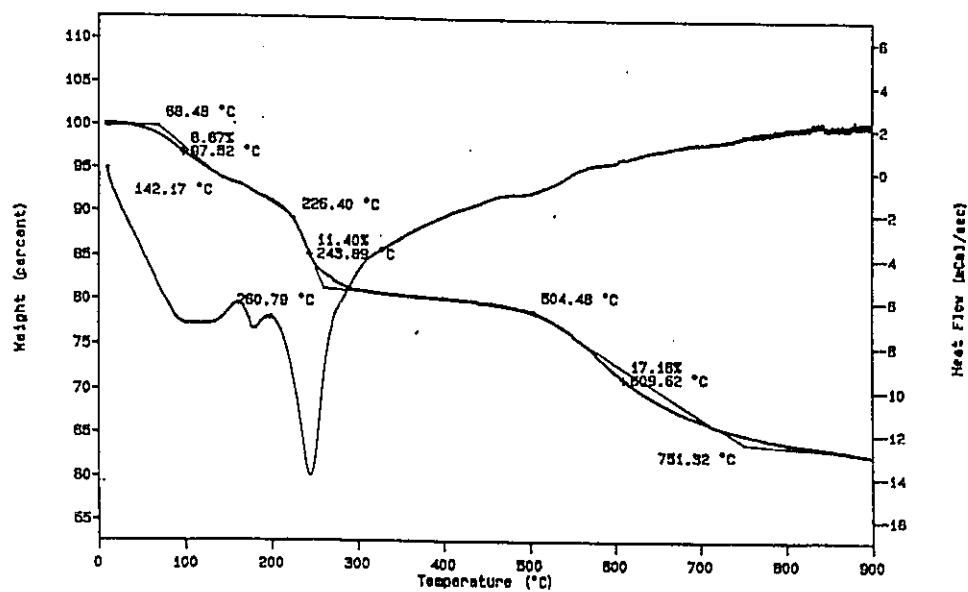


Figure 5.2 Analyse thermogravimétrique de Zn-Al-Cl

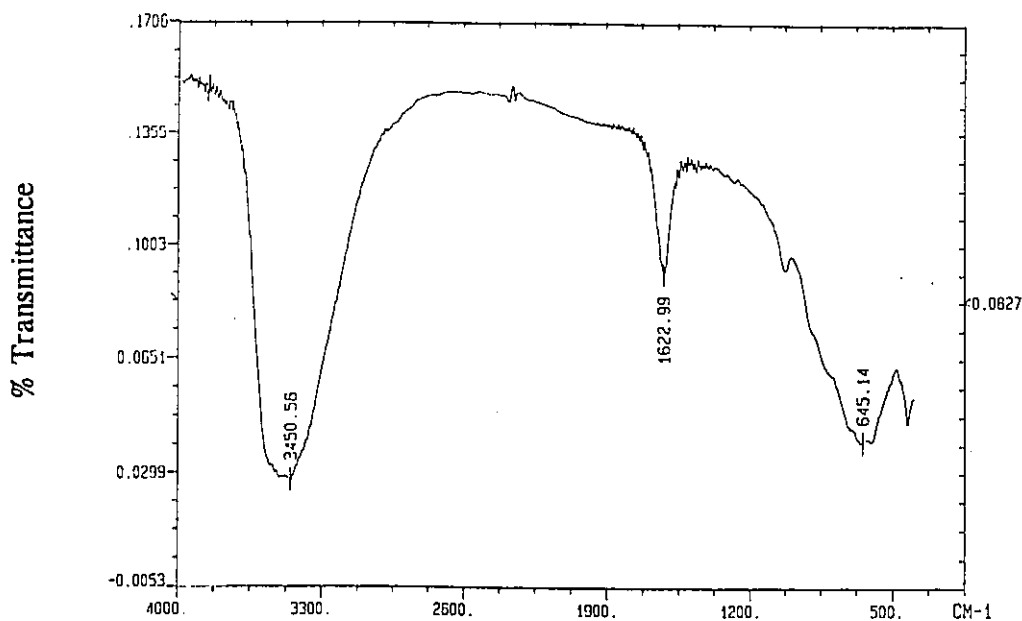


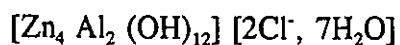
Figure 5.3 Spectre infrarouge de Zn-Al-Cl

5.3.1.4 Analyse chimique

L'analyse chimique par fluorescence des rayons X du produit Zn-Al-Cl a fourni les rapports suivants:

$$\text{Zn/Al} = 2 \quad \text{et} \quad \text{Zn/Cl} = 1$$

Une formule chimique approchée basée sur ces résultats combinés avec ceux de l'analyse thermogravimétrique, est écrite comme suit:



Cette composition chimique donne une perte totale en poids égale à 59.7% si on suppose que le produit final de la décomposition thermique est un mélange de ZnO et ZnAl_2O_4 . L'expérience donne un pourcentage total proche de 60%.

5.3.2 Zn-Al-carboxylates

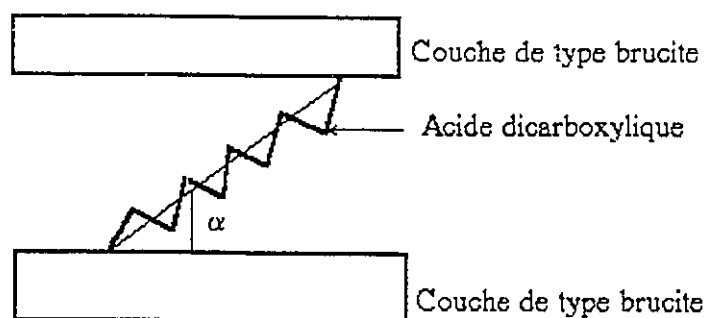
5.3.2.1 Diffraction X de poudre

Les spectres de diffraction X des composés Z2Adec, Z2Aseb, Z2Asub et Z2Aadi sont montrés respectivement sur les figures 5.4, 5.5, 5.6 et 5.7. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau 5.1.

Le composé Z2Adec donne un pic très intense et symétrique à $2\theta = 6^\circ$, ce qui correspond à $d_{001} = 14.6 \text{ \AA}$. On remarque un déplacement très appréciable de ce premier pic par rapport à celui du composé Zn-Al-Cl. Ce déplacement apporte la preuve que l'intercalation de l'acide décanedicarboxylique s'est bien effectuée. La taille de l'acide intercalé basée sur un arrangement trans des groupements CH_2 de la chaîne aliphatique a une valeur d'environ $18 \text{ \AA}$. En lui ajoutant l'épaisseur approximative des couches de type brucite qui est égale à $4.8 \text{ \AA}$, on aboutit à une valeur de $d_{001} = 22.8 \text{ \AA}$. La différence entre les valeurs calculée et expérimentale peut s'interpréter par une inclinaison de la chaîne aliphatique de l'acide par rapport aux couches métalliques si on considère un arrangement en trans des groupements méthylènes. Cette inclinaison est calculée comme suit:

$$\sin^{-1}(\alpha) = (14.57 - 4.8) \div 18 \Rightarrow \alpha \approx 32.9^\circ$$

α est l'angle d'inclinaison de la chaîne aliphatique de l'acide dicarboxylique par rapport aux couches de type brucite comme le montre la représentation schématique ci-dessous.



Le même raisonnement d'analyse des valeurs fournies par la diffraction X est adopté pour les trois autres composés d'intercalation Z2Aseb, Z2Asub et Z2Aadi. Les valeurs de d_{001} , la taille de l'acide et l'angle d'inclinaison α sont tous réunis dans le tableau 5.1.

	d_{001} (Å)	Taille de l'acide (Å)	Angle d'inclinaison $\alpha(^{\circ})$
Z2Adec	14.6	18.0	33.9
Z2Aseb	12.6	15.5	30.2
Z2Asub	10.6	12.5	27.5
Z2Aadi	8.3	11.0	18.3

Tableau 5.1 Résultats de l'analyse de diffraction X

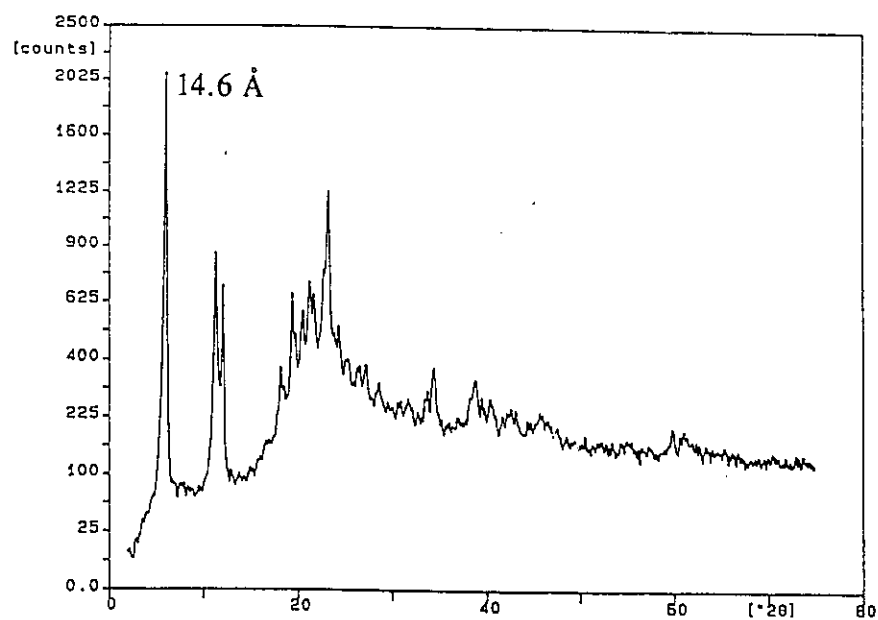


Figure 5.4 Spectre de diffraction X de Z2Adec

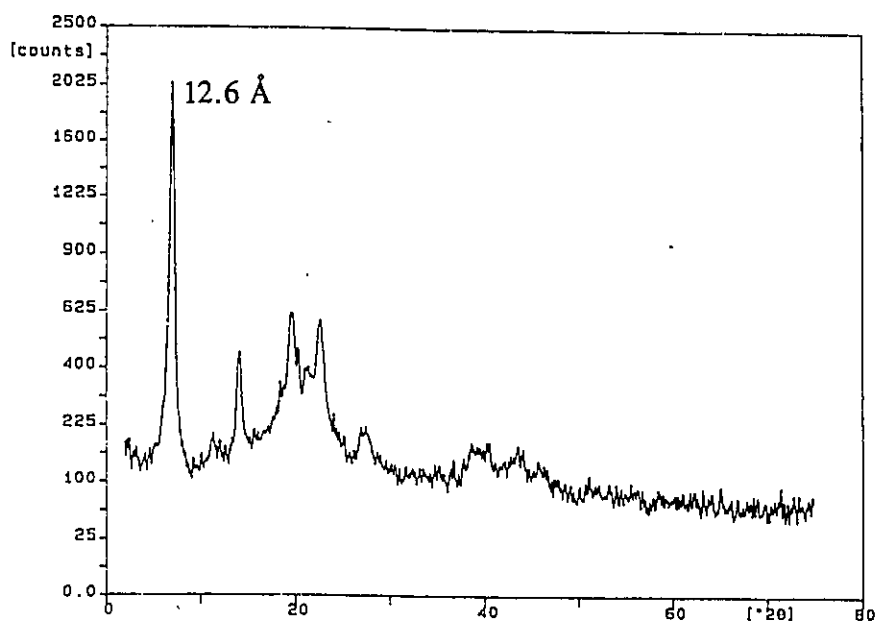


Figure 5.5 Spectre de diffraction X de Z2Aseb

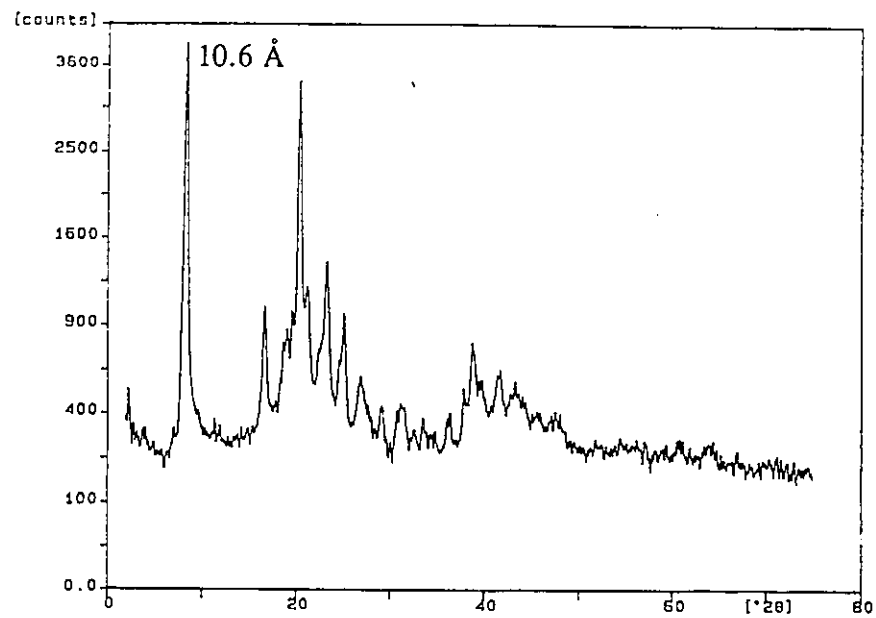


Figure 5.6 Spectre de diffraction X de Z2Asub

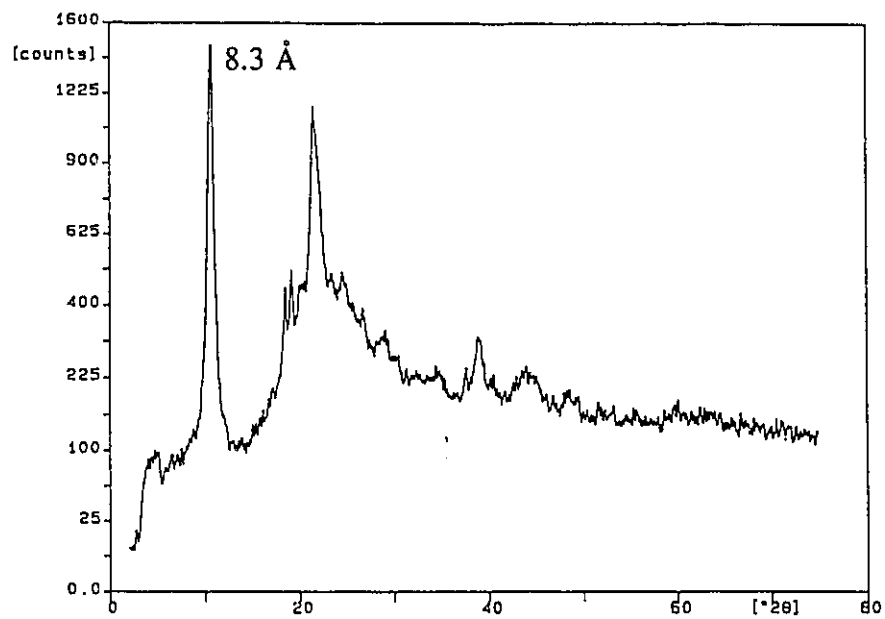


Figure 5.7 Spectre de diffraction X de Z2Aadi

5.3.2.2 Analyse des spectres infrarouge

La spectroscopie infrarouge a fourni les spectres représentés sur les figures 5.8, 5.9, 5.10 et 5.11 correspondant respectivement aux composés d'intercalation Z2Adec, Z2Aseb, Z2Asub et Z2Aadi. Les quatres spectres sont très similaires et représentent les mêmes types d'adsorption. En effet, les produits organiques contenus dans les quatres composés sont tous des acides dicarboxyliques qui diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne aliphatique seulement. Ainsi donc, on retrouve la bande d'absorption des OH structuraux entamant des liens hydrogènes avec les entités interlamellaires. Cette bande est toujours large dans un domaine qui s'étend de 3200 à 3500 cm^{-1} . Les mouvements d'élongation symétrique et antisymétrique des liens C-H des groupements méthyléniques des chaînes aliphatiques donnent deux bandes d'absorption intenses à environs 2840 et 2920 cm^{-1} respectivement. L'autre partie du spectre infrarouge montre un ensemble de pics d'absorption très intenses. Celui qui est situé à environ 1544-1548 cm^{-1} est attribué au mode de d'élongation antisymétrique du groupement COO^- . L'absorption située entre 1450 et 1470 cm^{-1} est assignée au mode de cisaillement des groupements CH_2 présents dans les chaînes des acides dicarboxyliques.

Le mode de vibration de torsion angulaire des molécules d'eau apparaît dans tous les spectres sous forme d'un épaulement de la vibration de CO_2^- .

% Transmittance

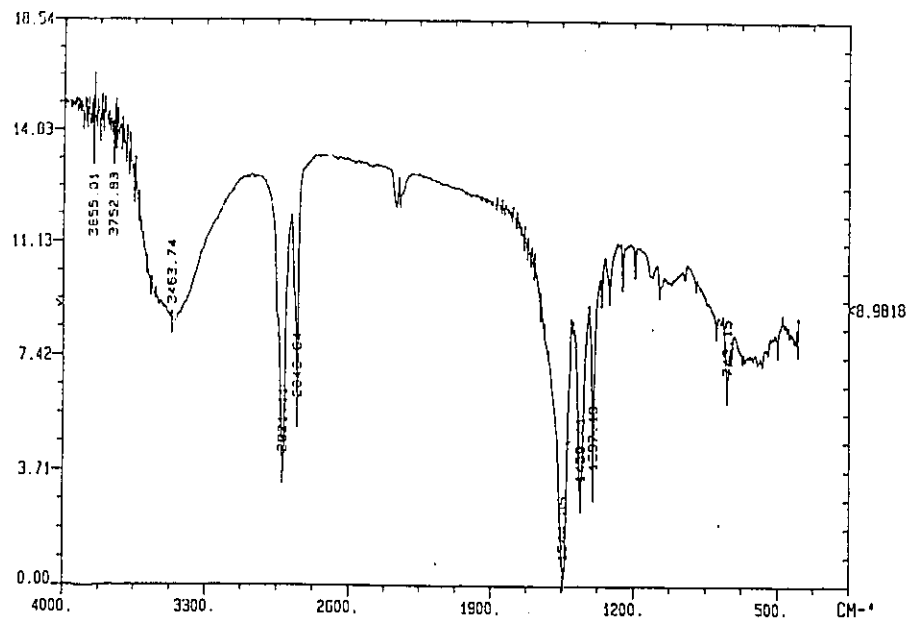


Figure 5.8 Spectre infrarouge de Z2Adec

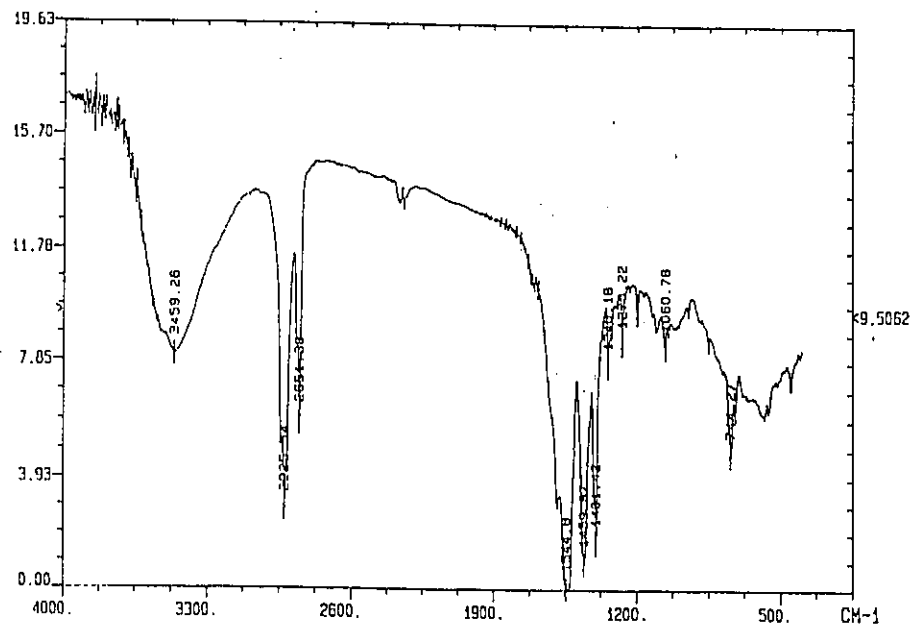


Figure 5.9 Analyse infrarouge de Z2Aseb

% Transmittance

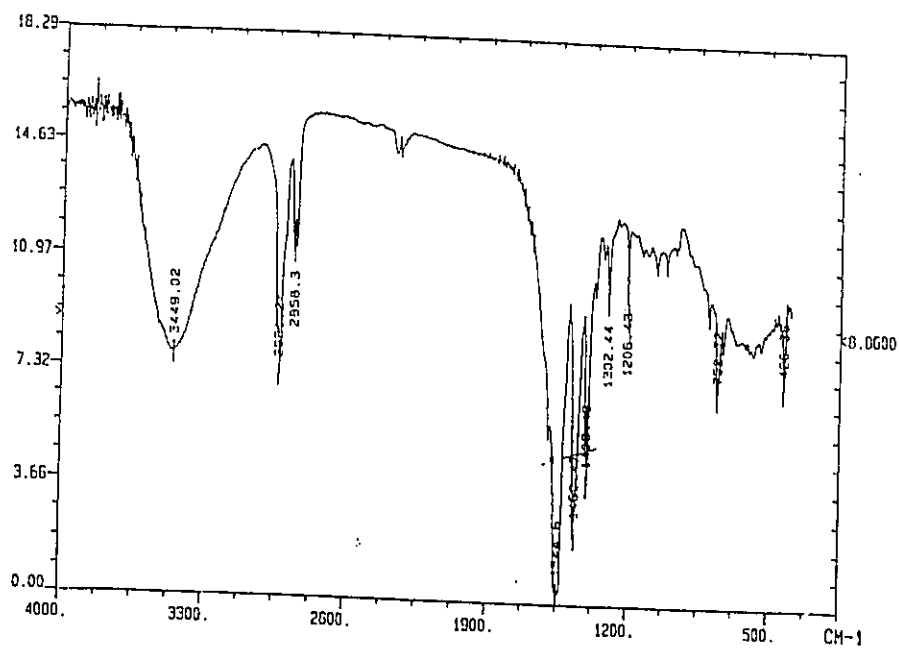


Figure 5.10 Analyse infrarouge de Z2Asub

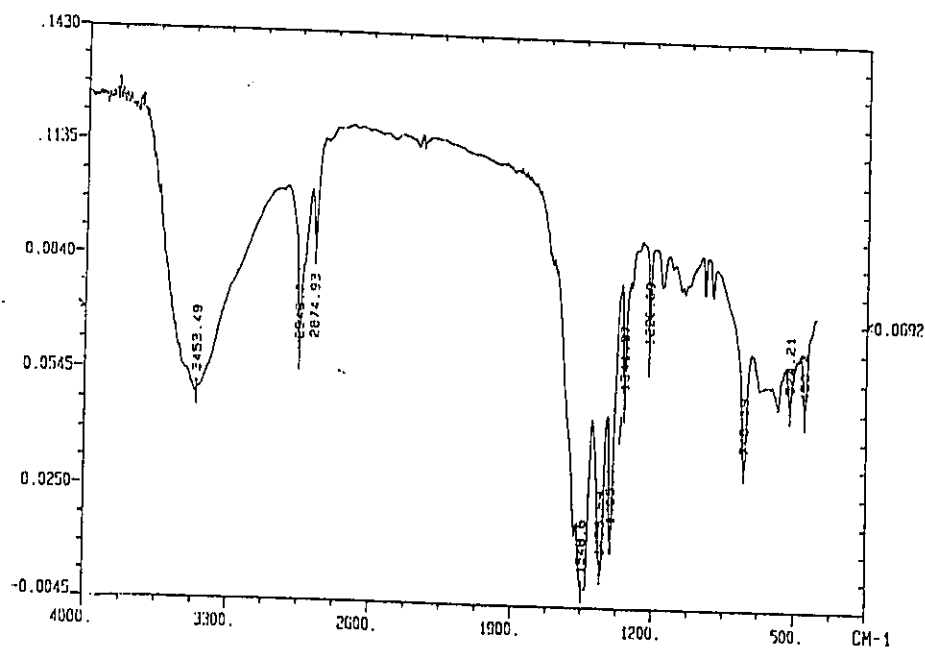


Figure 5.11 Spectre infrarouge de Z2Aadi

5.3.2.3 Analyse thermique

Le diagramme thermogravimétrique du composé Z2Adec est montré sur la figure 5.12. La première perte de masse que subit ce produit se manifeste entre 200 et 300°C et est causée par la perte de l'eau interlamellaire²¹⁰. La seconde perte de poids commence à 350°C et s'achève vers 500°C. Celle-ci est le résultat de la combustion des matières organiques ainsi que la déshydroxylation structurale. La troisième perte en masse s'annonce à des températures plus élevées entre 800 et 1000°C. Cette dernière est attribuée à la perte des derniers OH de la structure de base conduisant ainsi à la destruction de la structure lamellaire et par conséquent à la formation des oxydes mixtes correspondants ZnO et ZnAl₂O₄^{38,157}. Cette hypothèse sera confirmée grâce à la diffraction X qui viendra dans ce qui va suivre. On remarque qu'entre les deux dernières pertes on a une perte graduelle de masse. Celle-ci pourrait être provoquée par la perte graduelle des OH.

Le diagramme de la figure 5.13 est celui du produit Z2Aseb. Ce dernier est sujet à différentes pertes de masse. Une première entre 200 et 300°C environ semble être celle de l'eau interlamellaire. La seconde entre 350 et 550°C est le résultat de la déshydroxylation structurale en plus de la perte des molécules organiques. Elle est composée d'un chevauchement de deux pertes de masse en réalité. La troisième entre 600 et 700°C est faible et est attribuée à la perte des derniers OH, ce qui favorise la formation des oxydes mixtes de Zn et de Al comme on le verra un peu plus loin sur les spectres de diffraction X du même produit traité à 600 et 800°C.

Les diagrammes représentés sur les figures 5.14 et 5.15 sont ceux des composés Z2Asub et Z2Aadi respectivement. L'analyse des deux spectres montre que ces deux produits ont des comportements très similaires. En effet, tous les deux montrent une faible perte de masse entre 200 et 300°C attribuable à la perte de l'eau interlamellaire. Ils subissent en plus une perte de masse plus importante entre 350 et 500°C qui est causée par la perte des entités organiques interlamellaires en plus de la perte des hydroxyles structuraux. Une troisième perte de masse se manifeste pour les deux composés entre 800 et 1000°C provoquée par la formation de l'oxyde de zinc et de la forme spinelle du zinc et de l'aluminium.

