HAL
open science

Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses

Erwan Géraud

To cite this version:

Erwan Géraud. Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : . tel-00716798

HAL Id: tel-00716798

https://theses.hal.science/tel-00716798

Submitted on 11 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre: DU 1717

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°178

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SPÉCIALITÉ : CHIMIE, SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

Erwan GÉRAUD

Diplômé d'Études Approfondies

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE MATRICES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES MACROPOREUSES

Soutenue publiquement le 13 décembre 2006, devant la commission d'examen :

Président :	M.	J.	PATARIN	
Examinateurs :	M.	R.	BACKOV	Rapporteur
	M.	L.	BONNEVIOT	Rapporteur
	M.	C.	FORANO	
	M.	F.	LEROUX	
	Mme	V.	PRÉVOT	

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II), sous la direction de Monsieur R. Mahiou. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et ma sympathie à Madame Vanessa Prévot, Chargée de Recherche à l'Université Blaise Pascal, pour sa dsponibilité et pour m'avoir encadré, motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.

Je tiens également à remercier Monsieur C. Forano, Professeur à l'Université Blaise Pascal, pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées.

Mes remerciement vont également à Monsieur Fabrice Leroux, Charge de Recherche, pour sa disponibilité, son aide, et ses conseils avisés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury,

Monsieur J. Patarin, Professeur à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse Colmar, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur L. Bonneviot, Professeur à l'École Normale Supérieure de Lyon, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Monsieur R. Backov, Maître de Conférence au Centre de Recherche Paul Pascal, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont toujours soutenu et aidé pendant toutes ces années et en particulier :

Madame Christine Taviot Guého, Maître de Conférence à l'Université Blaise Pascal, pour son aide précieuse dans l'analyse des données de diffraction des rayons X.

Monsieur Joël Cellier, Technicien au CNRS, pour son aide, son efficacité, et sa disponibilité pour la mise au point et la réalisation des expérience de diffraction X sur poudre.

Je tiens également à citer les étudiants et personnels du laboratoire qui ont tenu une grande place pendant mes trois années de thèse : Stéphanie, Laetitia, Yongjun, Christelle et Eric, Grand et Petit Rachid, Audrey, Céline, Farida, Nathalie, Rodolphe, Adrian, Matilte, Raphael, Mustapha, Abdallah, Pierre, ainsi que les permanents avec lesquels j'ai pu partager de bons moments.

Merci à ceux qui m'ont sontenu et encouragé et permis d'y arriver : Audrey, mon frère, ma soeur, et tous mes amis.
Je remercie spécialement mes parents, à qui je dédie ce travail, pour leur confiance et leur soutient, qui m'ont permis d'arriver jusque là.

Sommaire

I Étude bibliographique **1**

1 Généralités sur les matériaux poreux **3**

1.1 Les matériaux macroporeux 6

1.2 Les matériaux micro- et mésoporeux 18

1.3 Obtention d'une porosité hiérarchisée 23

1.4 Conclusion 25

2 Les Hydroxydes Doubles Lamellaires **27**

2.1 Généralités sur la bidimensionnalité 27

2.2 Description des hydroxydes doubles lamellaires 30

II Obtention et caractérisation d'opales inverses d'hydroxydes doubles lamellaires **46**

1 Obtention de l'empreinte sacrificielle **49**

1.1 Les billes utilisées 49

1.2 Obtention du cristal 56

1.3 Propriétés de l'opale 66

2 Obtention d'hydrotalcite macroporeux **69**

2.1 Généralités 69

2.2 Formation de la matrice 70

2.3 Élimination de l'empreinte 78

2.4 Suivi du procédé par RMN ^{27}Al 95

2.5 Propriétés de surface et porosité 96

2.6 Conclusions 98

III Propriétés des opales inverses d'hydrotalcite **99**

1 Variation du rapport Mg/Al **100**
1.1 Les analyses chimiques 100
1.2 Spectroscopie infrarouge 101
1.3 Diffraction des rayons X 102
1.4 Microscopie électronique à balayage 108

2 Propriétés d'intercalation **109**
2.1 Diffraction des rayons X 110
2.2 Spectroscopie infrarouge 112
2.3 Microscopie électronique 113
2.4 Conclusions 114