En comparant les quatre diagrammes, on constate qu'ils sont très similaires quant à la position des différentes pertes de masse. La seule différence entre eux est le pourcentage de ces pertes. Néanmoins les deux derniers sont très proches en ce qui concerne ces pourcentages. Par contre si on compare le premier avec les autres, on remarque qu'il contient plus de molécules d'eau et moins de matières organiques. Cette constatation sera vérifiée par l'intermédiaire de l'analyse chimique qui sera détaillée dans la prochaine section 5.3.2.4.

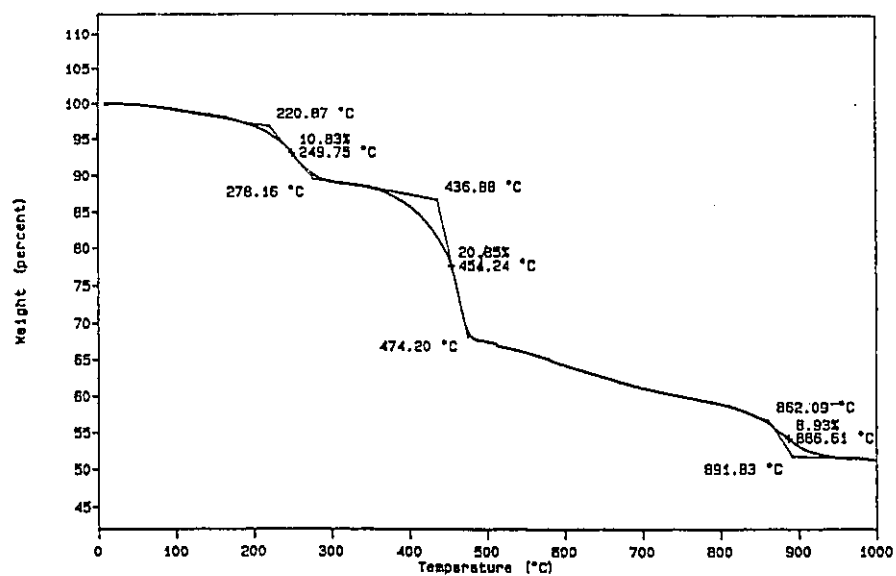


Figure 5.12 Diagramme ATG de Z2Adec

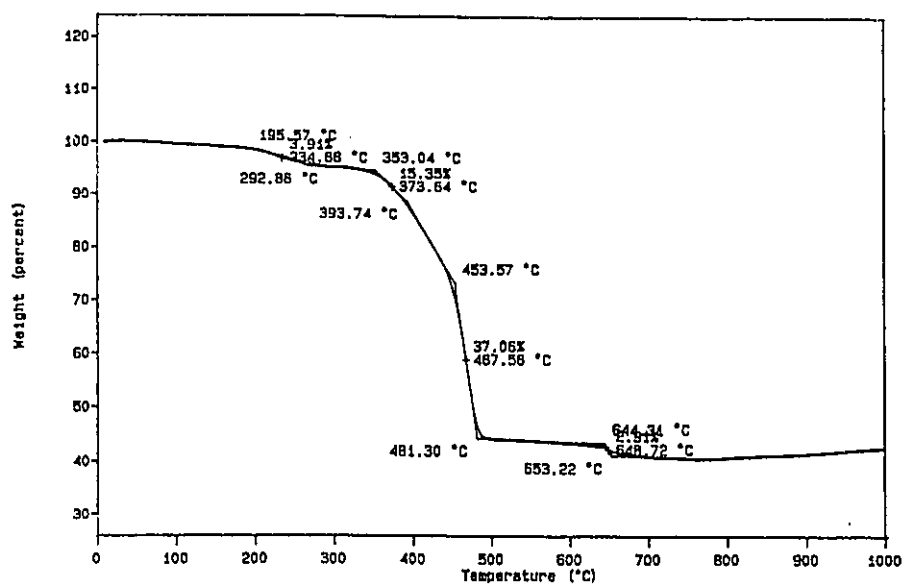


Figure 5.13 Diagramme ATG de Z2Aseb

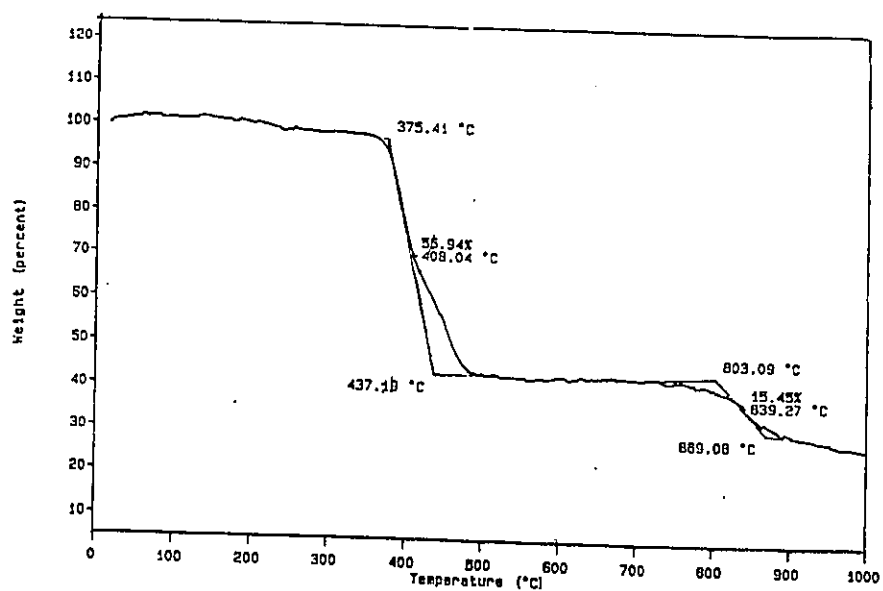


Figure 5.14 Diagramme ATG de Z2Asub

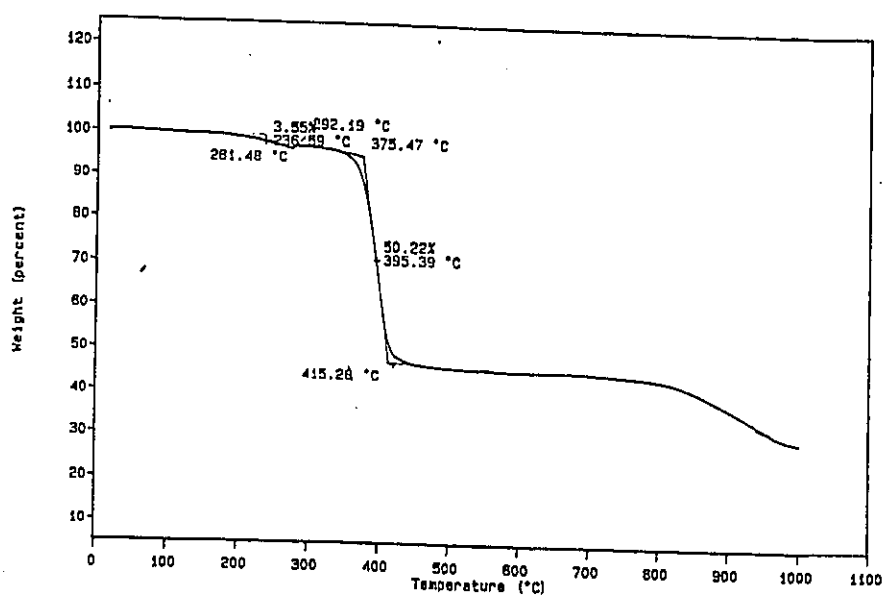


Figure 5.15 Diagramme ATG de Z2Aadi

A la suite de cette analyse thermique, on s'est intéressé à étudier les spectres de diffractions X de deux composés d'intercalation Z2Adec et Z2Aseb après les avoir traités à différentes températures: 600, 800 et 1000°C. Le but de ce travail supplémentaire est de vérifier si ces composés sont convertis en leurs oxydes mixtes correspondants comme il a été proposé plus haut ou si les produits thermotraités résultants sont plutôt constitués par une combinaison d'autres produits.

Les spectres de diffraction X des produits Z2Adec800, Z2Adec1000, Z2Aseb600 et Z2Aseb800, correspondants aux produits décrits plus haut, sont représentés sur les figures 5.16, 5.17, 5.18 et 5.19 respectivement. On constate qu'à 600°C le composé de la figure 5.18 est essentiellement constitué de l'oxyde ZnO cristallin en plus de quelques raies larges attribuées au début de la formation de la forme spinelle de Zn et Al. A 800°C, les deux figures 5.16 et 5.19 montrent l'apparition de nouveaux pics qui appartiennent à la phase cristalline de ZnAl_2O_4 . La figure 5.17 montre clairement que ces composés sont réduits aux oxydes mixtes des métaux du produit de départ. Comme on vient de le voir, la diffraction X est en accord avec ce qui a été proposé lors de l'analyse thermogravimétrique

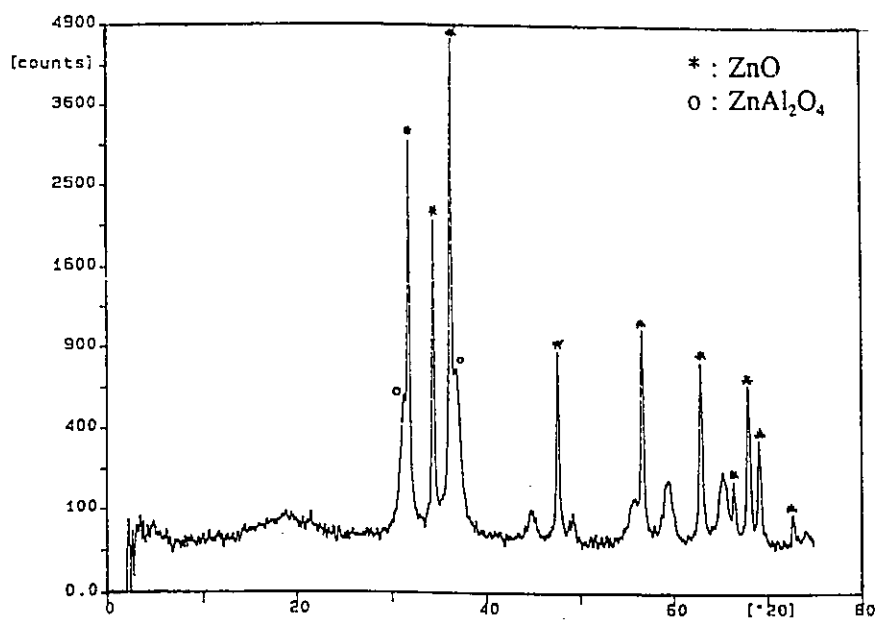


Figure 5.16 Spectre de diffraction X de Z2Adec800

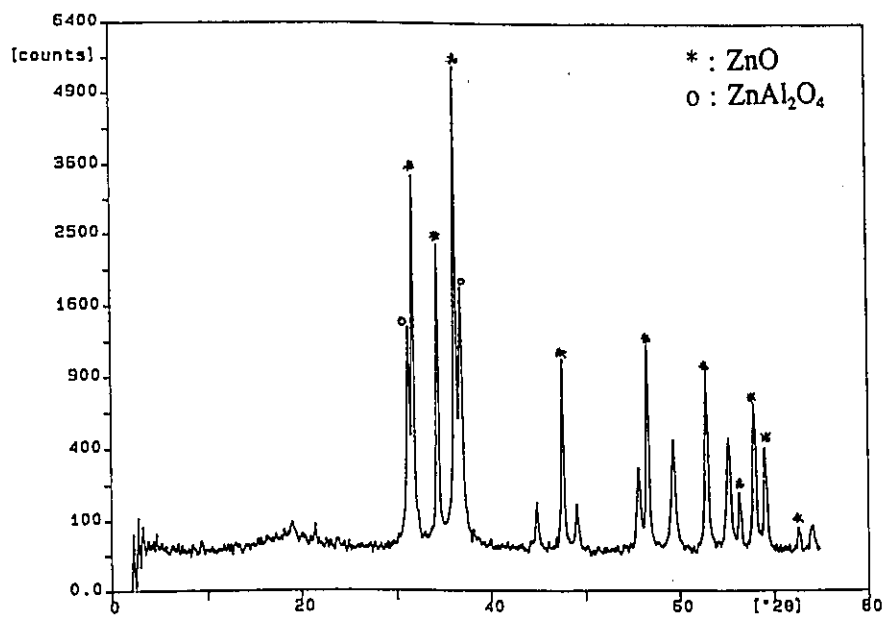


Figure 5.17 Spectre de diffraction X de Z2Adec1000

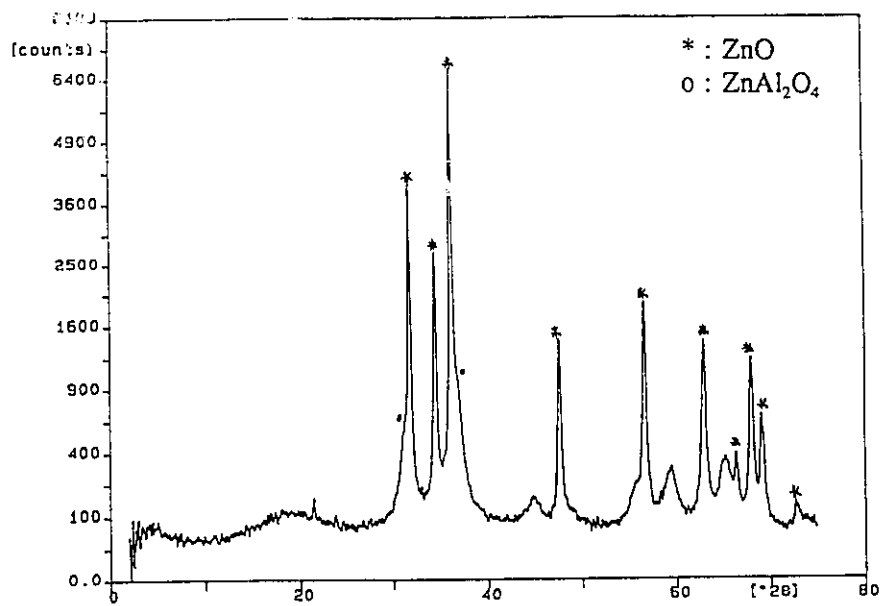


Figure 5.18 Spectre de diffraction X de Z2Aseb600

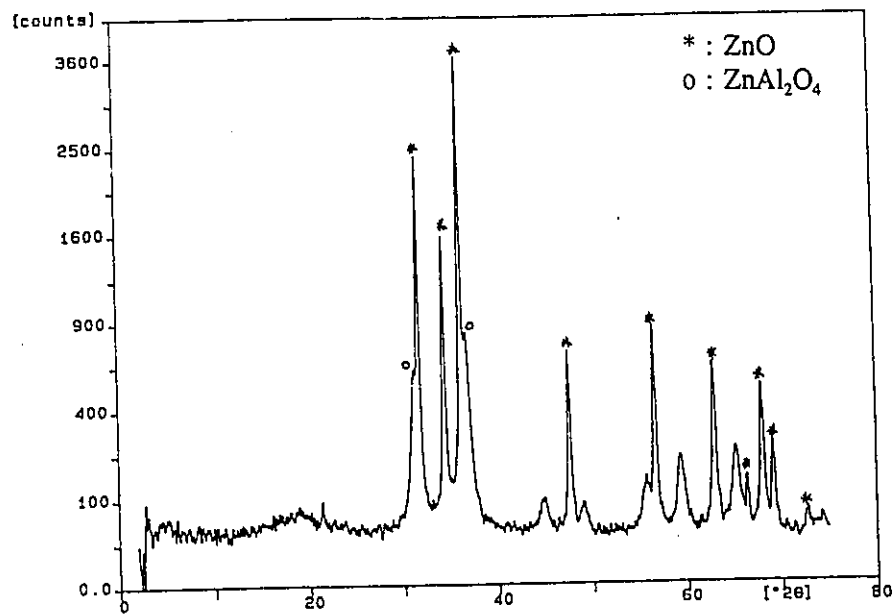


Figure 5.19 Spectre de diffraction X de Z2Aseb800

5.3.2.4 Résultats de l'analyse chimique

Sur la base des résultats obtenus par analyse chimique élémentaire et par ICP (tableau 5.1), et par estimation des pourcentages des pertes de masses montrées par l'analyse thermogravimétrique, on est arrivé à établir des formules chimiques approchées pour les quatres composés d'intercalation. Les calculs ont été effectués en considérant la formule chimique idéale qui suit:



Les valeurs de a et b sont obtenues à partir du rapport Zn/Al donné par ICP. La valeur théorique de x est égale à $(2a+2b) \div 2$ alors que la valeur de y est déduite par analyse élémentaire du %C. Le nombre de molécules d'eau z est obtenu en combinant le résultat de l'ATG et celui de l'analyse du %H. n est le nombre de groupements CH_2 par chaîne aliphatique pour les différents acides dicarboxyliques utilisés: n = 10 (décanedicarboxylique), n = 8 (sébacique), n = 6 (subérique), n = 4 (adipique).

Les différentes valeurs de x, y et z respectives aux quatres produits d'intercalation ainsi que les pourcentages en C, en H et en matières organiques sont rassemblées dans le tableau 5.3. Toutes ces valeurs ont été obtenues en effectuant le calcul proposé plus haut à partir des données expérimentales du tableau 5.2.

	%C*	%H*	Zn/Al ^s
Z2Adec	18.41	4.04	2.31
Z2Aseb	40.35	5.54	2.00
Z2Asub	37.91	5.18	2.09
Z2Aadi	32.34	4.09	2.38

* : obtenus par analyse élémentaire ^s : résultats de l'analyse par ICP

Tableau 5.2 Résultats de l'analyse chimique

	x	y	z	% M.O	%C	%H	%H ₂ O
Z2Adec	1.07	0	5.04	29.08	18.36	5.16	10.81
Z2Aseb	1.00	5.17	3.95	67.84	40.35	7.07	3.87
Z2Asub	0.95	5.81	1.42	68.57	37.88	6.3	1.49
Z2Aadi	0.84	6.41	3.18	65.50	32.36	5.52	3.54

M.O: matières organiques

Tableau 5.3 Valeurs de x, y, z et pourcentages calculés à partir du tableau 5.2

Lorsqu'on compare les différentes compositions chimiques obtenues par calcul et par analyse chimique, on constate qu'elles sont raisonnablement proches. La deuxième perte en masse en ATG est bien liée à la proportion de matières organiques introduites dans la structure. Ceci est en accord avec les valeurs obtenues, puisque le composé Z2Adec qui contient moins de molécules organiques par rapport aux autres composés, montre aussi une seconde perte en poids moins importante que les trois autres produits d'intercalation. Par ailleurs si on suppose, comme il a été proposé à la section précédente, que le produit final de la décomposition thermique est un mélange de ZnO et $\text{Zn Al}_2\text{O}_4$, on obtient par calcul des pourcentages totaux en perte de poids très proches que ceux que donne l'analyse thermogravimétrique.

5.3.2.5 Spectroscopie RMN MAS du ^{13}C

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire de l'état solide comme outil de caractérisation de nos produits d'intercalation s'est avérée nécessaire pour mieux explorer les différents systèmes obtenus. Les spectres RMN CP/MAS des composés Z2Adec, Z2Aseb, Z2Asub et Z2Aadi sont montrés respectivement sur les figures 5.20a, 5.21a, 5.22a et 5.23a. Les spectres RMN DD/MAS respectifs des mêmes composés sont représentés par les figures 5.20b, 5.21b, 5.22b et 5.23b. A titre de comparaison on a enregistré aussi les spectres RMN CP/MAS des acides dicarboxyliques insérés dans ces produits d'intercalation. Le résultat de ces mesures est donné sur les figures 5.20c, 5.21c, 5.22c et 5.23c.

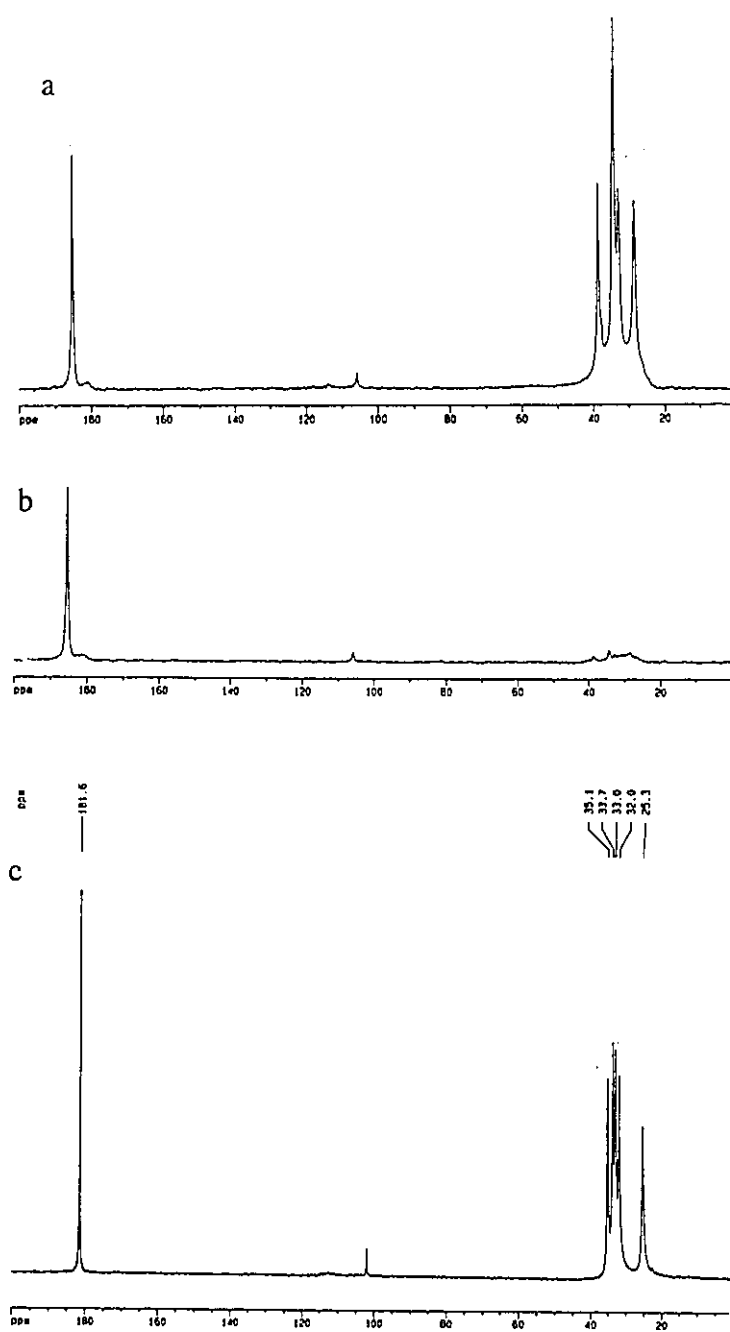


Figure 5.20 Spectre RMN ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Adec (b) DD/MAS de Z2Adec
 (c) CP/MAS de l'acide décanedicarboxylique

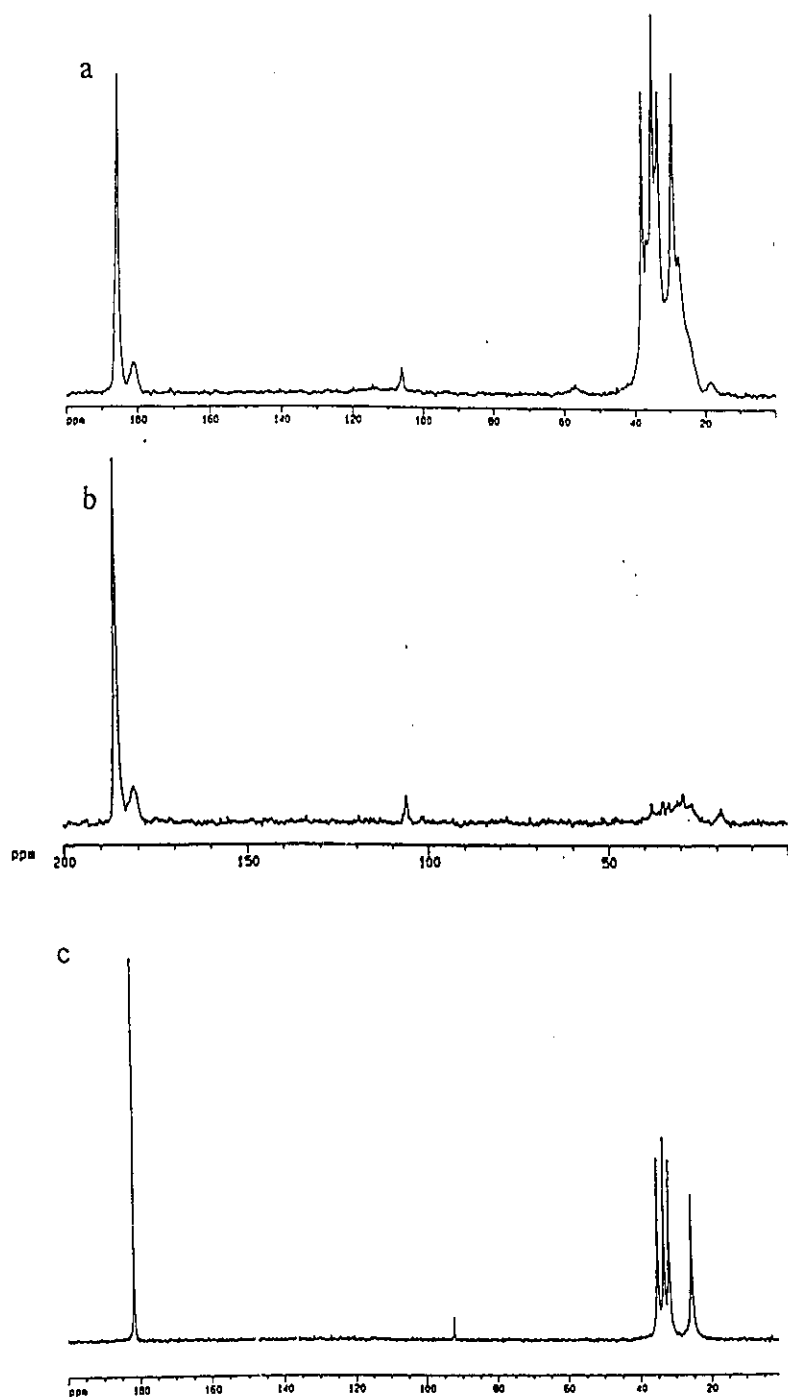


Figure 5.21 Spectre RMN ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Aseb (b) DD/MAS de Z2Aseb
(c) CP/MAS de l'acide sébacique

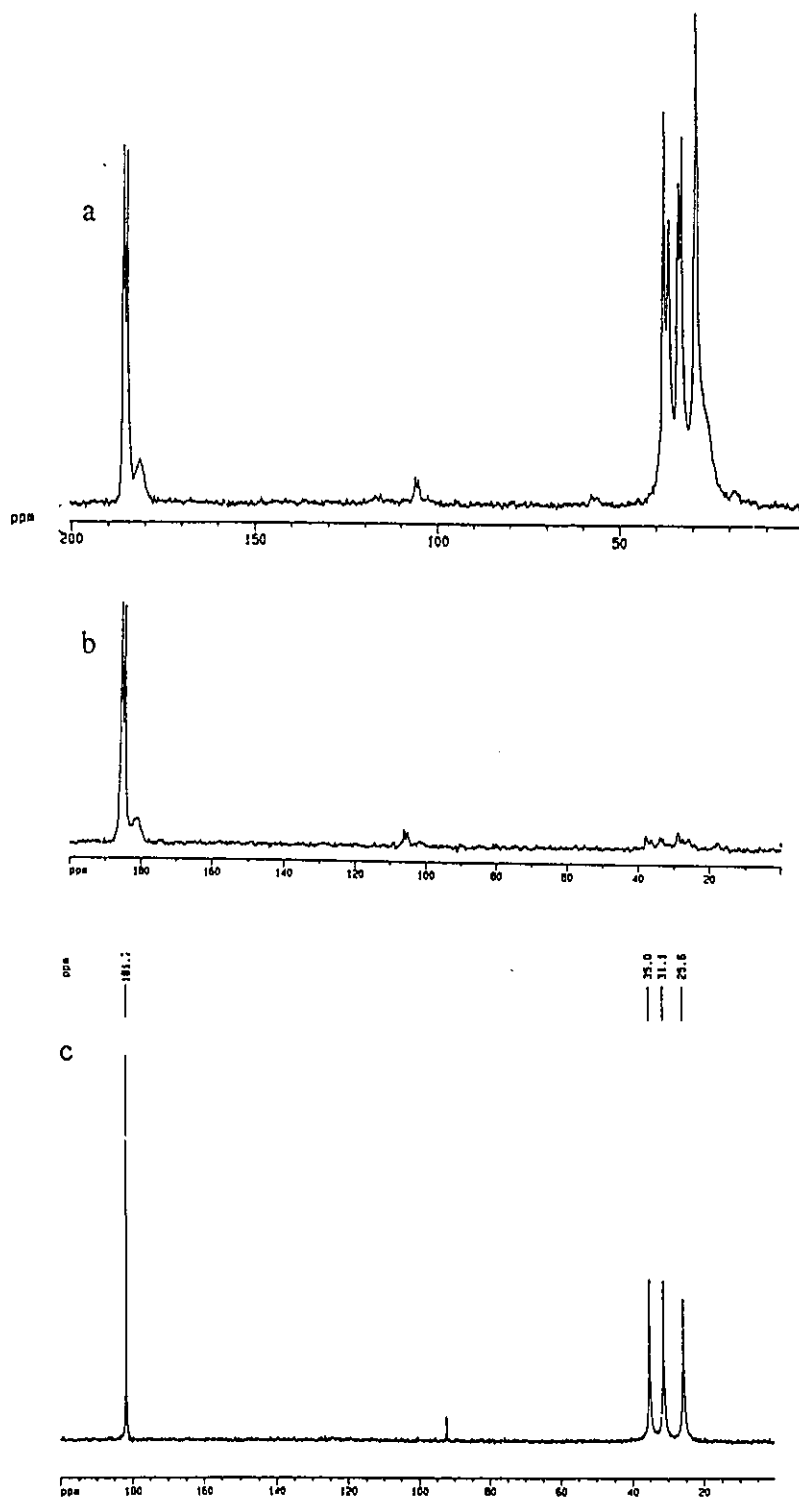


Figure 5.22 Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Asub (b) DD/MAS de Z2Asub
(c) CP/MAS de l'acide subérique

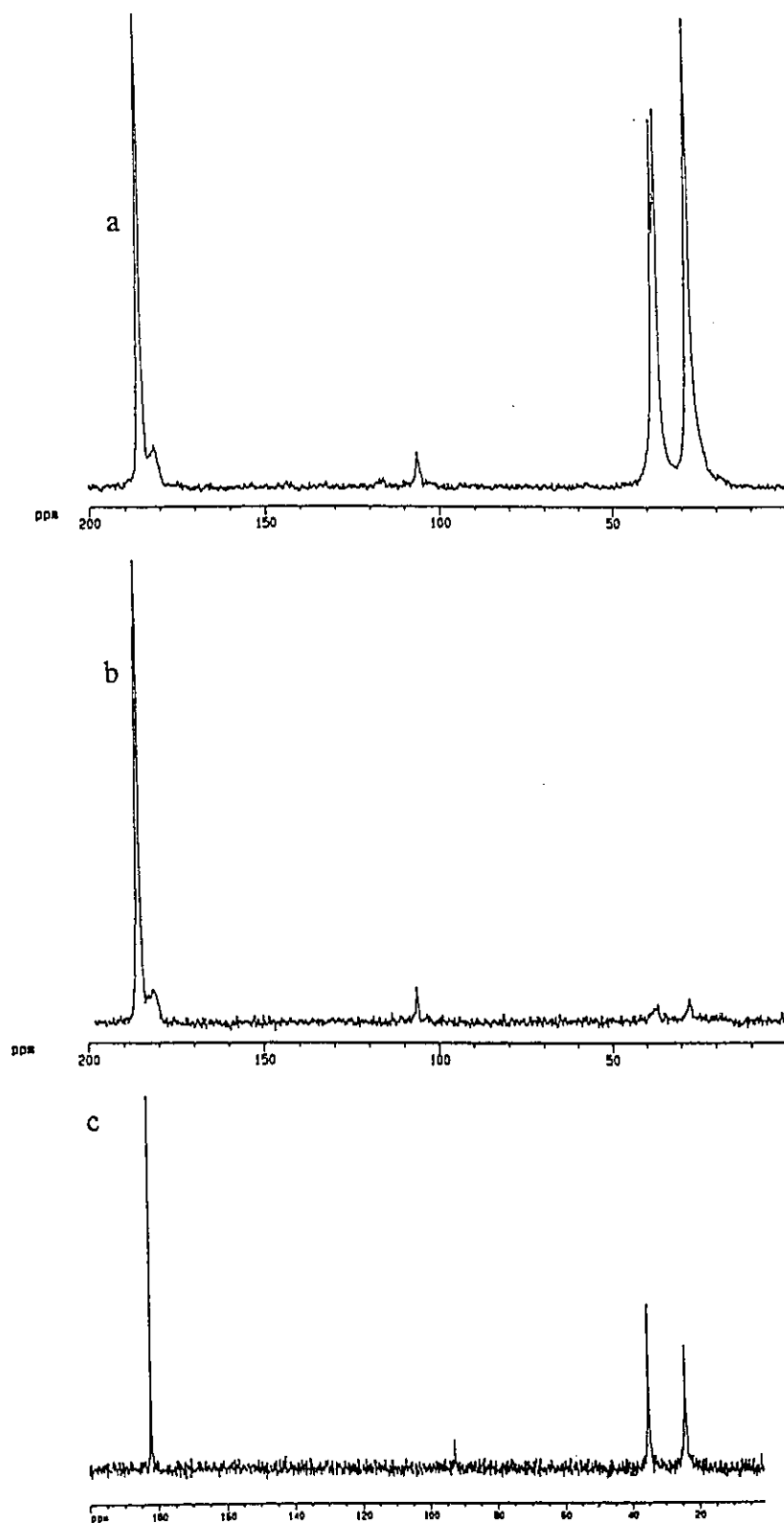


Figure 5.23 Spectre RMN du ^{13}C (a) CP/MAS de Z2Aadi (b) DD/MAS de Z2Aadi
(c) CP/MAS de l'acide adipique

Les différents déplacements chimiques observés pour les quatres composés d'intercalation sont réunis dans le tableau 5.4. L'attribution des différents pics a été effectuée en comparant ces spectres à ceux des acides correspondants.

Z2Adec	Z2Aseb	Z2Asub	Z2Aadi	Attribution
185.44	185.56	185.68	185.86	CO ₂ ⁻
		184.76		CO ₂ ⁻
	181.23	181.28	181.89	CO ₂ H
38.71	37.80	37.80	37.71	C ₂ de CO ₂ ⁻
		36.41	36.58	C ₂ de CO ₂ H
34.29	34.73	33.91	27.44	C ₃ de CO ₂ ⁻
		33.04		C ₃ de CO ₂ H
32.81	33.11	28.98		C ₄ de CO ₂ ⁻
28.51	28.99			C ₅ de CO ₂ ⁻
	27.27			C ₅ de CO ₂ H

Tableau 5.4 Attribution des déplacements chimiques (ppm) pour les quatres composés d'intercalation

D'après les résultats montrés dans le tableau 5.4, on détecte l'existence de la forme protonée de l'acide ainsi que sa forme anionique. La présence de ces deux dernières a été d'ailleurs proposée lors de l'analyse chimique afin de satisfaire les compositions chimiques obtenues. Par ailleurs on constate que les pics correspondants aux différents groupements méthyléniques sont légèrement déplacés pour les composés d'intercalation comparés à ceux des acides dicarboxyliques. Ce déplacement peut être traduit par la présence de liaisons hydrogènes entre les acides et la structure métallique de base et par la présence de groupements CO_2^- à caractère déblindeur, conduisant ainsi au déplacement des différents pics dans la direction des champs faibles.

L'expérience de déphasement dipolaire pour les quatre composés montre clairement d'après les spectres des figures 5.20b, 5.21b, 5.22b et 5.23b que les chaînes aliphatiques sont rigides à l'intérieur de l'espace interlamellaire. Cette rigidité est exprimée par l'absence des pics associés aux groupements CH_2 dans la région 20 à 40 ppm.

Généralement, quand des composés à longues chaînes aliphatiques sont insérés entre les couches des composés lamellaires, les groupements CH_2 qui les constituent ont tendance à adopter une conformation plus flexible surtout quand ils sont inclinés. Cependant dans notre cas malgré l'inclinaison de l'axe de la chaîne aliphatique, les groupements méthylènes semblent être très rigides. Cette rigidité pourrait se traduire par l'existence de fortes liaisons hydrogènes entre les groupements CO_2H des acides et les OH des couches brucitiques. Elle pourrait être causée aussi par l'entassement très compact des molécules organiques, ce qui laisse peu de degré de liberté aux chaînes aliphatiques pour bouger, leur conférant ainsi une forte rigidité.

D'après les résultats obtenus par la résonance magnétique nucléaire de l'état solide de l'atome de carbone 13 , une autre preuve vient s'ajouter quant à la présence des différents acides dans l'espace interlamellaire des composés de type hydrotalcite à base de Zn et Al. Il est évident par ailleurs que le composé Z2Adec contient la quantité stoechiométrique d'anions interlamellaires à la différence des trois autres composés qui renferment un excès sous forme d'acides dicarboxyliques. Cette dernière situation a souvent été observée dans différents composés d'intercalation d'autant plus que ce comportement est très commun pour toute la série des hydroxydes lamellaires doubles⁶¹.

5.3.2.6 Etude conformationnelle des chaînes aliphatiques

La conformation des groupements méthyléniques des acides dicarboxyliques a été examinée en utilisant la spectroscopie infrarouge. Cette technique a souvent servi d'outil déterminant dans des études de membranes^{211,212}, spécialement pour rendre compte du mode de tassement des molécules organiques à longues chaînes aliphatiques et lors de l'étude de l'assemblage de monocouches d'acides à longues chaînes aliphatiques sur les surfaces métalliques et d'oxydes métalliques^{213,214}. Des composés lamellaires tels que la montmorillonite et les phosphates de zirconium peuvent loger de longues chaînes polyéthyléniques comportant des groupements fonctionnels comme les alcools et les amines^{147,148,150,152,155,184}. Le groupement fonctionnel interagit avec les couches inorganiques, orientant ainsi les groupements méthylènes à l'intérieur de l'espace interlamellaire. Le tassement de ces chaînes et l'influence de la température sur leur orientation ont déjà été examinés^{211,215}.

Dans la classe des composés de type hydrotalcite, un intérêt particulier a été porté aux composés à base de Li et Al dans ce domaine. En effet, une étude comparative a été entamée sur les systèmes Mg-Al et Li-Al intercalés tous les deux par des acides carboxyliques à longues chaînes aliphatiques : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{COOH}$, $n = 10, 12, 14$ ¹⁴². Il a été montré que la concentration des molécules organiques présentes entre les couches d'hydroxydes dépendait fortement de la densité de charges des deux hydroxydes lamellaires. En effet, dans le cas de $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6^+$ ($25 \text{ \AA}^2 / \text{charge}$) une monocouche de matières organiques est formée dans l'espace interlamellaire, alors que dans le cas de $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8^+$ ($33 \text{ \AA}^2 / \text{charge}$) les molécules d'acide sont arrangées de manière à former une bicouche entre les couches métalliques de

l'hydrotalcite. L'analyse des composés intercalés a montré à l'aide de la spectroscopie infrarouge que les groupements CH_2 adoptaient une conformation en trans dans tous les cas. Par ailleurs, le traitement thermique des produits intercalés à des températures variant entre 30 et 150°C a montré que l'espacement interlamellaire augmentait avec la température dans le cas de Li-Al alors qu'il diminuait dans le cas de Mg-Al. Ces changements structuraux ont été analysés par la spectroscopie infrarouge qui a montré que l'augmentation de l'espace interlamellaire était accompagnée d'une conformation trans des groupements CH_2 et que le rétrécissement de cet espacement était le résultat d'une configuration gauche des groupements méthylènes. A partir de cette analyse, les mêmes chercheurs se sont intéressés à mieux explorer le système Li-Al-carboxylates. Récemment^{143,216}, ils ont effectué l'incorporation du pyrène dans des composés préintercalés par différents acides carboxyliques (hexanoïque, myristique et succinique). Les résultats de la diffraction X et de l'infrarouge ont montré que cette inclusion de molécules hydrophobiques était fonction de l'espacement interlamellaire et que la conformation adoptée par les chaînes méthyléniques influençait le pourcentage de la rétention du pyrène entre les molécules organiques interlamellaires. Le composé Li-Al-myristates a trouvé une application importante²¹⁷. Il a été utilisé comme phase stationnaire en chromatographie grâce à la porosité et à l'hydrophobicité du matériau après traitement thermique à 250°C.

Dans cette partie, on s'est proposé d'examiner la configuration des chaînes aliphatiques contenues dans les différents composés d'intercalation Zn-Al-dicarboxylates. Notre curiosité sur ce point vient du fait que les résultats de la diffraction X ont tous montré une orientation inclinée des chaînes polyméthyléniques et la RMN de l'état solide a montré

une rigidité de ces chaînes malgré cette orientation. L'analyse qui va suivre va s'adresser à trois régions du spectre infrarouge, chacune étant sensible à un mode de vibration bien défini.

a. Région 2600-3300 cm^{-1} :

Cette région d'infrarouge est très riche en informations concernant la conformation moléculaire des chaînes aliphatiques. Dans cette partie du spectre infrarouge on retrouve les bandes associées aux mouvements d'élongation antisymétrique et symétrique des groupements CH_2 . On trouve d'habitude une forte influence du type de conformation trans ou gauche des chaînes méthyléniques sur la position et la largeur de la bande du mouvement d'élongation antisymétrique de CH_2 ²¹⁸⁻²²¹. Un déplacement de cette absorption de la zone des faibles longueurs d'onde, caractéristique d'une conformation gauche, vers des longueurs d'ondes plus élevées avec diminution de la largeur de cette bande est indicatif d'une réduction d'arrangements gauche en faveur d'un arrangement trans²¹⁸.

Les figures 5.24, 5.25, 5.26 et 5.27 représentent les comparaisons des spectres des acides avec ceux des produits d'intercalation correspondants dans la même zone infrarouge. L'analyse de ces figures montre un comportement similaire pour les différents produits et une même tendance vers l'adoption d'un arrangement en trans des chaînes méthyléniques. Cette tendance est d'autant plus évidente qu'on retrouve des bandes d'absorption du mouvement d'élongation de CH_2 qui sont moins larges et mieux résolues. En effet, si on considère le composé de la figure 5.24, on constate qu'on a un déplacement de la bande attribuée à l'élongation antisymétrique de CH_2 située à 2920 cm^{-1} dans le spectre a vers une valeur de 2918 cm^{-1} dans le spectre b. La bande associée à l'élongation symétrique quant à elle est

déplacée de 2850 cm^{-1} à 2849 cm^{-1} . On observe des déplacements similaires pour les différents modes de vibrations pour les trois autres produits d'intercalation, en analysant leurs figures respectives. Un déplacement similaire a été observé par des chercheurs²²² lorsqu'il sont passés de liquide à l'état cristallin.

Plusieurs autres études effectuées sur différentes sortes de surfaces métalliques^{213,214} ont observé aussi un déplacement des bandes associées aux mouvements d'élongation antisymétrique et symétrique lorsque le nombre de carbone dans la chaîne aliphatique des acides augmente. Dans notre cas on passe de 2949 et 2874 cm^{-1} pour l'acide adipique ($n=4$) à 2915 et 2848 cm^{-1} pour l'acide décanedicarboxylique ($n=10$). On constate alors, comme le montre la figure 5.36a, qu'on a une progression continue du déplacement des bandes d'élongation symétriques et antisymétriques des groupements CH_2 dans la série des quatre produits d'intercalation et que cette évolution tend vers l'état cristallin²²³.

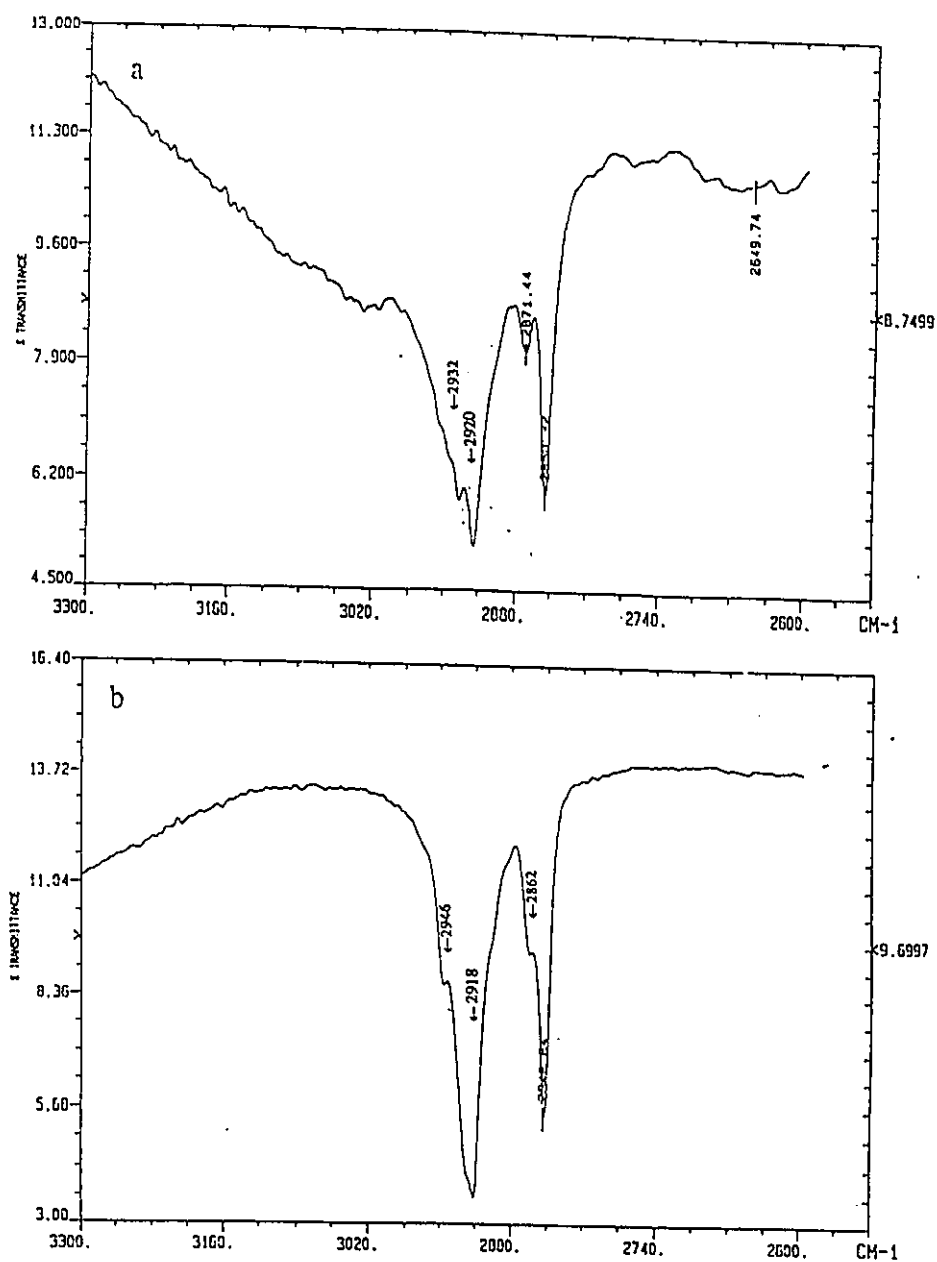


Figure 5.24 Spectres infrarouge dans la région 2600-3300 cm⁻¹ de:
(a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec

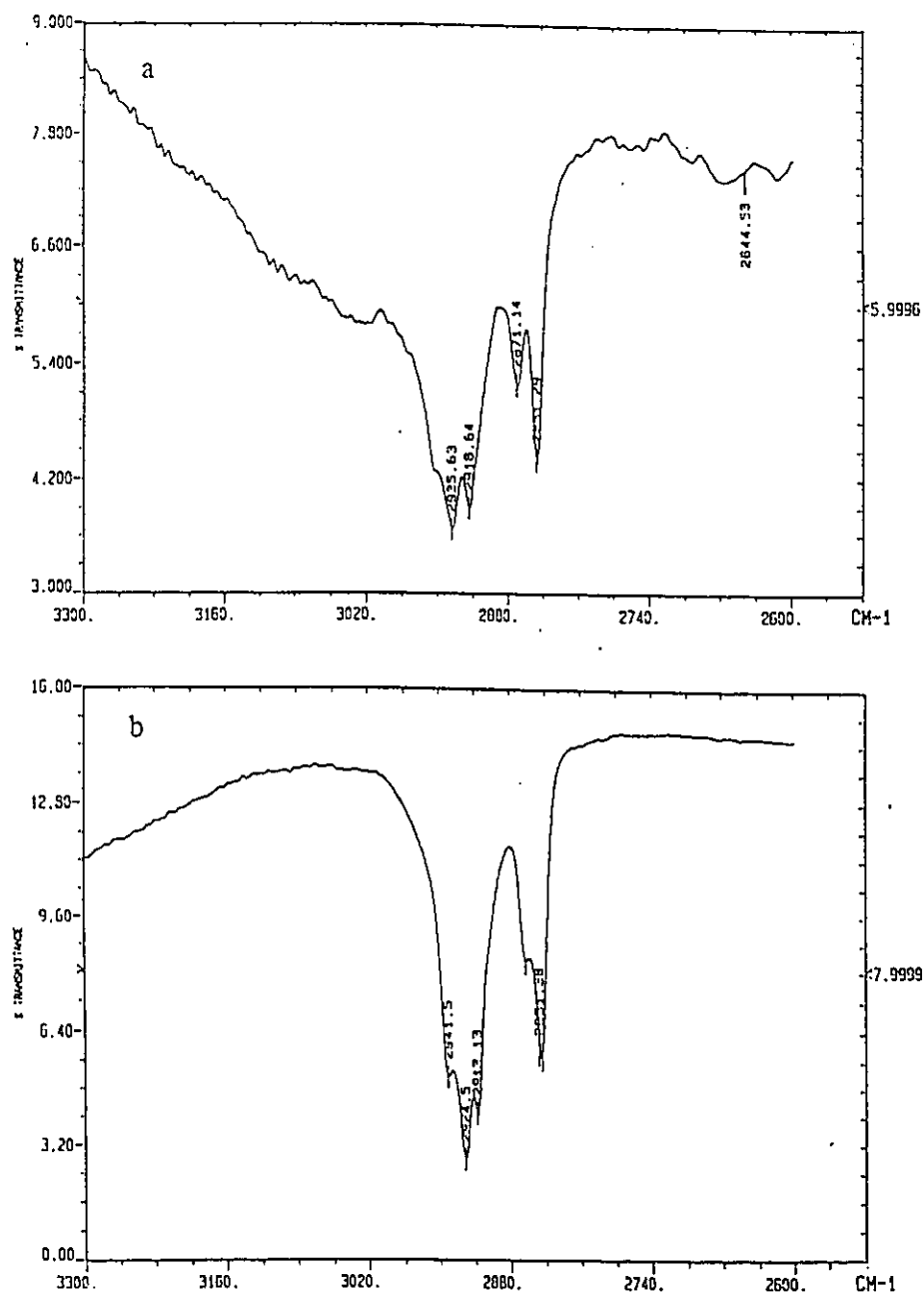


Figure 5.25 Spectres infrarouge dans la région 2600-3300 cm⁻¹ de:
(a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb

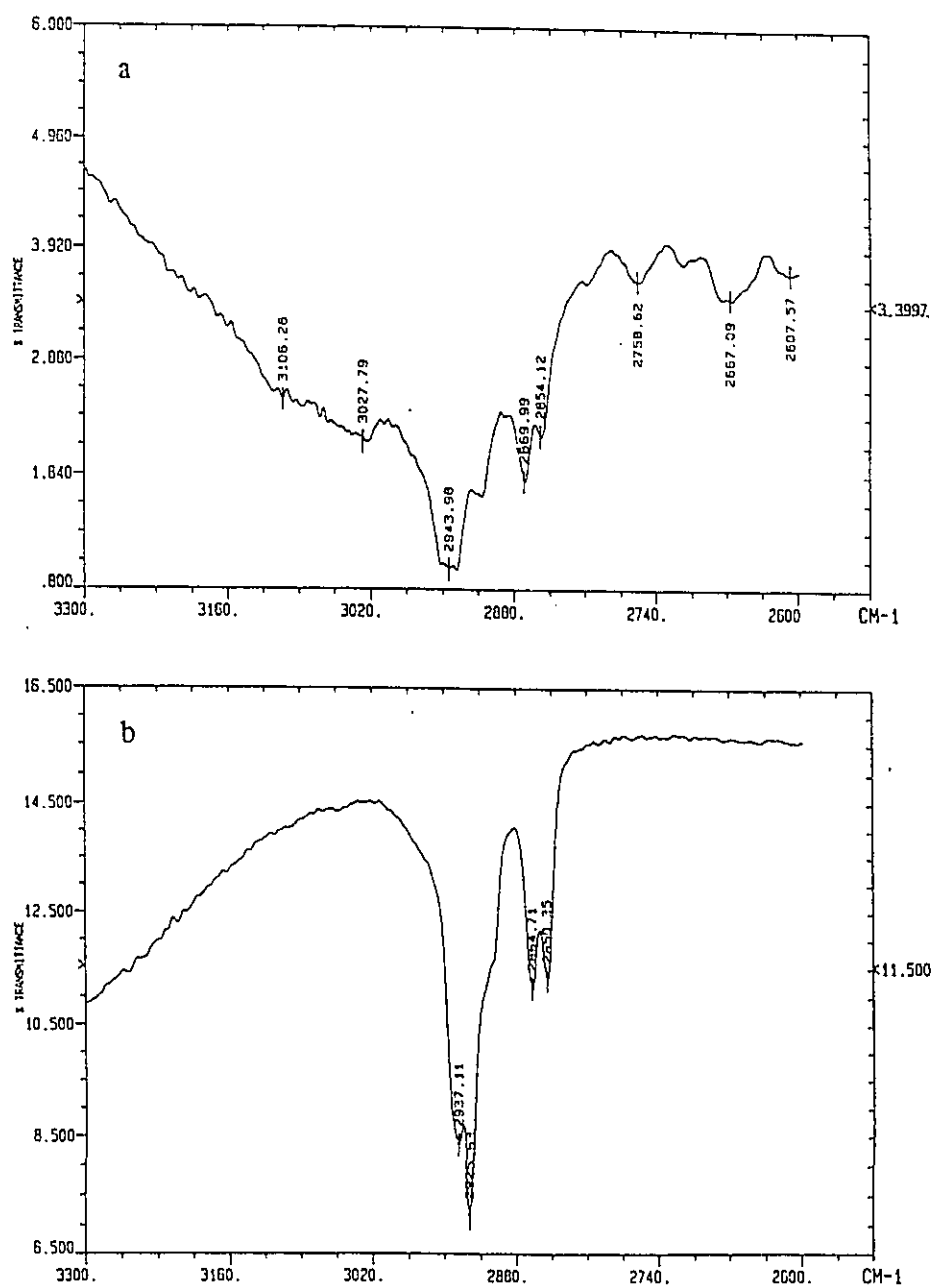


Figure 5.26 Spectres infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de:
 (a) l'acide subérique et (b) Z2Asub

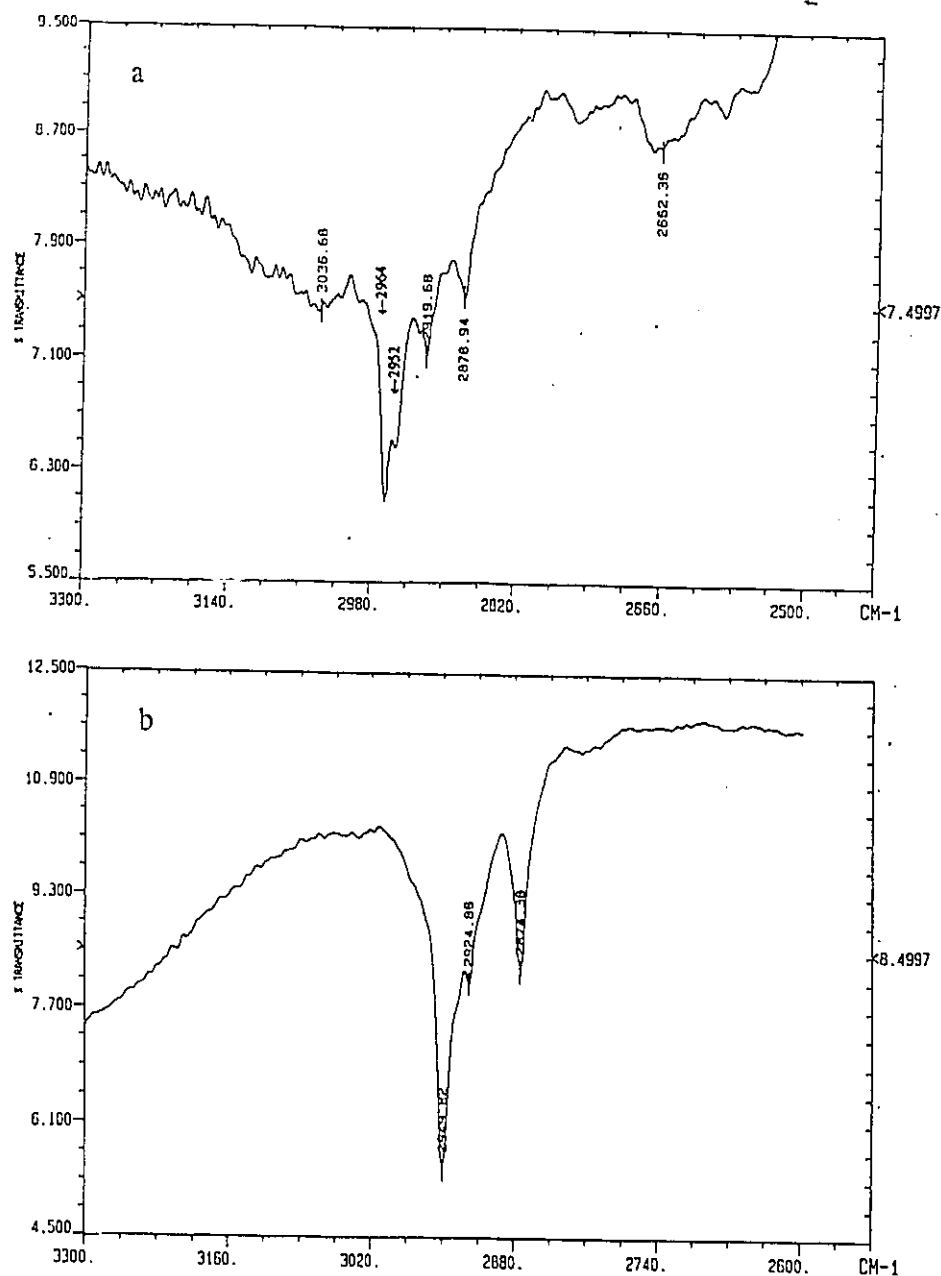


Figure 5.27 Spectres infrarouge dans la région 2600-3300 cm^{-1} de:
 (a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi

b. Région 1350-1800 cm^{-1} :

Cette région permet d'avoir des informations sur l'état du groupement carboxylique. La figure 5.28 compare les spectres de l'acide décanedicarboxylique et du produit d'intercalation Z2Adec. La bande qui apparaît à 1697 cm^{-1} sur la figure 5.28a est caractéristique de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ associée au groupement carboxylique de l'acide. La bande associée à la vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$ du groupement carboxylique est observée à 1283 cm^{-1} . L'ionisation de ce dernier provoque l'apparition de deux bandes situées à 1541 cm^{-1} et 1459 cm^{-1} comme le montre la figure 5.28b. Ces deux vibrations correspondent respectivement aux mouvements d'élongation asymétrique et symétrique de CO_2 .

La figure 5.29 compare les spectres de l'acide sébacique et le composé d'intercalation Z2Aseb. La bande associée au groupement carbonyle de la fonction acide apparaît à 1697 cm^{-1} comme le montre la figure 5.29a. Après intercalation, cette bande est déplacée et remplacée par deux bandes larges et subdivisées comme le montre la figure 5.29b. Ces bandes d'absorption sont centrées en 1537 et 1459 cm^{-1} et sont associées respectivement aux mouvements d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement CO_2 . La multiplicité de ces bandes indique aussi qu'il existe une diversité de groupements CO_2^- dans l'espace interlamellaire²¹⁸. De plus, on remarque la présence d'une autre bande moins intense que les précédentes et absente sur la figure 5.28b à environ 1600 cm^{-1} . Cette absorption semble indiquer la présence de l'acide carboxylique dans la région interlamellaire comme il a été proposé par l'analyse chimique et confirmé par RMN.

Si on considère maintenant les spectres représentés sur les figures 5.30 et 5.31, on constate qu'ils montrent les mêmes caractéristiques que celles du spectre de la figure 5.29. En effet, on observe le déplacement de la bande associée au groupement CO_2 de l'acide quand on considère les produits d'intercalation. Les figures 5.30b et 5.31b des composés Z2Asub et Z2Aadi respectivement sont superposables à la figure 5.29b, du produit Z2Aseb. Cette observation montre que ces trois composés ont des comportements très semblables mais différent du composé Z2Adec en ce qui concerne la présence de molécules d'acide. Cette constatation a été déduite aussi de l'analyse thermogravimétrique.

D'après l'analyse des différents spectres dans cette région et d'après d'autres travaux effectués sur différentes surfaces métalliques^{213,214,224}, on conclut que les groupements carboxylates sont liés aux surfaces métalliques de manière à créer un lien bidentat c'est à dire que les deux oxygènes de CO_2 sont attachés tous les deux à la surface métallique. L'inclinaison des chaînes aliphatiques par rapport aux couches métalliques pourrait être provoquée par la présence de liens C-O-surface métallique différents. En effet, l'existence de liaisons différentes ou dissymétriques entre les oxygènes du groupement carboxylate et la surface d'hydroxyde métallique tend à pencher les chaînes méthyléniques attachées à ce groupement carboxylate. Les bandes infrarouges observées vers 1600 cm^{-1} pourrait être causées par l'existence de groupements CO_2 se trouvant entre l'état protoné et l'état déprotoné.

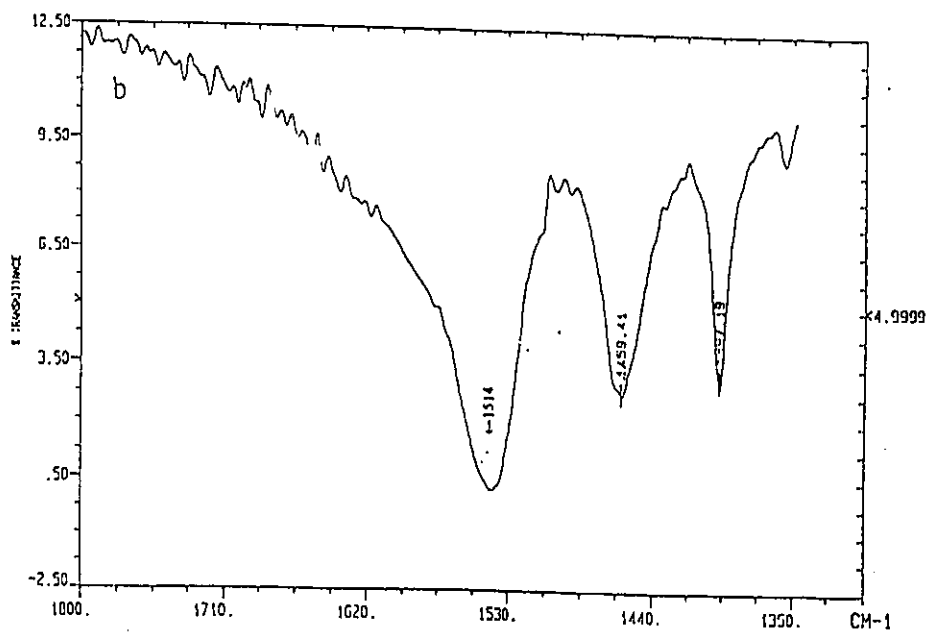
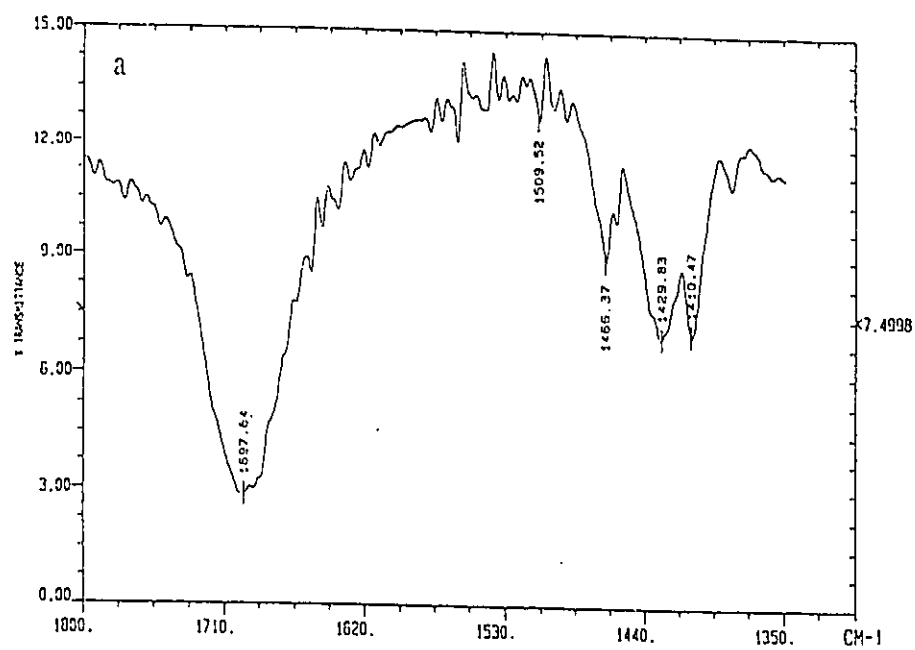


Figure 5.28 Spectres infrarouge dans la région 1350-1800 cm^{-1} de:
(a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec

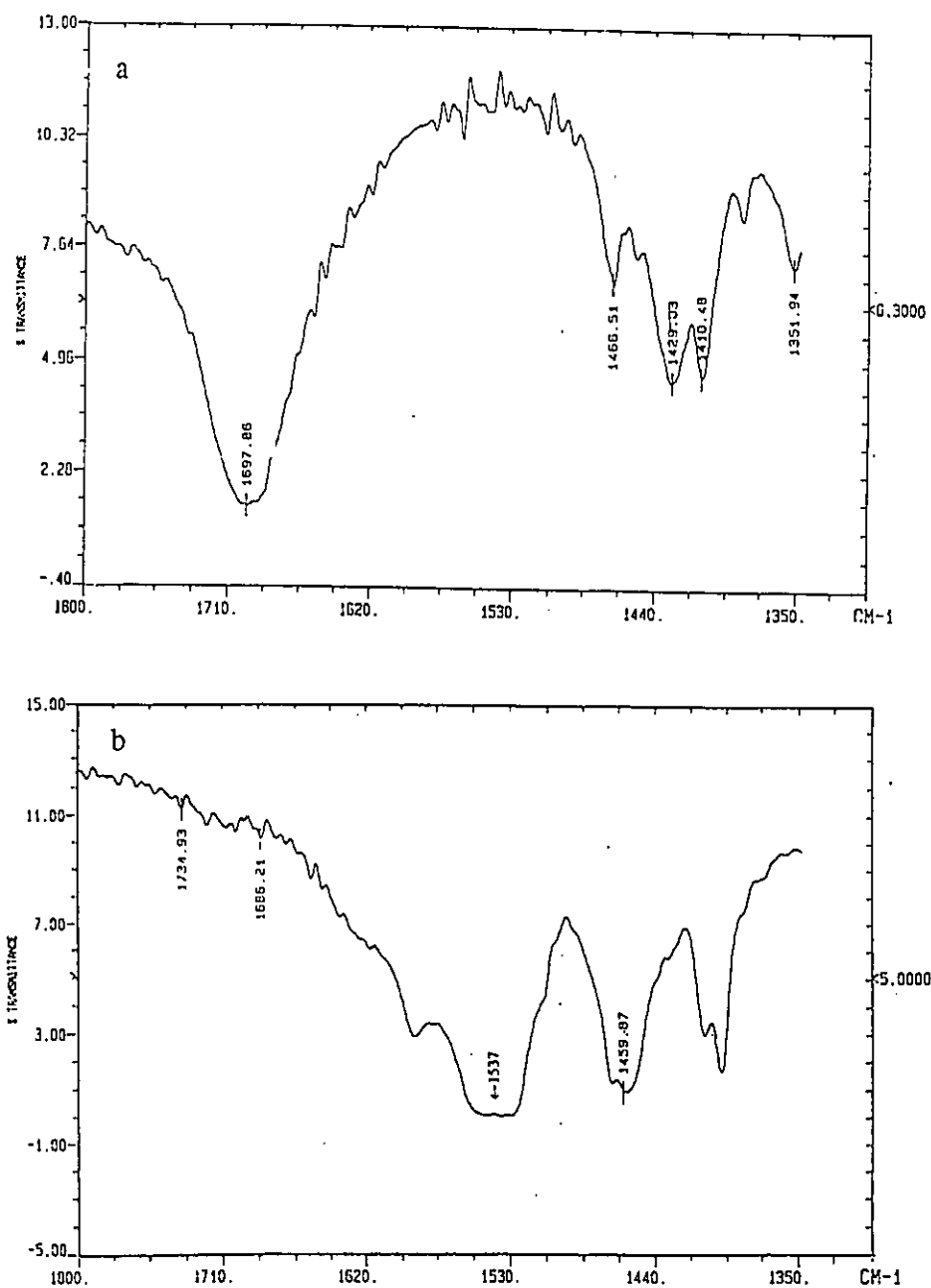


Figure 5.29 Spectres infrarouge dans la région 1350-1800 cm⁻¹ de:
(a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb

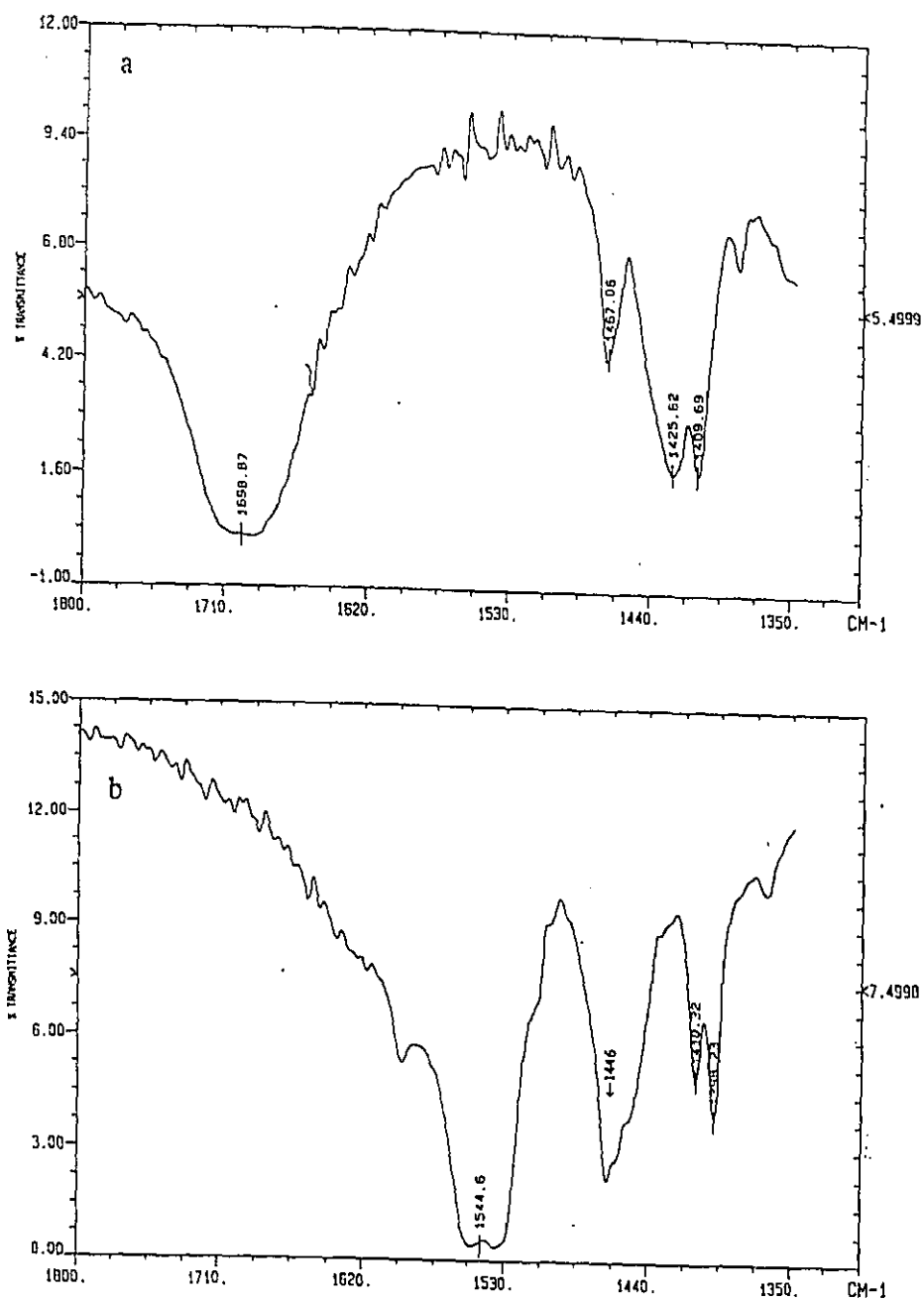


Figure 5.30 Spectres infrarouge dans la région 1350-1800 cm⁻¹ de:

(a) l'acide subérique et (b) Z2Asub

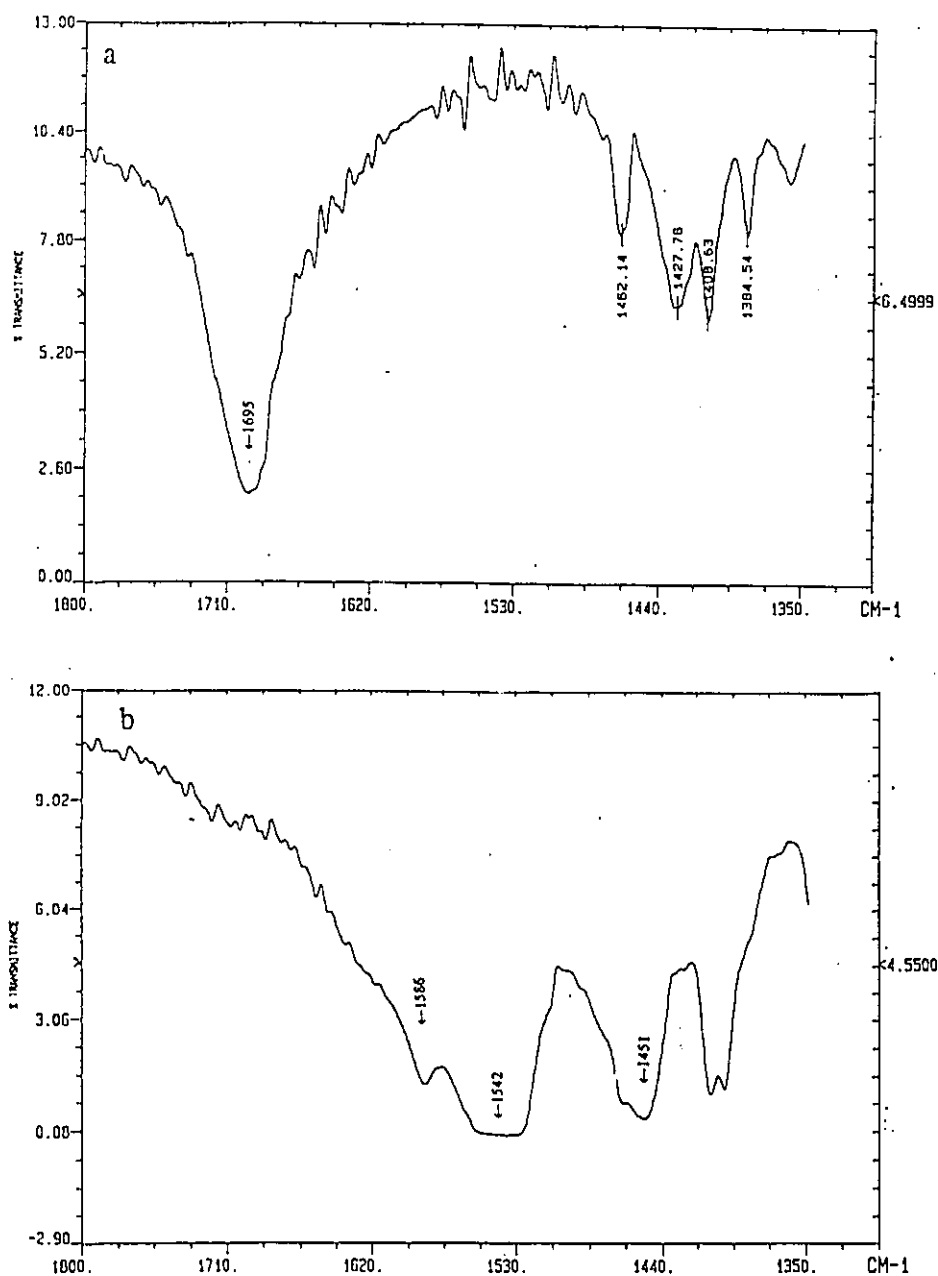


Figure 5.31 Spectre infrarouge dans la région 1350-1800 cm⁻¹ de:
(a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi

c. Région 1150-1350 cm^{-1} :

Les acides à longues chaînes aliphatiques montrent dans cette région d'infrarouge une série régulière d'absorptions. Des chercheurs^{218,213} ont souligné que le nombre et l'apparence de ces bandes peuvent fournir des informations quant à la longueur de la chaîne carbonée de l'acide en question. En ce qui concerne le nombre de ces bandes, il est proportionnel au nombre de groupements CH_2 engagés dans la configuration trans. Par exemple dans le cas de molécules aliphatiques contenant un nombre pair "n" de groupements méthylènes, le nombre de bandes d'absorption actives en infrarouge et par conséquent celui des CH_2 adoptant une configuration zigzag en trans est égal à $n/2$ ($k=1,3,5,7,9,\text{etc}$). L'apparence ou largeur de ces bandes est reliée à l'ordre dans lequel se trouve ces molécules. Plus ces bandes sont fines et intenses et plus la chaîne méthylénique est dans un état ordonné²¹³. Ainsi donc, ces bandes reliées aux divers mouvements de déformation des groupements CH_2 sont directement reliées à l'arrangement trans des groupements méthyléniques. On les appelle les bandes de progression. Par conséquent, tout changement ayant pour effet de transformer la configuration de ces groupements, tendra à changer le spectre dans cette zone. Il a été proposé²¹⁴ aussi qu'une disparition partielle de ces bandes pour des acides à l'état fondu est causée par une distribution aléatoire des chaînes $(\text{CH}_2)_n$ présentes dans l'acide étudié. En outre, il est souvent difficile de compter le nombre exact des pics qui apparaissent dans cette zone d'infrarouge. Par contre il est plus aisé de constater une réduction de l'espacement entre ces bandes au fur et à mesure que le nombre des CH_2 augmente^{142,143,213,214,216}.

Les figures 5.32, 5.33, 5.34 et 5.35 comparent les spectres de l'acide et celui du produit d'intercalation résultant dans la région 1150-1350 cm^{-1} . Dans tous les cas, lorsqu'on passe de l'acide au produit d'intercalation, on remarque une tendance à l'amélioration de la résolution des bandes qui apparaissent dans cette zone aussi bien qu'à un déplacement vers les valeurs de longueurs d'ondes plus élevées. Ce comportement peut être expliqué par le fait que dans les produits d'intercalation les molécules organiques se trouvent emprisonnées dans un espace qui ne leur permet pas beaucoup de liberté dans le mouvement. Cet espace est formé d'une part par les couches métalliques lamellaires qui entament des liens forts avec les molécules d'acide insérées, d'autre part par les autres molécules environnantes qui remplissent l'espace interlamellaire de manière condensée. Ces différentes contraintes forcent les molécules d'acide à adopter une configuration stable soit la disposition en trans des groupements CH_2 . En outre, on remarque une augmentation du nombre de ces bandes avec l'augmentation du nombre de carbone dans la chaîne aliphatique comme il a été observé ailleurs¹⁴³. En effet, au cours de cette dernière étude l'évolution des spectres de diffraction du produit Li-Al-myristates avec la température a montré une augmentation de la distance interlamellaire. De son côté, la spectroscopie infrarouge a suivi cette dépendance avec la température, ce qui a montré un changement des bandes d'absorption quant à leurs intensités et leurs multiplicités accompagnées d'une différence dans la configuration des groupements CH_2 .

Cette région du spectre infrarouge contient aussi des informations concernant les différents autres désordres conformationnels tels la conformation gauche qui se manifeste vers 1345 cm^{-1} . Cette absorption est absente pour les différents composés d'intercalation.

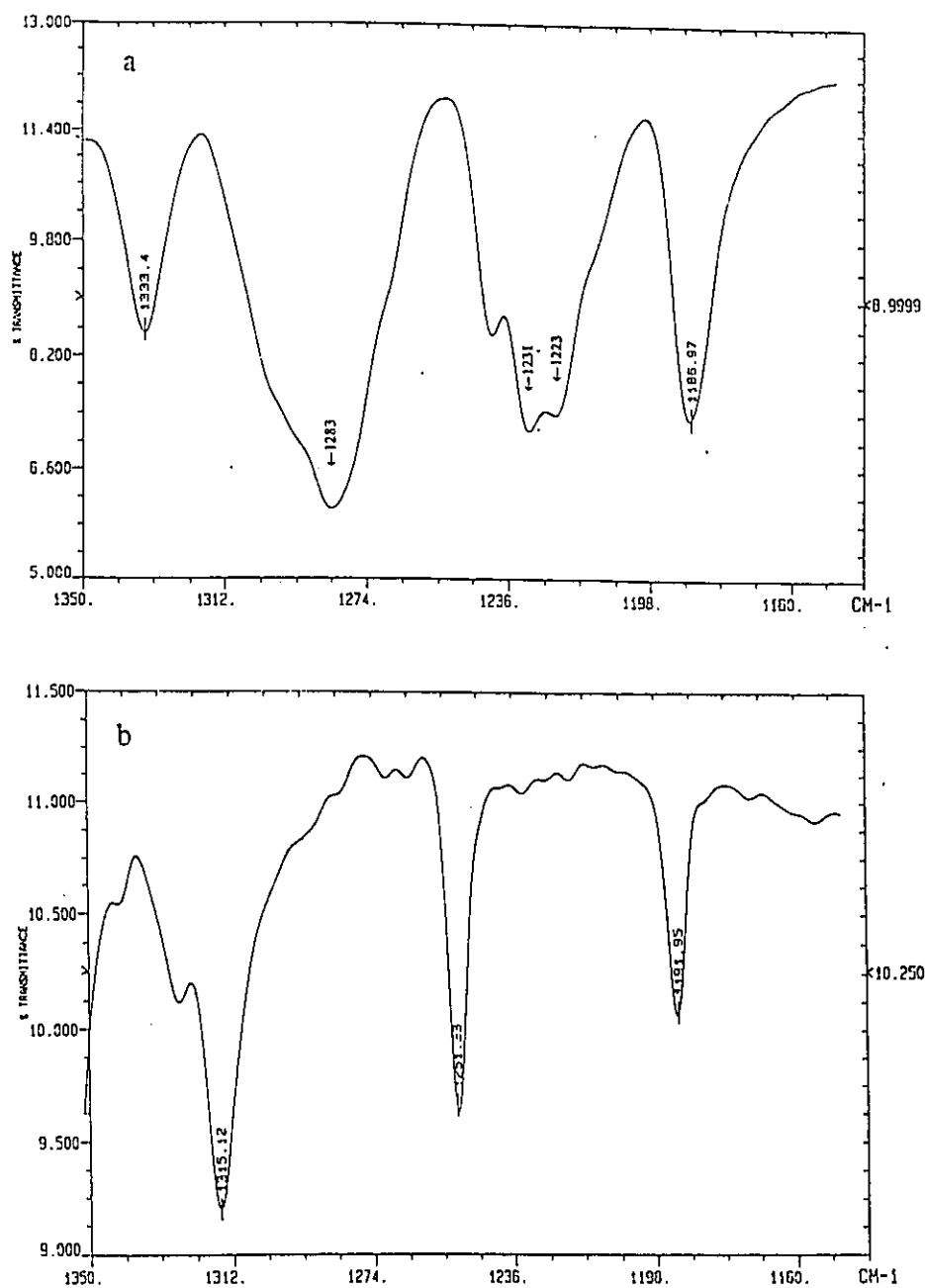


Figure 5.32 Spectres infrarouge dans la région 1150-1350 cm^{-1} de:
(a) l'acide décanedicarboxylique et (b) Z2Adec

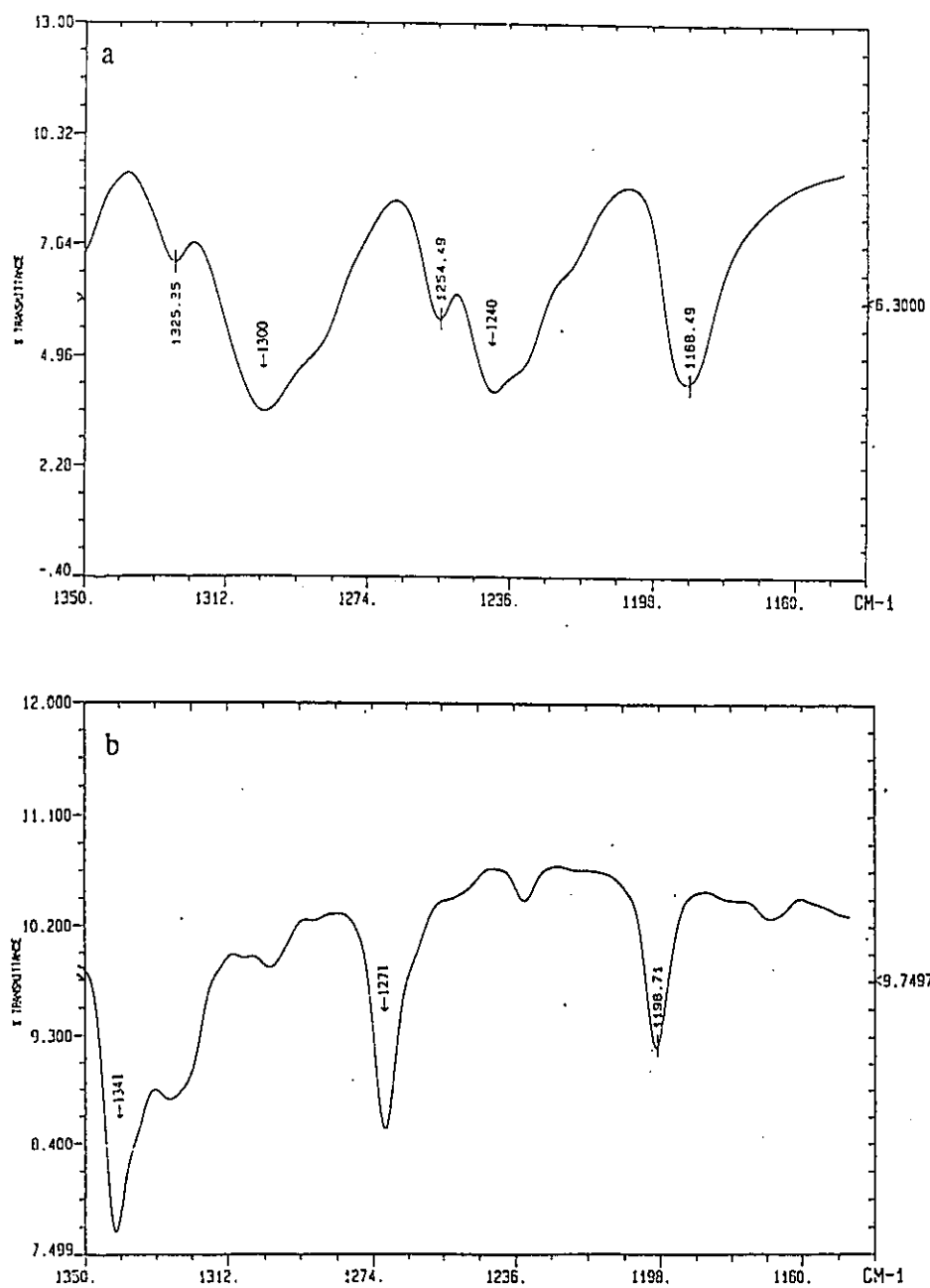


Figure 5.33 Spectres infrarouge dans la région 1150-1350 cm^{-1} de:
(a) l'acide sébacique et (b) Z2Aseb

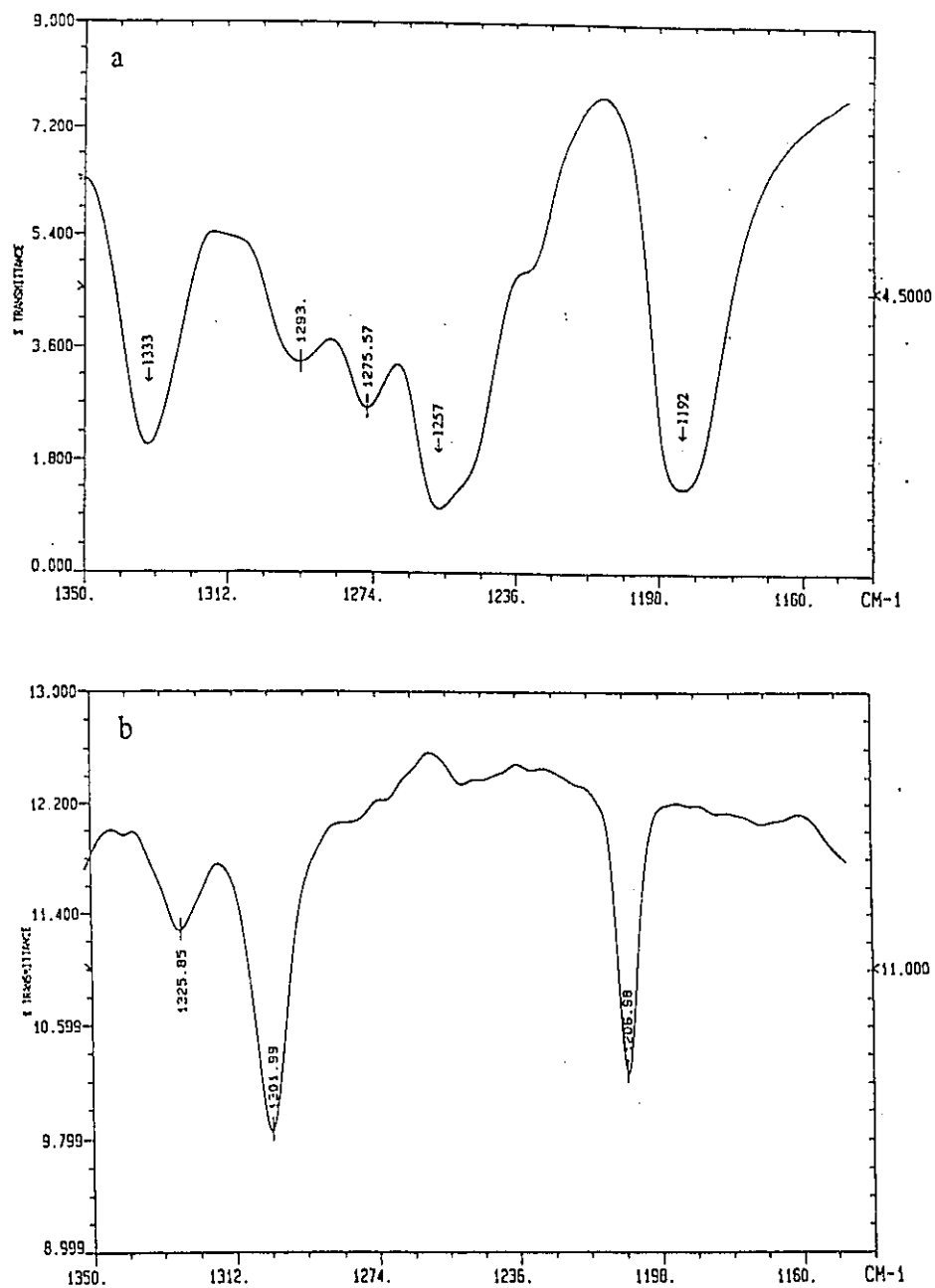


Figure 5.34 Spectres infrarouge dans la région 1150-1350 cm⁻¹ de :
(a) l'acide subérique et (b) Z2Asub

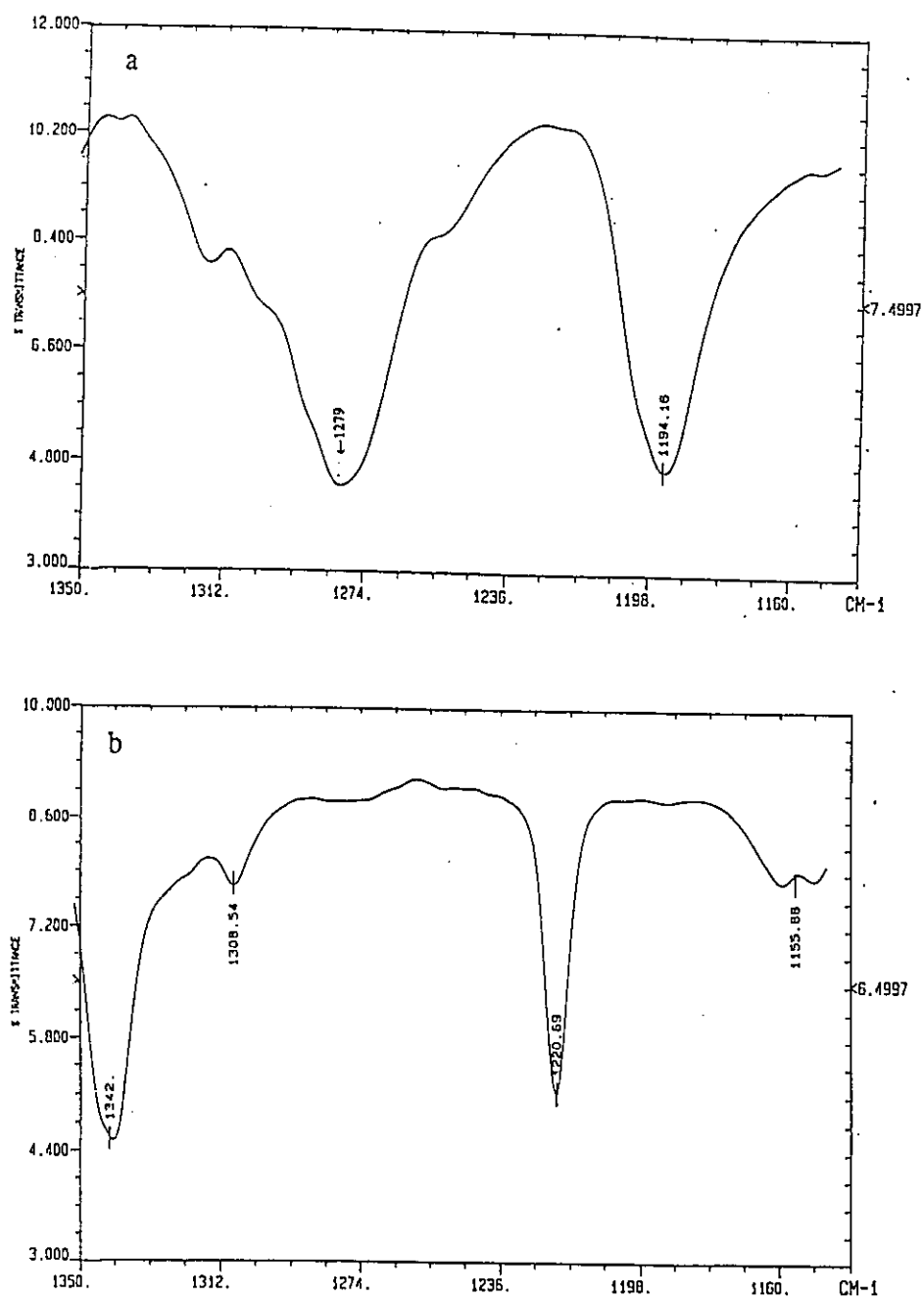


Figure 5.35 Spectres infrarouge dans la région 1150-1350 cm⁻¹ de:
(a) l'acide adipique et (b) Z2Aadi

En analysant les différents résultats fournis par cette étude, on peut dire qu'on est en présence d'un système qui présente des propriétés très importantes et uniques. En effet, les molécules d'acides dicarboxyliques sont arrangées entre les couches métalliques de l'hydroxyde mixte de Zn et Al de manière à adopter une conformation trans en zigzag. Cette conformation est clairement montrée par la présence des bandes de progression pour chacun des produits d'intercalation. La figure 5.36b montre d'ailleurs l'évolution de ces bandes de progression en fonction du nombre de carbone présents dans l'acide dicarboxylique intercalé. Elle montre aussi l'existence de toutes les bandes théoriques pour chacun des produits. Par exemple, si on considère l'acide adipique ($n=4$), on observe deux bandes mis à part de la bande associée l'étirement du groupement C-CO₂ située à 1220 cm⁻¹. Pour l'acide décane dicarboxylique ($n=10$), on devrait détecter cinq bandes de progression alors qu'on en voit que quatre. Une cinquième serait probablement fusionnée avec la seconde bande étant donné l'élargissement de cette dernière. Un tel résultat montre que tous les groupements méthyléniques présents dans un chaîne aliphatique donnée sont engagés dans une configuration trans²¹³. Par ailleurs les groupements carboxylates sont attachés aux surfaces métalliques de façon dissymétrique favorisant ainsi plus une orientation inclinée des chaînes aliphatiques. Cette inclinaison est plus favorisée aussi à cause d'un recouvrement ou interaction maximale des orbitales moléculaires des groupements CH₂, conduisant ainsi à des liens de type van der Waals plus importants. Ce type de liens conduit aussi à une densité de molécules organiques assez importante dans l'espace interlamellaire, ce qui a été observé par l'analyse chimique.

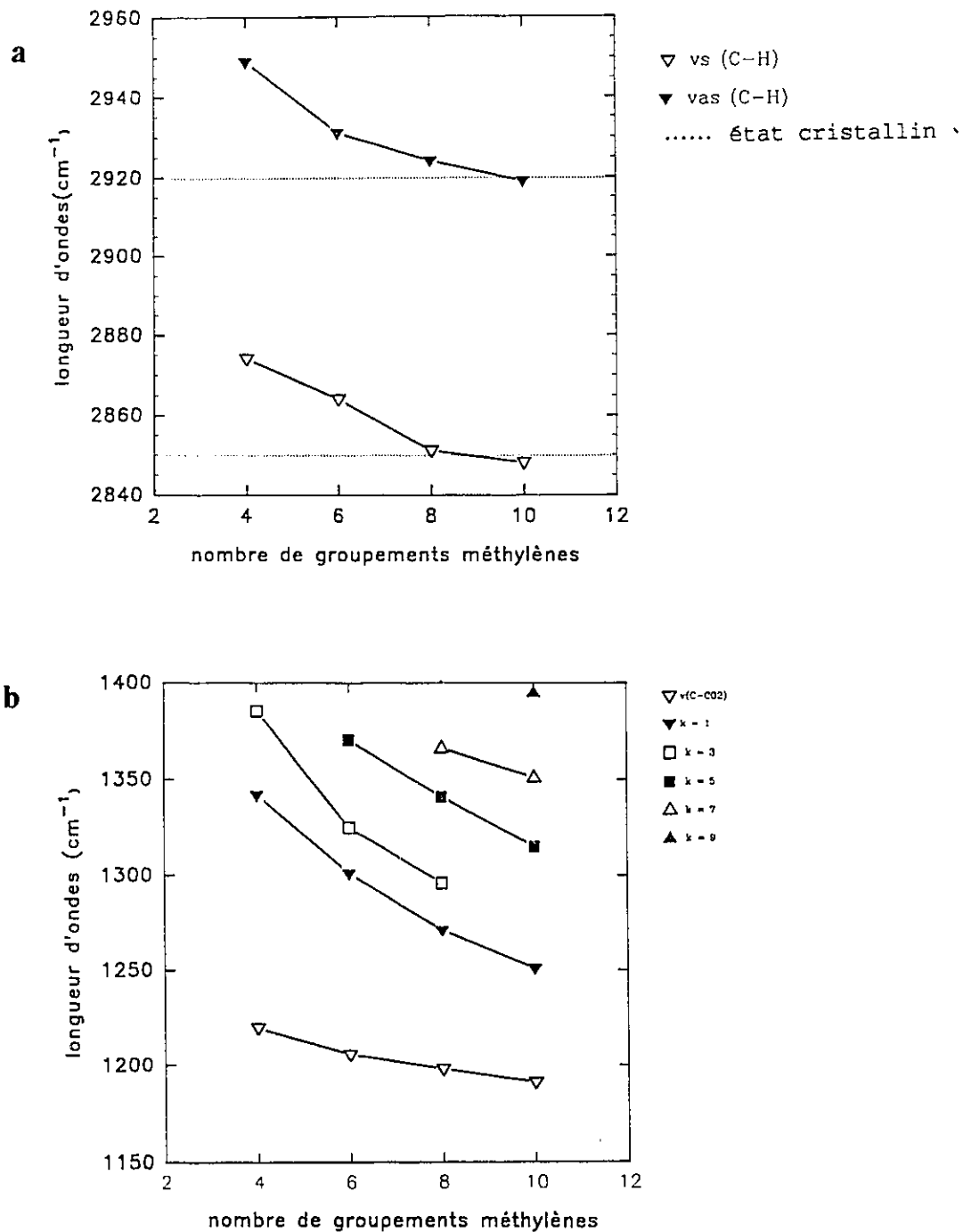


Figure 5.36 Analyse infrarouge: (a) Bandes d'étirements symétrique et antisymétrique
(b) Bandes de progression

5.3.3 Zn-Al-phénylphosphonates

5.3.3.1 Diffraction X de poudre

L'échange anionique entre les ions chlorures et l'acide phénylphosphonique (PhP) décrit dans la section 5.2.2 de ce chapitre, a fourni un produit dont le spectre est représenté sur la figure 5.37. On réalise qu'on a un déplacement du premier pic observé sur la figure 5.1 vers des valeurs angulaires élevées. En effet, on observe un pic intense et très symétrique à $2\theta = 6.3^\circ$ correspondant à une valeur de $d_{001} = 13.9 \text{ \AA}$. Un deuxième pic moins intense et très symétrique aussi fait son apparition à $2\theta = 12.4^\circ$ et donnant un $d_{002} = 7.1 \text{ \AA}$. La présence de ces deux pics est indicative du caractère lamellaire de ce produit. La valeur de la distance interlamellaire obtenue correspond à une orientation perpendiculaire de l'acide phénylphosphonique par rapport aux couches métalliques d'hydroxydes mixtes de Al et Zn.

5.3.3.2 Analyse infrarouge

Le spectre infrarouge obtenu pour ce composé d'intercalation est représenté sur la figure 5.38. L'incorporation des molécules organiques est évidente par la présence de leurs bandes caractéristiques. Ainsi donc, on retrouve l'ensemble de pics assignés aux vibrations du groupement PO_3 dans la région $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. L'adsorption due à la vibration de la liaison P-groupement phényle se présente sous forme d'un pic intense à 1439 cm^{-1} . La bande correspondant au mouvement de torsion des molécules d'eau apparaît sous forme d'un pic peu intense à 1597 cm^{-1} . Finalement, on observe l'adsorption des groupements C-H aromatiques à 3058 cm^{-1} suivi d'une bande large entre 3200 et 3500 cm^{-1} représentant la vibration des OH structuraux. Les différentes bandes observées sont conformes à la présence de PhP dans la

structure lamellaire^{147,155,170,194}.

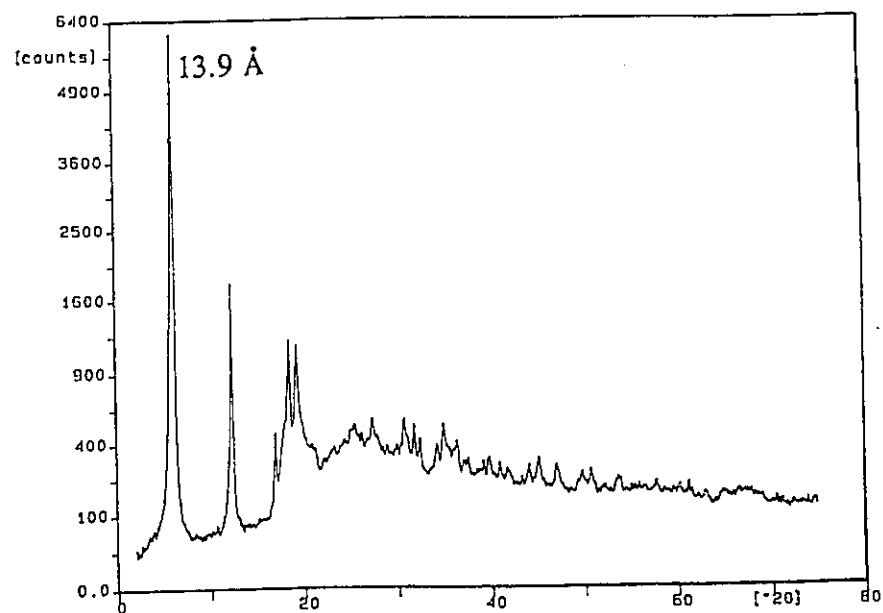


Figure 5.37 Spectre de diffraction X de Zn-Al-PhP

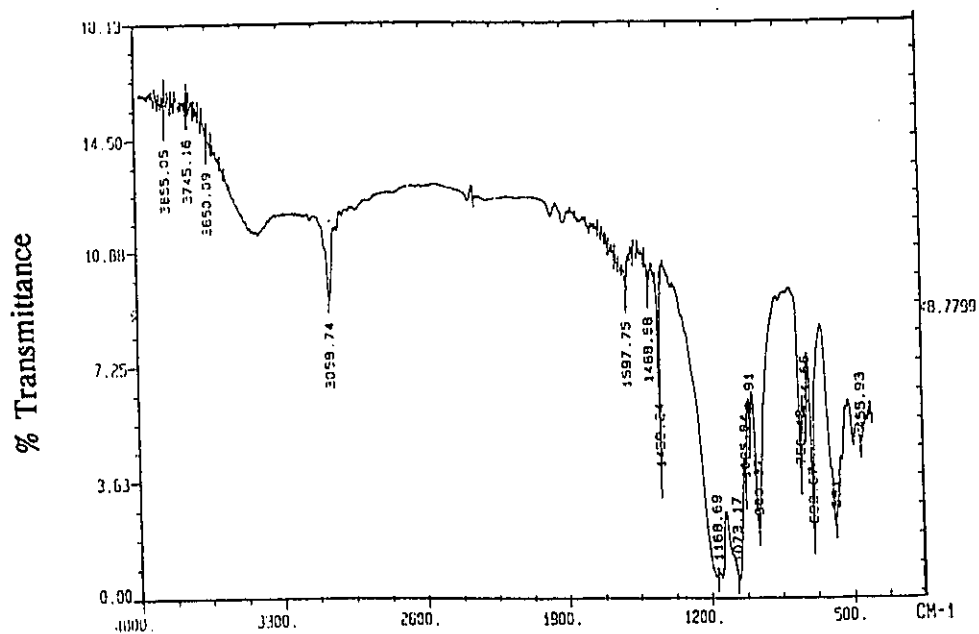


Figure 5.38 Spectre infrarouge de Zn-Al-PhP

5.3.3.3 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique du produit Zn-Al-PhP est représentée sur la figure 5.39. Cette décomposition montre que le composé est très stable et qu'il ne subit aucune perte de masse avant 500°C environ. Cela signifie que Zn-Al-PhP ne contient pratiquement pas de molécules d'eau interlamellaires, sur la base de ce qu'on a vu dans les chapitres qui ont précédés. La perte de masse qui s'annonce entre 500 et 700°C est causée par la déshydratation structurale et par la décomposition des molécules organiques. Au delà de 800°C, le produit est décomposé en donnant lieu aux oxydes mixtes de Zn et de Al, conduisant à une autre perte de poids.

5.3.3.4 RMN MAS

La figure 5.40 montre le spectre du ^{31}P correspondant au composé Zn-Al-PhP. Ce spectre montre la présence de six pics bien résolus suggérant la possibilité de présence de six atomes de phosphore cristallographiquement différents¹⁹⁶. La région dans laquelle on voit ces pics est étendue de -20 à 30 ppm. Or on a vu dans le chapitre précédent que les groupements phosphonates sont détectés dans la région 0-20 ppm alors que la région -20-0 ppm est réservée à la présence des groupements phosphatés^{172,198}. Une manière de trancher dans cette question de la présence des phosphates dans la structure est d'effectuer une analyse du spectre ^{27}Al du même produit afin de vérifier la coordination de l'aluminium. Dans les aluminophosphates microporeux un groupement PO_4 connecté à quatre atomes d'aluminium donne naissance à des pics dans la région $-23 \geq \delta \geq -34$, déplacements chimiques typiques d'un oxyde de phosphore tétracoordiné^{225,226}.

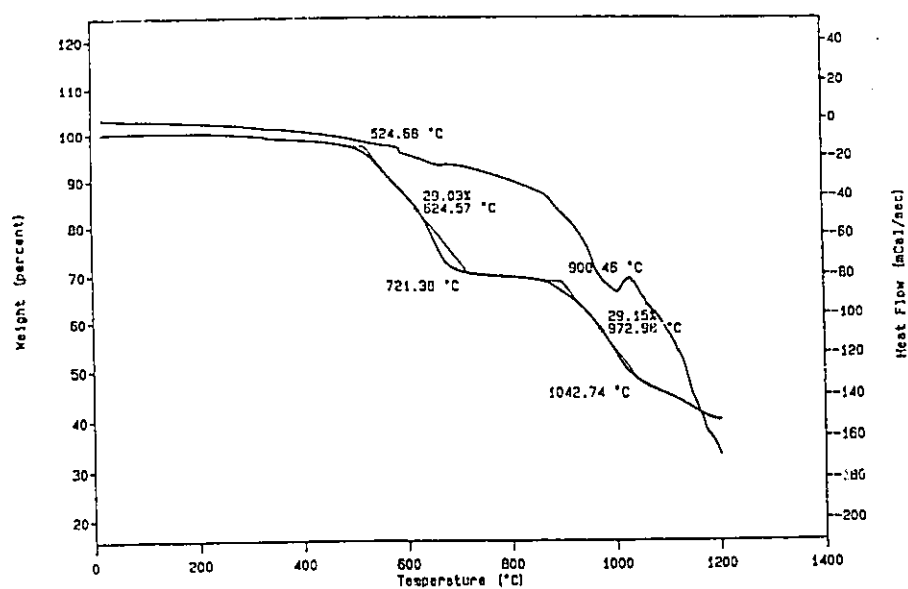


Figure 5.39 Spectre ATG de Zn-Al-PhP

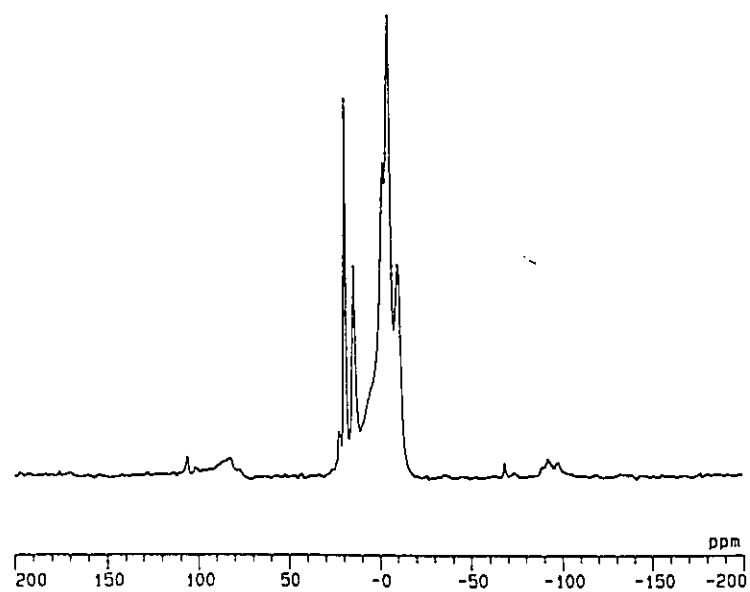


Figure 5.40 Spectre RMN MAS du ^{31}P de Zn-Al-PhP

La figure 5.41 montre le résultat de l'analyse RMN MAS de l'aluminium 27. Le spectre représenté révèle la présence de deux pic de résonance. L'un d'eux est situé à une valeur de déplacement chimique $\delta = -15$ ppm et est attribué à la présence d'atomes d'aluminium hexacoordinés. L'autre pic est beaucoup moins intense que le précédent et fait apparition à $\delta = 33.7$ ppm, déplacement qu'on assigne à l'atome de l'aluminium placé dans un environnement tétraédrique.

On voit que les résultats de RMN sont compatibles entre eux et montrent que le composé lamellaire est en fait intercalé par deux types d'atomes de phosphore qui présentent chacun différents types de site cristallographiques comme le montre la figure 5.40.

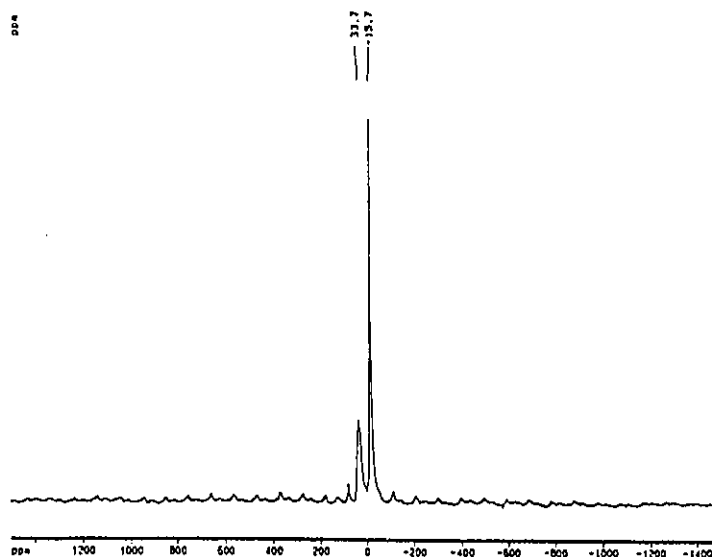


Figure 5.41 Spectre RMN MAS de ^{27}Al du composé Zn-Al-PhP

5.3.3.5 L'analyse élémentaire

Les seules analyses chimiques qu'on a pu effectuer sur ce composé sont celles du carbone et de l'hydrogène. Le manque d'échantillon ne nous a pas permis d'entamer d'autres analyses chimiques. Pour le produit Zn-Al-PhP on a obtenu:

%C: 38.68 %H: 2.50 %N: 0.00

Sur la base de ce qu'on a vu et constaté pour tous les composés d'intercalation précédents, un si haut pourcentage en carbone est indicatif de la présence d'un grand nombre de molécules organiques dans l'espace interlamellaire. Ces matières organiques pouvant être des entités phosphonatées et phosphatées comme il a été proposé par l'analyse RMN précédente.

5.3.3.6 Adsorption de l'azote

L'adsorption de l'azote sur le composé Zn-Al-PhP donne le résultat représenté sur la figure 5.42. L'allure générale de l'isotherme montre la présence de micropores et de mésopores. L'adsorption à faibles pressions ne montre pas d'augmentation significative indiquant par conséquent que ce composé ne renferme qu'une faible quantité de micropores. La courbe BET présentée sur la figure 5.43 est une ligne droite régulière suggérant une distribution homogène des entités organiques interlamellaires et par conséquent de celle des pores. L'aire de surface calculée à partir de cette méthode de BET donne une valeur de 56 m²/g, valeur qui est faible si on la compare à celles obtenues pour les composés Li-Al-PhP et Li-Al-PhP450 du chapitre précédent. Une petite valeur de l'aire de surface suggère aussi une concentration faible en pores. L'analyse de la courbe "t" est délicate pour ce composé comportant si peu de micropores (voir figure 5.44). Un exemple d'extrapolation possible pour le calcul du volume des micropores est présenté sur la figure 5.43. Il montre la quasi-absence des micropores. L'explication de ce comportement différent des composés Li-Al-PhP du chapitre IV, pourrait être traduite par la présence d'un grand nombre de molécules organiques dans un espace ne favorisant pas d'espace libre appréciable entre elles. On pourrait imaginer dans ce cas la texture interlamellaire représentée sur la figure 5.45.

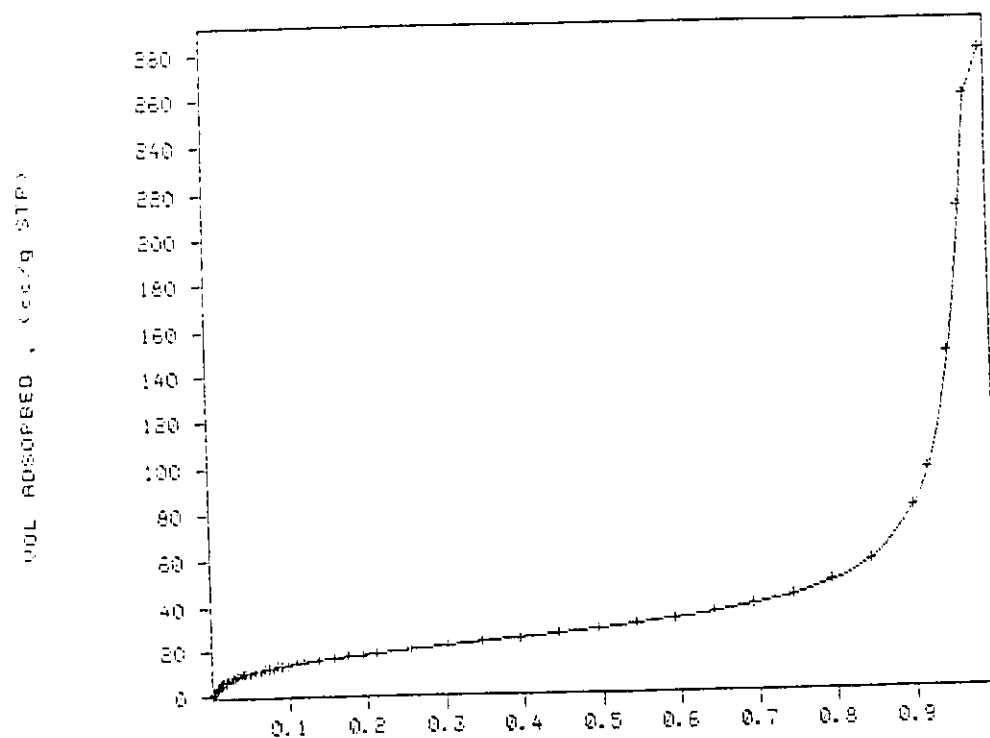


Figure 5.42 Isotherme d'adsorption de l'azote du composé Zn-Al-PhP

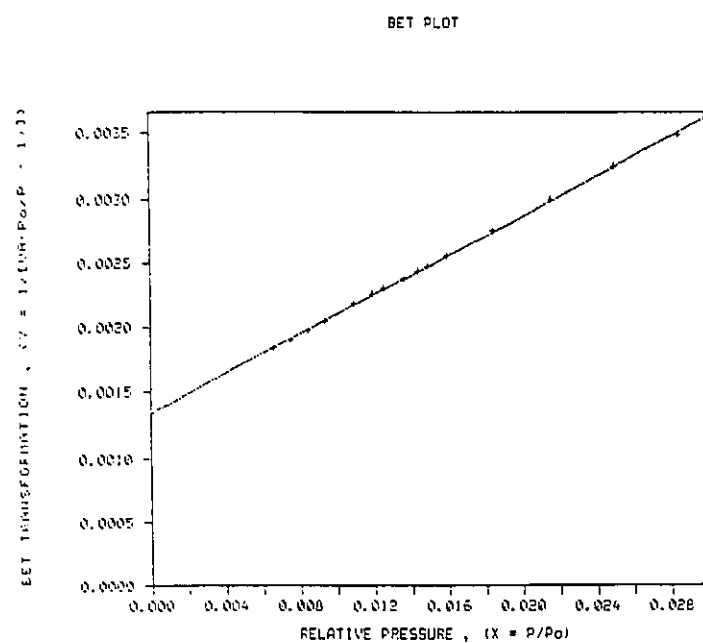


Figure 5.43 Tracé de l'équation de BET en fonction de p / p_0 du composé Zn-Al-PhP

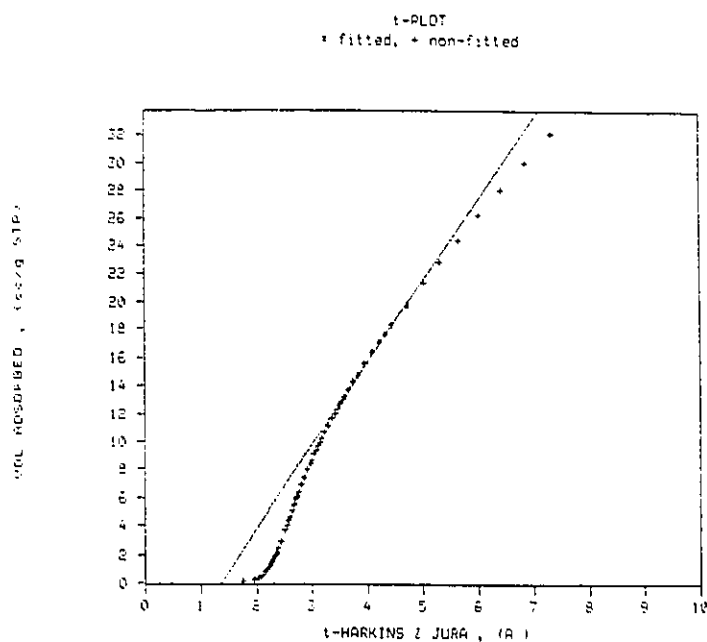


Figure 5.44 Courbe "t" du produit Zn-Al-PhP

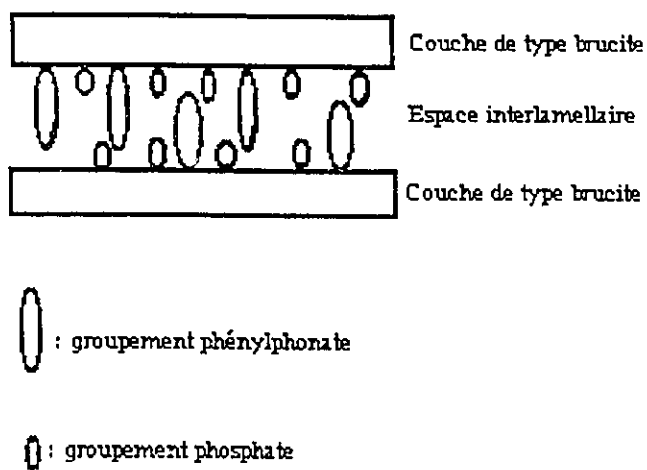


Figure 5.45 Représentation schématique de la structure lamellaire de Zn-Al-PhP

5.4 Conclusion

L'incorporation d'acides dicarboxyliques au sein de la structure lamellaire des composés d'hydroxydes mixtes de Zn et de Al ayant une structure apparentée à celle de l'hydrotalcite a été conduite avec succès. Cette intercalation par échange anionique a fourni des composés lamellaires comme l'a montré la diffraction X. La présence de ces molécules d'acides a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. Par ailleurs ces produits d'intercalation ont montré une grande affinité envers les anions dicarboxylates comme l'a prouvé l'analyse chimique. L'évolution de la masse en fonction de la température est venue confirmer les résultats de l'analyse chimique en ce qui concerne le pourcentage des matières organiques. La décomposition structurale à 1000°C des différents produits a fournit les oxydes mixtes de Zn et de Al comme l'a indiqué la diffraction X des produits traités thermiquement. La spectroscopie RMN CP et DD/MAS du ^{13}C a apporté une autre indication quant à la présence des carboxylates et de la rigidité des chaînes aliphatiques qui les constituent. Ces chaînes adoptent une configuration en trans très rigide comme il a été analysé avec précision à l'aide de l'infrarouge.

L'échange des chlorures présents dans Zn-Al-Cl par l'acide phénylphosphonique a fourni un composé lamellaire Zn-Al-PhP ayant un espacement interlamellaire de 13.9 Å compatible avec la taille de l'acide en question. L'analyse par RMN a montré par contre que le produit obtenu est intercalé de phosphates et de phosphonates. Les résultats du ^{27}Al et ceux de ^{31}P sont en accord avec la présence d'atomes d'aluminium dans des environnements

tétraédriques et octaédriques et la présence de groupements phosphatés et phosphonatés. Le caractère microporeux peu prononcé apporté par l'adsorption de l'azote est en accord avec les résultats de l'analyse chimique montrant une proportion importante de molécules dans l'espace interlamellaire, causant ainsi l'absence d'espace libre et par conséquent de micropores.

Chapitre VI

Incorporation des polymères: acides polyacryliques

6.1 Introduction

L'interaction des argiles et des surfaces solides avec les polymères a suscité l'intérêt des chercheurs dans le domaine des sciences de la terre depuis très longtemps²²⁷. Cette interaction joue en effet un rôle très important dans plusieurs processus de genèse et de formation des sols argileux et semble même être vitale à la continuité de la vie comme l'est la photosynthèse²²⁸. Plusieurs travaux se sont consacrés à étudier les isothermes d'adsorption de différents composés organiques, notamment les polymères²²⁹⁻²³¹, sur des surfaces argileuses telles la montmorillonite et la kaolinite. Ces travaux ont eu pour but d'analyser le type de liaisons (hydrogène, électrostatique,...) qui sont mises en jeu lors de l'adsorption de ces polymères.

Les composés polymériques constituent en eux-mêmes un domaine qui connaît des intérêts scientifique et technique croissants²³². La possibilité de préparer des matériaux ayant des propriétés électriques, mécaniques, thermiques ou magnétiques importantes est sans doute

la plus grande révélation dans le domaine de l'état solide récemment. Dans ce contexte, les composés solides inorganiques lamellaires ont été utilisés pour servir de matrices hôtes aux polymères ayant des propriétés physiques différentes²²⁹⁻²³⁵. La synthèse de tels composés nécessite ou bien l'intercalation directe du polymère²³³⁻²³⁸ ou bien celle du monomère suivie d'une polymérisation dans la région interlamellaire²⁴⁰⁻²⁴³. Dernièrement²⁴⁴, Giannelis a proposé une autre technique d'intercalation des polymères basée sur un mécanisme enthalpique. Ce procédé vise à porter au maximum le nombre des interactions réseau hôte-polymères, permettant de vaincre la perte d'entropie conformationnelle causée généralement par l'intercalation des polymères et favorisant par conséquent la naissance de nouveaux composés d'intercalation.

Les composés de type hydrotalcite ont connu un nombre limité de travaux concernant l'intercalation des polymères. Le premier composé hydrotalcite-polyacrylonitrile a été préparé en trois étapes. Premièrement, le composé lamellaire Mg-Al-Cl a été synthétisé en adoptant la méthode de Miyata^{245,246}. La seconde étape a consisté en un échange anionique entre les chlorures du produit de départ et des ions dodécylsulphatés. Finalement, le monomère acrylonitrile est mis en solution avec le produit de la deuxième étape en présence d'un initiateur de polymérisation, le peroxyde de benzoyle. Le but de cette intercalation est la conversion du produit final en nitrure d'aluminium par chauffage à 1100-1600°C. La même stratégie a été adoptée par un autre groupe de chercheurs²⁴⁷ afin d'obtenir un produit de type hydrotalcite contenant la polyaniline. Lors de cette synthèse, le réseau hôte qui a été choisi contient des espèces Cu^{2+} dans les couches métalliques de type brucite. L'aniline a été

incorporée dans l'espace interlamellaire après avoir inséré l'acide téréphtalique ou les ions ferrocyanates afin d'assurer une expansion interlamellaire. La polymérisation oxydative est induite grâce à la présence des sites Cu^{2+} . Récemment, une autre technique de préparation de tels composés a été proposée²⁴⁸. L'approche synthétique est unique dans le sens qu'elle n'utilise pas de composés lamellaires à l'avance. Elle se base plutôt sur l'assemblage spontané des produits organiques et inorganiques à partir d'une solution aqueuse homogène. Le résultat est la formation d'un matériau lamellaire de type hydrotalcite à base de Ca et d'Al incorporé d'un polymère, l'alcool polyvinylique.

Le présent chapitre a pour but d'intercaler un acide polyacrylique de poids moléculaire élevé (= 5 000) dans la région interlamellaire des produits lamellaires de type hydrotalcite. A cet effet, on a adopté une intercalation du polymère lui-même, sans passer par des intermédiaires, puisque cette possibilité n'a jamais été vérifiée auparavant²⁴⁹. Le composé final de la réaction, Li-Al-PAA5m, sera caractérisé par la diffraction X de poudre, l'ATG, la RMN de l'état solide de ^{13}C et de ^7Li , l'infrarouge et l'analyse chimique.

6.2 Synthèse des produits

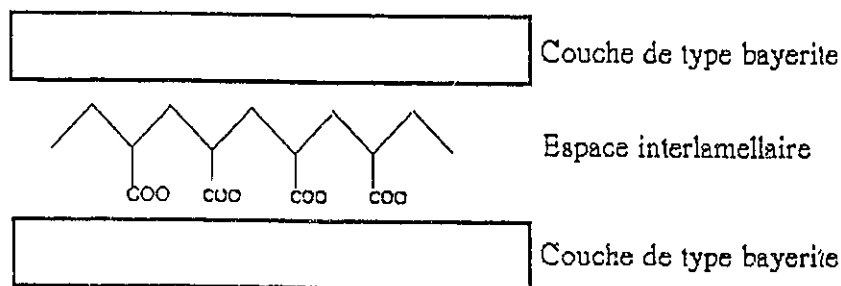
Le produit de départ pour cette synthèse est le même produit que celui qui a été synthétisé dans la section 4.2.1. Il s'agit donc d'un composé lamellaire de type hydrotalcite à base de Li et Al avec des ions chlorures interlamellaires. Le rapport Li/Al est égal à 2.

L'intercalation de l'acide polyacrylique (P.M = 5 000) a été effectuée grâce à une réaction d'échange avec les chlorures du produit initial Li-Al-Cl. La méthode consiste à mettre le solide de départ Li-Al-Cl (1 g) en suspension dans une solution aqueuse de l'acide polyacrylique en excès (10 g de la solution aqueuse 50%). Cette solution est préalablement ajustée à un pH = 7 en utilisant une solution de NaOH 2M. Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère azotée pour éviter toute contamination par les carbonates. Le mélange gélatineux ainsi obtenu est refluxé à 70-80°C sous azote pendant quatre jours. La solution finale est centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer tout l'excès des polymères. Le produit filtré est séché sous vide à 80°C pendant une nuit. A la fin de ces manipulations on obtient un produit blanc-gris d'aspect solide puis poudreux après broyage au mortier d'agate.

6.3 Caractérisation

6.3.1 Diffraction X

Le spectre de diffraction du composé Li-Al-PAA5m est montré sur la figure 6.1b. En comparant le spectre du produit de départ représenté sur la figure 6.1a et celui du produit d'intercalation, on constate qu'on a un déplacement du premier pic vers les valeurs angulaires 2θ plus élevées quand on passe de Li-Al-Cl à Li-Al-PAA5m. En effet, on obtient un pic assez intense et bien symétrique situé à $2\theta = 7.36^\circ$ correspondant à $d_{001} = 12.00 \text{ \AA}$. Le second pic, plus large et moins intense, est situé à $2\theta = 14.83^\circ$ et correspond à $d_{002} = 5.96 \text{ \AA}$. Le reste du spectre est essentiellement constitué de pics dissymétriques et élargis témoignant ainsi du désordre créé par l'incorporation des polymères dans l'espace interlamellaire. La valeur de d_{001} laisse un espace libre pour les molécules de l'acide égal à $(12.00 - 4.8) = 7.2 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec une conformation monocouche en zigzag des chaînes aliphatiques.



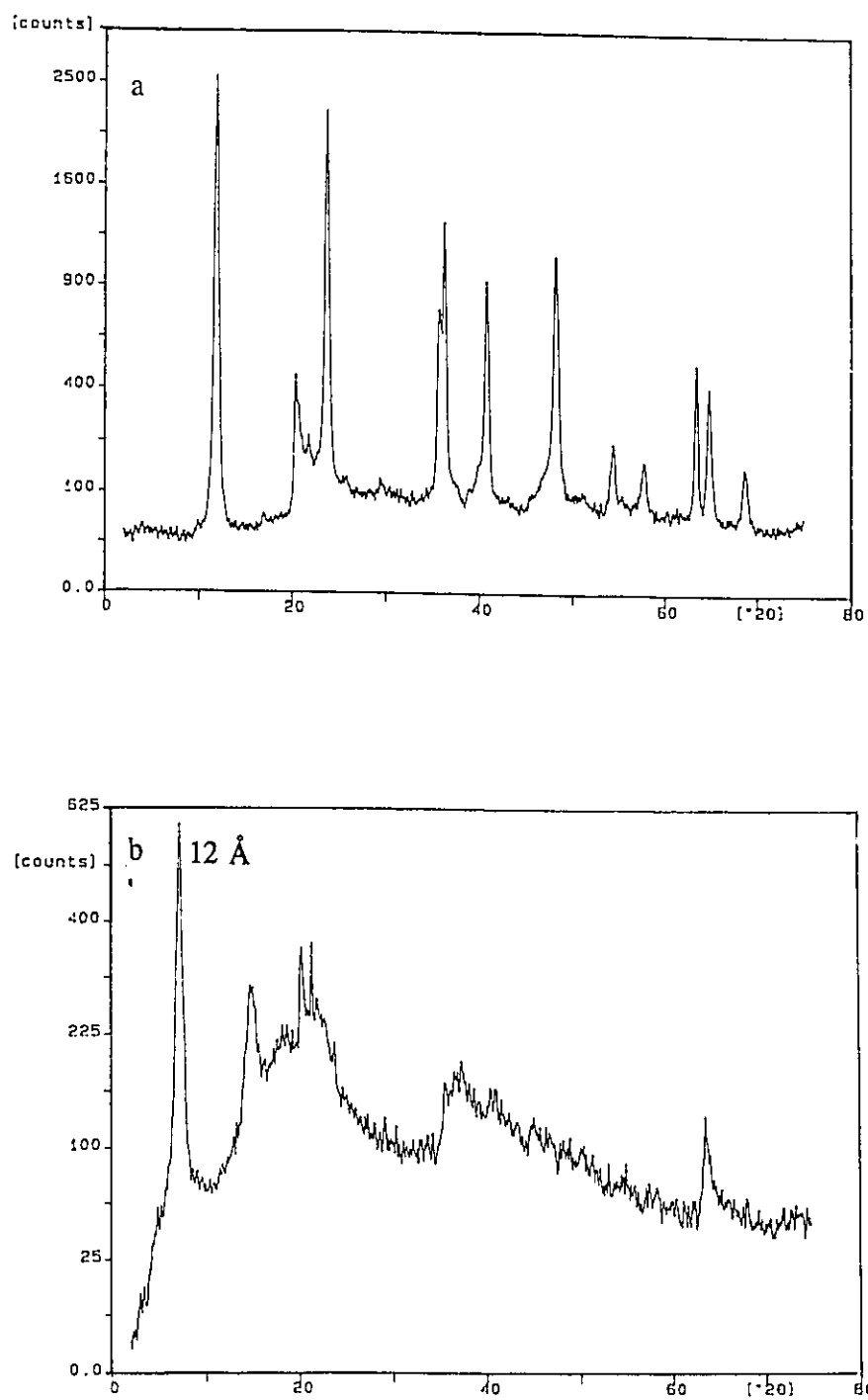


Figure 6.1 Spectre de diffraction X de (a) Li-Al-Cl et (b) Li-Al-PAA5m

6.3.2 L'analyse infrarouge

Le spectre infrarouge du composé Li-Al-PAA5m est montré sur la figure 6.2. Le pic d'adsorption dû à la présence de liaisons hydrogène au sein de la structure est figuré par la présence de la bande large entre 2500 et 3500 cm^{-1} . Les pics causés par la présence de l'anion polyacrylique sont représentés à 1564.48 cm^{-1} (élongation asymétrique de COO^-) et à 1452 cm^{-1} (élongation symétrique de COO^-). La bande du mouvement de torsion angulaire des molécules d'eau est représentée par un épaulement du pic situé à 1564.48 cm^{-1} . Les bandes associées aux carbonates (1375 cm^{-1}) et au monomère ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$)²⁴⁹ sont absentes sur ce spectre indiquant que le produit d'intercalation ne renferme que l'anion polyacrylique.

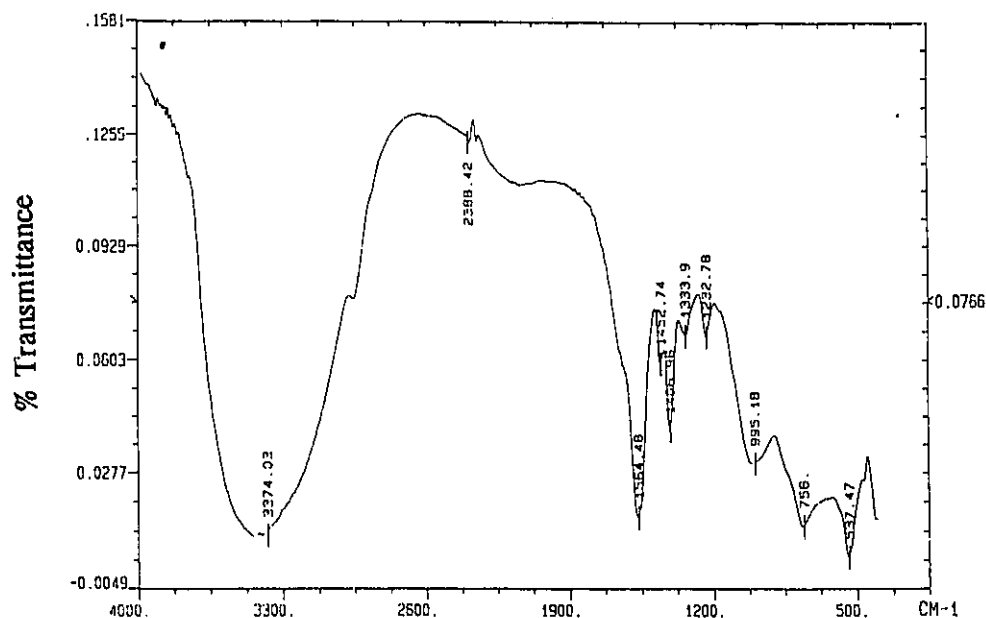


Figure 6.2 Spectre infrarouge du composé Li-Al-PAA5m

6.3.3 Analyse thermique

La figure 6.3 représente le résultat de la décomposition massique du produit intercalé en fonction de la température. La première perte en masse qui s'annonce à des températures faibles (en dessous de 200°C) est attribuée à la désorption de l'eau de surface. Cette perte en poids est chevauchée par une autre qui sera plus prononcée jusqu'à environ 350°C. Cette dernière est causée par la perte des molécules d'eau structurales et l'eau interlamellaire. Une autre décomposition thermique a lieu entre 400 et 500°C et est attribuée à la perte des molécules organiques. Vers les températures encore plus élevées, le produit montre une légère perte en masse qui pourrait être expliquée par une déshydroxylation finale des couches de type brucite.

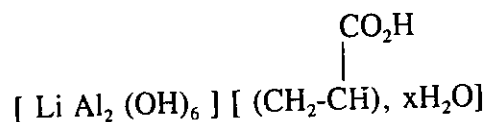
Parallèlement à l'analyse thermogravimétrique, un profil différentiel "ATD" (Analyse Thermique Différentielle) a été enregistré sur la même figure. On remarque sur l'ATD la présence de deux pics endothermiques correspondant aux deux premières pertes de masse. La présence du pic exothermique intense vers 420°C est expliquée par la décomposition oxydative des anions polyacryliques²⁴⁹ et l'absence de pic exothermique vers 300°C est indicative de l'absence d'espèces monomériques.

6.3.4 Analyse chimique

L'analyse chimique du produit d'intercalation a donné les résultats suivants:

%C: 12.07 %H: 4.33 %N= 0.00

L'établissement d'une formule chimique approchée de ce composé a été effectué en considérant la formule idéale suivante:



On a donc considéré qu'une maille élémentaire ne contient qu'une unité polymérique puisque la taille de celle-ci est en accord avec le résultat de la diffraction X.

En faisant varier le nombre des molécules d'eau entre 0 et 4, on ne tombe sur des pourcentages assez proches de ceux qu'a donné l'analyse chimique que si l'on choisit une valeur de $x = 3$. Les pourcentages obtenus sont:

%C: 12.47 %H: 5.58 %H₂O: 16.61 %produits organiques: 24.9

La différence entre les pourcentages calculés et expérimentaux est probablement causée par le fait qu'on a considéré d'une part que la rapport Al/Li = 2, car on a vu dans le chapitre IV que cette valeur variait en fonction du pH du milieu; d'autre part que la décomposition des produits organiques était totale, ce qui n'est pas toujours le cas. Néanmoins, ces pourcentages restent les plus raisonnables quant à une formule chimique approchée du composé d'intercalation.

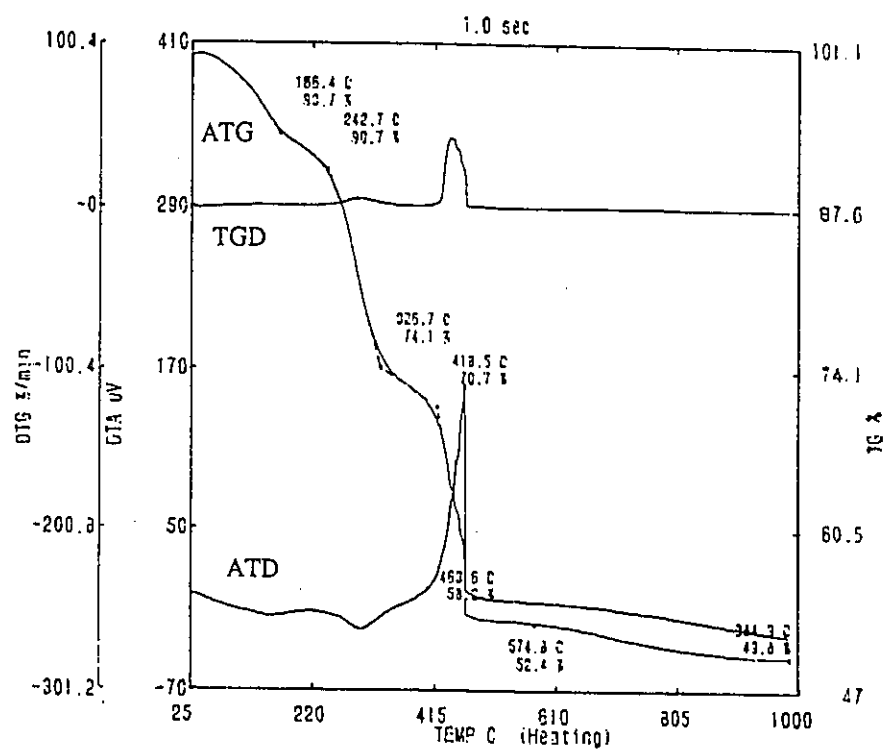


Figure 6.3 Diagramme ATG du produit Li-Al-PAA5m

6.3.5 Spectres RMN MAS

La caractérisation du produit lamellaire polymérique a été suivie aussi par la résonance magnétique nucléaire de l'état solide. La figure 6.4 montre le spectre RMN CP/MAS du ^{13}C du composé Li-Al-PAA5m. Ce spectre est constitué de deux résonances principales. La première qui est située entre 175 et 195 ppm est présente sous forme de bande large qu'on attribue à la présence de groupements COO^- et COOH . Or l'analyse infrarouge ne détecte pas la présence de groupement CO_2H . Ce qu'on pourrait avancer dans ce cas, c'est que les différents groupements carboxylates de l'acide polymère occupent des sites cristallographiques différents impliquant ainsi l'apparition d'une telle bande large.

La deuxième résonance qui fait son apparition est étendue entre 10 et 60 ppm. Cette région est assignée à la présence de groupements méthyléniques CH_2 . L'élargissement de cette bande revient à la présence d'un désordre dans les chaînes aliphatiques du polymère. La résonance située à 105 ppm est une bande de rotation associée à la résonance du groupement CO_2 .

Les spectres RMN MAS de ^7Li de Li-Al-Cl et Li-Al-PAA5m sont représentés respectivement sur les figures 6.5 et 6.6. Les deux spectres montrent des pics de résonance très intenses et très symétriques centrés à 0 ppm. De part et d'autre de ces pics on observe des bandes de rotation d'intensité décroissante de part et d'autre du pic à 0 ppm. L'obtention d'une résonance unique suggère une distribution homogène des atomes de lithium^{250,251} au sein des couches métalliques de type bayerite. On constate donc qu'après intercalation des espèces polymérisées dans la région interlamellaire, le réseau hôte conserve la distribution ordonnée de ces cations, notamment les atomes de lithium. On peut donc conclure aussi que les atomes

de lithium sont bien présents dans la structure, permettant au composé de garder le caractère structural des composés lamellaires de type hydrotalcite et surtout la neutralité du système.

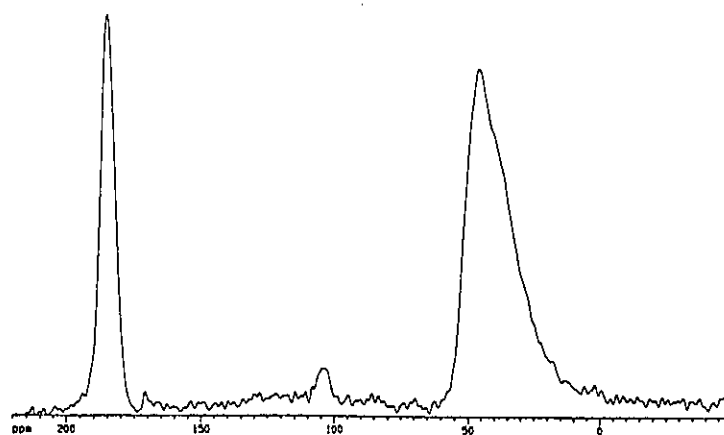


Figure 6.4 Spectre RMN CP/MAS de ^{13}C du produit Li-Al-PAA5m

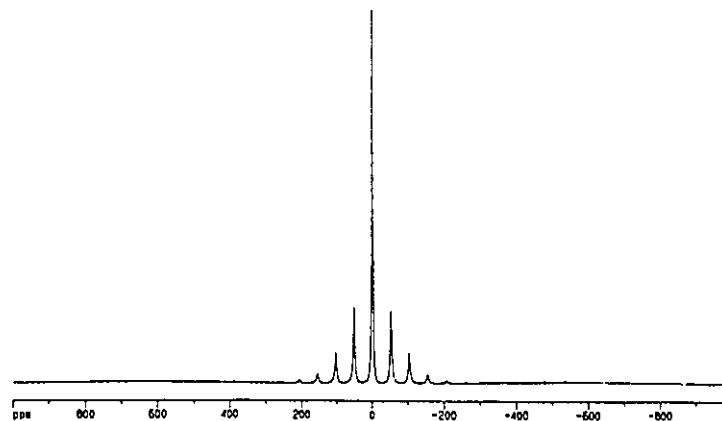


Figure 6.5 Spectre RMN MAS de ^7Li du composé Li-Al-Cl

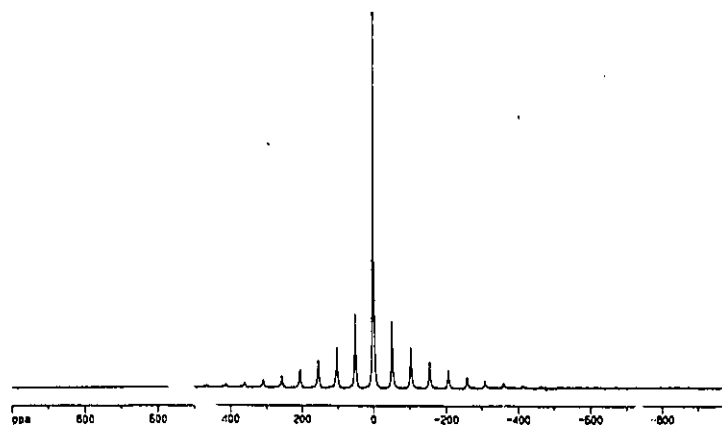


Figure 6.6 Spectre RMN MAS de ^7Li du composé Li-Al-PAA5m

6.4 Conclusion

L'étude qui a précédé a montré que les acides polyacryliques peuvent être intercalés dans les composés de type hydrotalcite, par voie directe. L'utilisation de produits préintercalés pour favoriser l'expansion interlamellaire n'a pas abouti au résultat désiré. Ce comportement pourrait être expliqué par l'importance des forces de liaisons qui s'établissent entre les couches d'oxydes et les anions interlamellaires. L'utilisation d'autres systèmes binaires tels Zn-Al et Mg-Fe montrent des spectres de diffraction X constitués de bandes larges et mal résolues. Quelques spectres ont montré certains pics appartenant, comme dans le cas du système Zn-Al, à la bayerite.

Les différentes techniques de caractérisation ont apporté la preuve de la présence de telles entités organiques au sein de l'espace interlamellaire de Li-Al. Cette incorporation a provoqué un désordre au niveau des couches comme l'a montré la diffraction des rayons X, tout en conservant la distribution homogène des cations, preuve apportée par la RMN de l'état solide de ^7Li .

Chapitre VII

Conclusions générales

Au cours de cette thèse, on s'est intéressé à effectuer des réactions d'intercalation organique dans des composés appartenant à la grande classe des hydroxydes lamellaires doubles. Pour ce fait, on a choisi trois types de systèmes binaires: Mg-Fe, Li-Al et Zn-Al puisque peu de travail a été effectué sur ces composés, surtout les deux premiers. Les résultats obtenus avec les trois ensembles de produits d'intercalation sont intéressants et très prometteurs.

Cas de Mg-Fe:

L'intercalation des acides dicarboxyliques à longues chaînes aliphatiques a été effectuée pendant le processus de précipitation des hydroxydes métalliques qui constituent la charpente lamellaire du produit. On appelle cette technique intercalation directe, c'est à dire sans avoir recours à la préintercalation du composé par d'autres anions plus robustes pour favoriser l'expansion interlamellaire, ou sans effectuer une réaction d'échange anionique comme il a été mentionné au chapitre I. Le résultat d'une telle opération a fourni pour la

première fois des composés dérivés de la pyroaurite ayant un caractère interlamellaire en forme de piliers. En effet, les chaînes méthyléniques ont adopté une orientation presque perpendiculaire par rapport aux couches de type brucite. Cette configuration a été confirmée par l'analyse des différents produits d'intercalation par la diffraction X de poudre. L'analyse chimique et l'analyse thermique ont toutes les deux montré la présence d'un grand pourcentage de produits organiques dans la région interlamellaire. En conséquence de quoi, ces composés n'ont pas montré de caractère microporeux à la suite de l'adsorption de l'azote. La spectroscopie Mössbauer est venue confirmer l'existence de différents sites d'intercalation organique grâce au facteur σ_{QS} , comme il avait pu aussi être prédit par l'analyse chimique.

Cas de Li-Al:

On a choisit d'étudier ce système car d'une part sa densité de charges est plus élevée que celle du système précédent, d'autre part parce que peu d'études ont été publiées sur ce système. Le choix de l'acide phénylphosphonique comme anion équilibrant l'excès de charges est justifié par le fait qu'il est porteur de deux charges négatives et parce qu'il renferme un cycle aromatique lui conférant une taille plus volumineuse. Ces deux critères combinés pourraient jouer sur la quantité de produits organiques dans la région interlamellaire favorisant ainsi la formation d'un composé à caractère microporeux.

L'intercalation de l'acide PhP par voie directe n'a pas aboutit à un produit intercalé. Pour cette raison, une intercalation par échange anionique avec les chlorures a été adoptée lors de cette étude. Cette dernière procédure a fournit un produit caractérisé par une texture

interlamellaire en forme de piliers. Les résultats combinés de la diffraction X et de l'analyse chimique ont montré la formation d'une double couche de molécules de PhP orientées en tête bêche par rapport aux couches de type bayerite. La spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie RMN MAS ont confirmé la présence de l'acide PhP. Par ailleurs, l'étude de l'isotherme d'adsorption de l'azote sur le produit intercalé a montré un comportement microporeux assez intéressant. Ce caractère de microporosité persiste même après traitement du composé intercalé à 450°C. Une telle stabilité est remarquable et unique et peut par conséquent être mise à profit dans des applications industrielles qui nécessitent une si haute température ou bien dans la séparation de mélanges gazeux, préparation des membranes inorganiques...etc. La décomposition thermique de ces produits a fourni des composés aluminophatés comme il a été constaté par les résultats de la RMN MAS de ^{27}Al et du ^{31}P .

L'étude effectuée sur l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, bayerite, à la suite de la perte des atomes de lithium ("leaching") en solution, a montré des résultats qui confirment des comportements très similaires aux composés d'intercalation précédents.

Cas de Zn-Al:

Dans ce système, l'intercalation de quatre acides dicarboxyliques a été effectuée par échange anionique avec les chlorures. Les résultats de la diffraction X ont montré une orientation inclinée des chaînes aliphatiques par rapport aux couches de type brucite. L'analyse détaillée par infrarouge a clairement confirmé la disposition des groupements méthylènes en trans. La RMN DD/MAS des différents intercalats a démontré la rigidité de

ces chaînes. Les produits obtenus après traitement thermique sont constitués par un mélange d'oxydes de ZnO et de ZnAl_2O_4 comme montré par la diffraction X de poudre.

Le dernier chapitre a montré qu'il était possible d'intercaler des polymères organiques au sein de la structure lamellaire des composés de type hydrotalcite, dans ce cas-ci Li-Al. L'opération n'a nécessité ni intercalation préalable ni intermédiaire de polymérisation. Le produit final a été caractérisé par la diffraction X de poudre qui a montré un espacement interlamellaire conforme avec une disposition en zigzag de l'anion en question. La spectroscopie infrarouge aussi bien que l'analyse thermique différentielle n'ont pas détecté de formes monomériques dans la région interlamellaire. Finalement la RMN MAS du ^7Li a montré une distribution homogène des cations Li^+ au sein des couches d'hydroxydes, comportement caractéristique des composés Li-Al.

A travers cette étude intéressante des argiles anioniques, on a vu que du point de vue synthétique, ces matériaux lamellaires sont faciles à préparer. D'un autre côté, ils offrent la possibilité de loger plusieurs types et formes d'espèces anioniques pourvu qu'ils ne causent pas la destruction de la structure lamellaire mère. Une autre synthèse qui porterait probablement fruit, serait de synthétiser des composés qui contiendraient des sites oxydants. Ces sites pourraient être mis à profit pour induire des réactions de polymérisation oxydative par exemple. Dans ce contexte, on peut mentionner les nombreux exemples de matériaux conducteurs qui ont été préparés par réaction de bithiophène-2,2 avec FeOCl^{252} et $\text{V}_2\text{O}_5^{253}$. La polymérisation par oxydation du monomère semble être le résultat d'une réduction de la

maille hôte. Des cas similaires ont été observés lors de l'intercalation du pyrrole dans FeOCl ²⁵⁴ et de l'oxyde de polyéthylène²⁵⁶ et l'aniline²⁵⁵ dans V_2O_5 , produisant ainsi des matériaux ayant des conductivités électriques élevées.

La nouvelle vague actuelle dans le domaine de la recherche de l'état solide est la production de matériaux ayant des propriétés physiques, électriques ou magnétiques, importantes et stables²⁵⁶⁻²⁵⁹. Les composés de type hydrotalcite pourrait être un bon candidat pour ce genre de synthèses, puisque un bon nombre de composés inorganiques lamellaires ont montré des résultats intéressants. Giannelis²⁶⁰ et Mehrotra²⁶¹ sont arrivés à intercaler la polyaniline dans des silicates lamellaires de type Mica. Les sites cationiques Cu^{2+} introduits dans la région interlamellaire par échange ionique, ont servi comme centres d'oxydation pour provoquer la polymérisation de l'aniline. La montmorillonite a été le siège d'une telle réaction chimique lors de la polymérisation du pyrrole²⁶². Dans ce cas-ci le Fe(III) et le Cu(II) ont été utilisés comme espèces oxydantes. Electrochimiquement, le produit résultant a montré des applications prometteuses quant à son utilisation dans le domaine de l'électrolyse. La même stratégie a été adoptée par Challier²⁴⁷ qui a utilisé un composé de type hydrotalcite à base de Cu(II)-Al(III) afin de polymériser l'aniline dans l'espace interbrucitaire.

Comme projet de recherches futures, il serait sans doute intéressant d'utiliser la pyroaurite comme matrice lamellaire contenant des sites Fe(III) et d'essayer d'effectuer des réactions de polymérisation oxydative en introduisant des composés hétérocycliques comme le thiophène et le pyrrole. L'oxydation électrochimique de ces produits organiques donne des polymères conducteurs d'électricité avec une conductivité de 10^{-5} à 10 S/cm^{263,264}. Une manière de suivre le processus de polymérisation ou d'oxydation serait d'analyser les produits de réaction par la spectroscopie Mössbauer qui est très sensible à l'état d'oxydation du fer.

On pourrait aussi choisir un système qui contiendrait du Co(II)²⁶⁵ et suivre le processus d'oxydation et par conséquent la polymérisation, par la spectroscopie Ultra violet-Visible, très sensible à l'état d'oxydation du cobalt²⁶⁶.

REFERENCES

- 1) Thomassin, J. H.; Touray, J. C. *Bull. Minéral.* **1982**, *105*, 312.
- 2) Aminoff, G.; Broomé, B. *Kungl. Sven. Vetensk. Handl* **1930**, *9,3(5)*, 23.
- 3) Frondel, C. *Amer. Mineral* **1941**, *26(5)*, 295.
- 4) Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 131.
- 5) Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 555.
- 6) Allmann, R. *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 972.
- 7) Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* **1969**, *37(287)*, 338.
- 8) Milligan, W. O.; Richardson, J. T. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 831.
- 9) Langenbech, W. *Angew. Chem Int. Ed.* **1956**, *68*, 453.
- 10) Ingram, L.; Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* **1967**, *36(280)*, 465.
- 11) Allmann, R.; Jespen, H. P. *Neues. Jahrb. Min. Monatsh* **1969**, 544.
- 12) Brown, G.; Gastuche, M. C. *Clay Miner.* **1967**, *7*, 193.
- 13) Gastuche, M. C.; Brown, G.; Mortland, M. M. *Clay Miner.* **1967**, *7*, 177.
- 14) Lea, S. G.; Kackay, A. L. *Miner. Mag.* **1967**, *36*, xxxiv.
- 15) Sherman, D. M. *Amer. Mineral.* **1991**, *76*, 1769.
- 16) Reichle, W. T. *Chemtech.* **1986**, *January*, 58.
- 17) Pinnavaia, T. J.; Constantino, V. R. L. *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 883.
- 18) Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* **1973**, *39(304)*, 377.
- 19) Allmann, R. *Chimi* **1970**, *24*, 99.

- 20) Terzis, A.; Filippakis, S.; Kuzel, H. J.; Burzlaff, H. *Z. Kristallogr.* **1987**, *181*, 29.
- 21) Miyata, S.; Kumura, T. *Chem. Lett.* **1973**, 843.
- 22) Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *Amer. Mineral.* **1979**, *64*, 836.
- 23) Misra, C.; Perrotta, J. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 145.
- 24) Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 50.
- 25) Trifirò, F.; Vaccari, A.; Del Piero, G. In *Characterization of Porous Solids*; Unger K. K. et al Ed.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1988; pp 571-580.
- 26) Pausch, I.; Lohse, H. -H.; Schurmann, K.; Allmann, R. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34(5)*, 507.
- 27) Thevenot, F.; Szymanski, R.; Chaumette, P. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396.
- 28) El Malki, K.; Guenae, M.; Forano, C.; De Roy, A.; Besse, J. P. *Mater. Sci. Forum.* **1992**, *91-93*, 171.
- 29) Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16(4)*, 265.
- 30) Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
- 31) Drezdson, M. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
- 32) Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369.
- 33) Suzuki, E.; Okamoto, M.; Ono, Y. *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 283.
- 34) Martin, K. J.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 541.
- 35) Schutz, A.; Biloen, P. *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 360.
- 36) Miyata, S.; Okado, A. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25*, 14.
- 37) Ookubo, A.; Ooi, K.; Tani, F.; Hayashi, H. *Langmuir.* **1994**, *10*, 407.
- 38) Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H. *Langmuir.* **1993**, *9*, 1418.
- 39) Idemura, S.; Suzuki, E.; Ono, Y. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37(6)*, 553.

- 40) Calvacanti, F. A. P.; Schutz, A.; Biloen, P. *Prep. Cata* **1987**, 165.
- 41) Sanchezsoto, P. J.; Justo, A.; Perezrodriguez, J. L. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 1276.
- 42) Kathleen A.Carrado, ; Athanasios Kostapapas, *Solid State Ionics* **1988**, 26, 77.
- 43) Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* **1990**, 13, 2393.
- 44) Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L. *J Electroanal. Chem* **1993**, 355, 235.
- 45) Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W. *Inorg. Chem* **1994**, 33, 2592.
- 46) Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3653.
- 47) Wang, J. D.; Tian, Y.; Wang, R. C.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1276.
- 48) Doeuff, M.; Kwon, T.; Pinnavaia, T. J. *Synthet. Metal.* **1989**, 34, 609.
- 49) Twu, J.; Dutta, P. K. *J. Catal.* **1990**, 124, 503.
- 50) Twu, J.; Dutta, P. K. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 398.
- 51) Weber, R. S.; Gallezot, P.; Lefebvre, F.; Suib, S. L. *Micropor. Mater.* **1993**, 1, 223.
- 52) Bookin, A. S.; Cherkashin, V. I.; Drits, V. A. *Clays Clay Miner.* **1993**, 41(5), 631.
- 53) Reichle, W. T. *J. Catal.* **1985**, 94, 547.
- 54) Chibwe, K.; Jones, W. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1989**, 926.
- 55) Carlino, S.; Hudson, M. J. *J Mater. Chem* **1994**, 4, 99.
- 56) King, J.; Jones, W. *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **1992**, 211257-269,
- 57) Takagi, K.; Shichi, T.; Usami, H.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4339.
- 58) Valim, J.; Kariuki, B. M.; King, J.; Jones, W. *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **1992**, 211, 271.
- 59) Tagaya, H.; Sato, S.; Morioka, H.; Kadokawa, J. I.; Karasu, M.; Chiba, K. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1431.
- 60) Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5201.

- 61) Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. *J. Colloid Interf. Sci.* **1988**, *123*, 427.
- 62) Kuwahara, T.; Onitsuka, O.; Tagaya, H.; Kadokawa, J.; Chiba, K. *J. Inclusion. Phenom. Mol. Recogn.* **1994**, *18*, 59.
- 63) Lopez-Salinas, E.; Ono, Y. *Micropor. Mater.* **1993**, *1*, 33.
- 64) Lopez-Salinas, E.; Tomita, N.; Matsui, T.; Suzuki, E.; Ono, Y. *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 397.
- 65) Ross, G. J.; Kodama, H. *Amer. Mineral.* **1967**, *52*, 1036.
- 66) Bish, D. L. *Bull. Minéral.* **1980**, *103*, 170.
- 67) Bish, D. L.; Brindley, G. W. *Amer. Mineral* **1977**, *62*, 458.
- 68) Rey, F.; Fornes, V.; Rojo, J. M. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2233.
- 69) Mackenzie, K. J. D.; Meinhold, R. H.; Sherriff, B. L.; Xu, Z. *J Mater. Chem* **1993**, *3*, 1263.
- 70) Caldararu, H.; Caragheorgheopol, A.; Corma, A.; Rey, F.; Fornes, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 213.
- 71) Li, Z.; Giese, R. F.; Vanoss, C. J. *Langmuir.* **1994**, *10*, 330.
- 72) Malinowski, S. T.; Szczepanska, S.; Stoczynski, J. *J. Catal.* **1967**, *7*, 76.
- 73) Bertoldi, M.; Fubini, B.; Giamello, E.; Busca, G.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1* **1988**, *84(5)*, 1405.
- 74) Riva, A.; Trifirò, F.; Vaccari, A.; Mintchev, L.; Busca, G. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1* **1988**, *84(5)*, 1423.
- 75) Hojlund Nielson, P. E. *Nature* **1977**, *267*, 822.
- 76) Wright, C. J.; Windsor, C. G.; Puxtey, D. C. *J. Catal.* **1982**, *78*, 257.
- 77) MacKenzie, A. L.; Fishel, C. T.; Davis, R. J. *J. Catal.* **1992**, *138*, 547.
- 78) Nakatsuka, T.; Kwasaki, H.; Yamashita, S.; Kohjiya, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52(8)*, 2449.

- 79) Kohijiya, S.; Sato, T.; Nakayama, T.; Yamashita, S. *Makromol. Chem-Rap. Comm.* **1981**, *1*, 231.
- 80) Suzuki, E.; Ono, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1008.
- 81) Corma, A.; Fornés, V.; Martín-Aranda, R. M.; Rey, F. *J. Catal.* **1992**, *134*, 58.
- 82) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Catalysis. Letters* **1994**, *23*, 361.
- 83) Herman, R. G.; Bogdan, C. E.; Kumler, P. L.; Nuszowski, D. M. *Mater. Chem Phys.* **1993**, *35*, 233.
- 84) Gusi, S.; Pizzoli, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Del Piero, G. *Prep. Cata* **1987**, 753.
- 85) Busetto, c.; Del Piero, G.; Manara, G.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *J. Catal.* **1984**, *85*, 260.
- 86) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- 87) Choudary, B. M.; Narender, N.; Bhuma, V. *Synlett.* **1994**, *aug. 8*, 641.
- 88) Perez-Bernal, M. E.; Ruano-Casero, R.; Pinnavaia, T. J. *Catalysis. Letters* **1991**, *11*, 55.
- 89) Kannan, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal B-Environ.* **1994**, *3*, 109.
- 90) Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 624.
- 91) Ehlsissen, K. T.; Delahayevidal, A.; Genin, P.; Figlarz, M.; Willmann, P. *J Mater. Chem* **1993**, *3*, 883.
- 92) Van der voet, G. B.; De Wolff, F. A. *Clin. Toxi.* **1986**, *24(6)*, 545.
- 93) Miyata, S. *Kagak. Gijuts. Mol* **1977**, *15(10)*, 31.
- 94) Gregg S. J.; Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; 2nd ed. Academic Press Inc: New York, 1982.
- 95) Lao,H. *New Microporous Organo-Clay Materials and Organo-Clay Polymeric Composite Membranes*; Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa, **1993**.
- 96) Dunn, P. J.; Leavens, P. B. *Miner. Rec.* **1981**, *Nov-Dec*,

- 97) Taylor, R. M.; Hansen, H. C. B.; Stanger, G.; Benderkoch, C. *Clay Miner.* **1991**, *26*, 297.
- 98) Pastor-Rodriguez, J.; Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* **1971**, *38*, 286.
- 99) Delnavaz, H. and Allmann, R., *Zeitschrift für Kristallographie* **1988**, *183*, 175.
- 100) Mumpton, F. A.; Jaffe, H. W.; Thompson, C. S. *Amer. Mineral* **1965**, *50*, 1893.
- 101) Braithwaite, R. S. W.; Dunn, P. J.; Pritchard, R. G.; Paar, W. H. *Miner. Mag.* **1994**, *58*, 79.
- 102) Kohls, D. W.; Rodda, J. L. *Amer. Mineral* **1967**, *52*, 1261.
- 103) Brindley, G. W.; Bish, D. L. *Nature* **1976**, *263*, 353.
- 104) Hansen, H. C. B. *Clay Miner.* **1989**, *24*, 663.
- 105) Taylor, R. M. *Clay Miner.* **1980**, *15*, 369.
- 106) Taylor, R. M. *Clay Miner.* **1982**, *17*, 369.
- 107) Hashi, K.; Kikkawa, S.; Koizumi, M. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31(2)*, 152.
- 108) Taylor, R. M. *Clays Clay Miner.* **1984**, *19*, 591.
- 109) Hansen, H. C. B.; Taylor, R. M. *Clay Miner.* **1990**, *25*, 161.
- 110) H.C.B.Hansen, ; R.M.Taylor., *Clay Miner.* **1991**, *26*, 507.
- 111) R.M.Taylor, ; R.M.McKenzie, *Clays Clay Miner.* **1980**, *28 No 3*, 179.
- 112) Ulibarri, M. A.; Hernandez, M. J. *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 79.
- 113) Rouxhet, P. G.; Taylor, H. F. W. *Chimi* **1969**, *23*, 480.
- 114) Le Bihan, S.; Guenot, J.; Figlarz, M. *J. Solid State Chem.* **1976**, *17*, 15.
- 115) Lu, T. B.; Gan, X. M.; Tan, M. Y.; Li, C. Z.; Yu, K. B. *Polyhedron* **1993**, *12*, 1641.
- 116) Vanderpol, A.; Mojet, B. L.; Vandeven, E.; Deboer, E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4050.

- 117) Hernandez-Moerno, M. J.; Ulibarri, J. L.; Rendon, J. L.; Serna, C. L. *Phys. Chem Miner.* **1985**, *12*, 34.
- 118) Murad, E.; Taylor, R. M. *Clay Miner.* **1984**, *19*, 77.
- 119) Hansen, H. C. B.; Koch, C. B. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 170.
- 120) Rancourt, D.G.; Ping, J.Y. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res* **1991**, B58, 85.
- 121) Goldanskii, V. I.; Makarov, E. F.; Khrapov, V. V. *J. Exptl. Theoret. Phys.* **1963**, *44*, 752.
- 122) Alemany, L. B.; Grant, D. M.; Alger, T. D.; Pugmire, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6697.
- 123) Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30(3)*, 180.
- 124) Sissoko, I.; Iyagba, E. T.; Sahai, R.; Biloen, P. *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 283.
- 125) Perrotta, A. J.; Tzeng, S. Y.; Imbrogno, W. D.; Rolles, R.; Weather, M. S. *J Mater. Res.* **1992**, *7*, 3306.
- 126) Frenkel, M.; Glasner, A.; Sarig, S. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 507.
- 127) Lileev, I. S.; Sachenko-Sakun, L. K.; Guseva, I. V. *Russ. J. Inorg. Chem* **1968**, *13(2)*, 213.
- 128) Poeppelmeier, K. R.; Chiang, C. K.; KIPP, D. O. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4523.
- 129) Poeppelmeier, K. R.; Kipp, D. O. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 766.
- 130) Dutta, P. K.; Puri, M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 376.
- 131) Twu, J.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7863.
- 132) Cooper, S.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 114.
- 133) Ulibarri, M. A; Cornejo, J.; Hernandez, M. J. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 1168.
- 134) Mascolo, G. *Therm. Acta* **1985**, *92*, 553.
- 135) Rothbauer, R.; Zigan, F.; O'Daniel, H. *Zeitschrift fur Krrystallographie* **1967**, *125*, 317.
- 136) Saalfeld, H.; Wedde, M. *Zeitschrift fur Krrystallographie* **1974**, *139*, 129.

- 137) Thiel, J. P.; Chiang, C. K.; Poeppelmeier, K. R. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 297.
- 138) Serna, C. J.; White, J. L. *Clays Clay Miner.* **1977**, 25, 384.
- 139) van Straten, H. A.; Holtkamp, B. T. W.; De Bruyn, P. L. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1984**, 29(2), 342.
- 140) Ichikawa, K.; Yamamoto, A.; Hossain, A. *Chem. Lett.* **1993**, 2175.
- 141) Chisem, I. C.; Jones, W. *J Mater. Chem* **1994**, 4, 1737.
- 142) Borja, M.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5434.
- 143) Dutta, P. K.; Robins, D. S. *Langmuir.* **1994**, 10, 1851.
- 144) Li, Y. J. J.; Whittingham, M. S. *Solid State Ionics.* **1993**, 63-5391-395,
- 145) Brindley G. W. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*; Mineralogical Society: London, 1984. pp 125-189.
- 146) Poeppelmeier, K. R.; Hwu, S. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3297.
- 147) Zhang, Y. P.; Scott, K. J.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 495.
- 148) Clearfield, A. *Progress in Intercalation. Research 17.* **1994**,
- 149) Whittingham, M. S. In *Intercalation Chemistry*; Whittingham M. S.; Jacobson A. J. Eds.; Academic Press: New-York, 1982; pp 1-18.
- 150) Lagaly, G.; Beneke, K. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 1198.
- 151) Suib, S. L. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 803.
- 152) Lagaly, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15(10), 575.
- 153) Ruiz-Hitzky, E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **1988**, 161, 433.
- 154) Bujoli, B.; Palvadeau, P.; Rouxel, J. *Chem. Mater.* **1990**, 2, 582.
- 155) Cao, G.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1434.
- 156) Lambert J. B.; Shurvell H. F.; Lightner D.; Graham Cooks R. *Introduction to Organic Spectroscopy*; Mac Millan Publishing Company: NewYork, 1987. pp 133-245.

- 157) De Roy, A.; Vernay, A. M.; Besse, J. P.; Thomas, G. *Analu.* **1988**, *16*(7), 409.
- 158) Gillard, R. D.; Ugo, R. *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 549.
- 159) Speakman, J. C.; Mills, H. H. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1164.
- 160) West A. R. *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons. New York, 1991. pp 71-74.
- 161) Stone, W. E. E.; Elshafei, G. M. S.; Sanz, J.; Selim, S. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10127.
- 162) Trillo, J. M.; Alba, M. D.; Alvero, R.; Castro, M. A. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1993**, 1809.
- 163) Mudrakovskii, I. L.; Shmachkova, V. P.; Kotsarenko, N. S.; Mastikhin, V. M. *Kinet Cat* **1991**, *32*, 1085.
- 164) Bradley, S. M.; Kydd, R. A.; Howe, R. F. *J. Colloid Interf. Sci.* **1993**, *159*, 405.
- 165) Kraushaarczarnetzki, B.; Stork, W. H. J.; Dogterom, R. J. *Inorg. Chem* **1993**, *32*, 5029.
- 166) Burwell, D. A.; Valentine, K. G.; Thompson, M. E. *J. Magn. Reson.* **1992**, *97*, 498.
- 167) He, H. Y.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10385.
- 168) Harris, R. K.; Merwin, L. H. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1* **1989**, *85*(6), 1409.
- 169) Prasad, S.; Liu, S. B. *Chem Mater.* **1994**, *6*, 633.
- 170) Clearfield A. *Design of New Materials*; New York, 1987. pp 121-134.
- 171) Alberti, G.; Costantino, U. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- 172) Dines, M. B.; Cooksey, R. E.; Griffith, P. C.; Lane, R. H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1003.
- 173) Calvet, E.; Boivinet, P.; Noel, M.; Thibon, H.; Maillard, R.; Tertian, R. *Bull. Soc. Chim. France* **1953**, 99.
- 174) Papee, D.; Tertian, R.; Biais, R. *Bull. Soc. Chim. France* **1958**, *5*, 1302.
- 175) Harris, M. R.; Sing, K. S. W. *J. Appl. Chem.* **1955**, *5*, 223.

- 176) Lucas, J. W.; Newton, G. W.; Sing, S. W. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13*, 265.
- 177) Violante, A.; Huang, P. M. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 590.
- 178) Singer, A.; Huang, P. M. *Clays Clay Miner.* **1990**, *38(1)*, 47.
- 179) McBride, M. B. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30(6)*, 438.
- 180) Inoue, M.; Tanino, H.; Kondo, Y. *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 151.
- 181) Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R.; Zappelli, P. *Mater. Sci. Forum.* **1992**, *91-93*, 147.
- 182) Alberti, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Vivani, R.; Zappelli, P. *Angew. Chem Int. Ed.* **1993**, *32*, 1357.
- 183) Huan, G.; Jacobson, A. J.; Johnson, J. W.; Corcoran, E. W. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 91.
- 184) Johnson, J. W.; Brody, J. F.; Alexander, R. M.; Pilarski, B.; Katritsky, A. R. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 198.
- 185) Alberti, G.; Constantina, U.; Alluli, S.; Tomassini, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1173.
- 186) Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem* **1988**, *27*, 2781.
- 187) Martin, K.J.; Squattrito, P.J.; Clearfield, A. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 7.
- 188) Cunningham, D.; Hennelly, P.J.D.; Deeney, T. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 95.
- 189) Gannouni, A.; Baguenne, M.; Bellagi, A. *Ann. Chim-Sci. Mat.* **1994**, *19*, 27.
- 190) Bujoli, B.; Pena, O.; Palvadeau, P.; Lebideau, J.; Payen, C.; Rouxel, J. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 583.
- 191) Bujoli, B.; Courilleau, a.; Palvadeau, P.; Rouxel, J. *Eur. J Solid. State. Inorg. Chem* **1992**, *29*, 171.
- 192) Menéndez, A.; Bárcena, M.; Jaimez, E.; García, J. R.; Rodríguez, J. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1078.
- 193) Cao, G.; Lynch, V. M.; Yacullo, L. N. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1000.

- 194) Wang, J. D.; Clearfield, A.; Peng, G. Z. *Mater. Chem Phys.* **1993**, *35*, 208.
- 195) Wang, R. C.; Zhang, Y.; Hu, H.; Frausto, R. R.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 864.
- 196) Maeda, K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. *Angew. Chem Int. Ed.* **1994**, *33*, 2335.
- 197) Kapteijn, F.; Singoredjo, L.; Driel van, M.; Andreini, A.; Moulijn, J.; Ramis, G.; Busca, G. *J. Catal.* **1994**, *150*, 105.
- 198) Clayden, N. J. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1987**, 1877.
- 199) Aranda, P.; Casal, B.; Fripiat, J. J.; Ruizhitzky, E. *Langmuir.* **1994**, *10*, 1207.
- 200) Williamson, C. J.; Obrien, P. *J Mater. Chem* **1994**, *4*, 565.
- 201) Huan, G.; Jacobson, A. J.; Johnson, J. W.; Corcoran, E. W. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 91.
- 202) Bradley, S. M.; Hanna, J. V. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1993**, 1249.
- 203) Derewinski, M.; Peltre, M. J.; Briend, M.; Barthomeuf, D.; Man, P. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1823.
- 204) Deng, F.; Du, Y. R.; Ye, C. H.; Kong, Y. H. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, *2*, 317.
- 205) Vermeulen, L. A.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 77.
- 206) Elmalki, K.; Deroy, A.; Besse, J. P. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 667.
- 207) Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 2769.
- 208) Fuda, K.; Kudo, N.; Kawai, S.; Matsunaga, T. *Chem. Lett.* **1993**, 777.
- 209) Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W. *J Mater. Chem* **1992**, *2*, 1069.
- 210) El Malki, K.; De Roy, A.; Besse, J. P. *Eur. J Solid. State. Inorg. Chem* **1989**, *26*, 339.
- 211) Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.; Kodama, M.; Seki, S. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1985**, *103(1)*, 56.

- 212) Wang, W.; Li, L.; Xi, S. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1993**, *155*, 369.
- 213) Smith, E. I.; Porter, M. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8031.
- 214) Tao, Y, T. *J. Am.Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4350.
- 215) Snyder, R. G.; Strauss, H. L. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145.
- 216) Dutta, P. K.; Robins, D. S. *Langmuir.* **1994**, *10*, 4681.
- 217) Jakupca, M.; Dutta, P. K. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 989.
- 218) Bellamy L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; John Wiley & Sons, Inc.,: New York, 1975.
- 219) Mantsch, H. H. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Theophanides T. Ed.; D. Reidel Publishing Company: Holland, 1984; pp 125-135.
- 220) D'Esposito, L.; Koenig, J. L. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; John R.Ferraro. ; Louis J.Basile. Eds.; Academic Press: New York, 1978; pp 62-97.
- 221) Levin, I. W. In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy (Volume 11)*; R.J.H.Clark & R.E.Hester Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1984; pp 1-48.
- 222) Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1017.
- 223) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phy. Chem.* **1982**, *86*, 5145.
- 224) Walczak, M . M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2370.
- 225) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317.
- 226) Akporiaye, D.; Stöcker, M. *zeolites* **1992**, *12*, 351.
- 227) Vidal, A.; Donnet, J. -B. *Bull. Soc. Chim. France* **1985**, 1088.
- 228) Theng, B. K. G. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30(1)*, 1.
- 229) Page, M.; Lecourtier, J.; Noik, C.; Foissy, A. *J Colloid Interface. Sci.* **1993**, *161*, 450.
- 230) Parfitt, R. L.; Greenland, D. J. *Clay Miner.* **1970**, *8*, 305.

- 231) Parfitt, R. L.; Greenland, D. J. *Clay Miner.* **1970**, *8*, 317.
- 232) Ruiz-Hitzky, E. *Advan. Mater.* **1993**, *5*, 334.
- 233) Costantino, U.; Marmottini, F. *Mater. Chem Phys.* **1993**, *35*, 193.
- 234) Wu, J. H.; Lerner, M. M. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 835.
- 235) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1395.
- 236) Liu, Y. J.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 992.
- 237) Lemmon, J. P.; Lerner, M. M. *Chem Mater.* **1994**, *6*, 207.
- 238) Kanatzidis, M. G.; Bissessur, R.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 595.
- 239) Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1719.
- 240) Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 573.
- 241) Sugahara, Y.; Satokawa, S.; Kuroda, K.; Kato, C. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 343.
- 242) Iwai, M.; Shoji, H.; Shimazu, S.; Uematsu, T. *Chem. Lett.* **1993**, 403.
- 243) Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chem Mater.* **1993**, *5*, 1064.
- 244) Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694.
- 245) Fan, D.; White, R. E.; Gruberger, N. *J Appl. Electrochem.* **1992**, *22*, 770.
- 246) Matsukata, M.; Nishiyama, N.; Ueyama, K. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1994**, 339.
- 247) Challier, T.; Slade, R. C. T. *J Mater. Chem* **1994**, *4*, 367.
- 248) Messersmith, P. B.; Stupp, S.I. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 454.
- 249) Tanaka, M.; Park, I. Y.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3442.
- 250) Morgan, K. R.; Collier, S.; Burns, G.; Ooi, K. *J Chem Soc Chem Commun.* **1994**, 1719.

- 251) Stewart, F. F.; Stebbins, J. F.; Peterson, E. S.; Farnan, I.; Dunham, S. O.; Adams, E.; Jennings, P. W. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 363.
- 252) Kanatzidis, M. G.; Wu, C. -G.; Marcy, H. O.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Benz, M.; LeGoff, E. In *Supramolecular Architecture Synthetic Control in Thin Films and Solids*; Thomas Bein Ed.; American Chemical Society: Washington, 1992; pp 195-219.