3 Comportement avec la pression, le solvant **115**

4 Comportement thermique **119**
4.1 Analyse thermogravimétrique et effet de la calcination 119
4.2 Morphologie 122
4.3 Propriétés de surface et porosité 122

IV Extension à d'autres compositions **124**
1.1 Préparation 125
1.2 Diffraction des rayons X 126
1.3 Spectroscopie infrarouge 129
1.4 Microscopie électronique 131

V Applications des matrices HDL macroporeuses **141**

1 Applications en environnement **143**
1.1 Piégeage du colorant Orange II 144
1.2 Application en photocatalyse 153

2 Obtention de carbones à porosité hiérarchisée **162**
2.1 Obtention de phases hybrides Mg_2Al–VBS 163
2.2 Carbonisation-déminéralisation : Obtention de répliques carbonées 168

Introduction

Depuis les années 1990, des efforts importants ont été réalisés pour fabriquer de manière contrôlée des matériaux structurés à l'échelle submicronique. L'intérêt d'une telle structuration réside dans le fait que certaines propriétés (optiques, électriques, mécaniques, chimiques...) peuvent être modifiées voire exaltées par rapport à celles d'un matériau massif, ceci grâce à l'importante surface interne générée dans la matrice d'une part, parune levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du composé par effet quantique de taille d'autre part. En particulier, cette structuration a ouvert de nouvelles possibilités dans des domaines d'application tels que la catalyse ou l'adsorption. Avec le développement d'un grand nombre de techniques de synthèse par chimie douce, il est maintenant possible de modeler des structures tridimensionnelles « ouvertes », à plusieurs échelles de taille, de l'angström au micron [1], et des pores réguliers peuvent être créés au cours de la synthèse en utilisant des agents structurants, des empreintes, des systèmes thermodynamiques métastables, ou des procédés de séparation de phase.

Des petites molécules organiques sont généralement employées pour contrôler la structure poreuse de matériaux cristallins microporeux, tels que les zéolithes. La recherche de diamètre de pores plus grands pour accueillir des espèces invitées plus volumineuses a permis le développement de la famille des matériaux mésoporeux, présentant des pores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm (MCM41, SBA). L'ordre structural et le contrôle du diamètre des pores dans ces matrices sont possibles par l'utilisation d'un réseau micellaire de tensioactifs comme agent structurant dans le processus d'assemblage entre les espèces organiques et inorganiques. À la convergence de ces méthodes chimiques, qui permettent un contrôle à l'échelle du nanomètre, et des méthodes propres à la physico-chimie des fluides complexes, qui touchent à l'aspect macroscopique des matériaux, se trouvent les matériaux macroporeux. Les structures macroporeuses ($\phi_{\text{pores}} > 50$ nm) sont créées par des méthodes reposant sur l'utilisation d'empreintes solides, gazeuses, ou liquides variées, dont les plus connues sont les émulsions (huile/formamide [2]), les gels, et l'association tridimensionnelle de billes présentant une monodispersité de taille [3–5].

Les matériaux de ce type décrits dans la littérature, sont essentiellement des métaux

ou des oxydes formant un réseau tridimensionnel. Peu de résultats concernant la structuration de matrices bidimensionnelles ont été relatés, d'où l'intérêt de l'étude réalisée visant à l'obtention de matrices hydroxydes doubles lamellaires (HDL) macroporeuses.

L'élaboration de telles structures HDL est envisagée grâce à l'utilisation d'un arrangement ordonné de sphères comme moule : la méthode dite des « opales inverses ». En termes simples, un arrangement ordonné de sphères sert d'empreinte à la solidification du matériau ; il est ensuite éliminé pour libérer l'espace et aboutir à une structure poreuse.

La première partie s'attachera donc à décrire de manière non exhaustive les principales méthodes permettant de générer de la porosité et les familles de matériaux poreux obtenus. Les phases HDL et leurs propriétés seront également détaillées dans cette partie.

Après ces descriptions, la deuxième partie montrera comment il a été possible de synthétiser des billes monodisperses de polystyrène, de les ordonner en cristal tridimensionnel, et de s'en servir comme empreinte sacrificielle pour l'obtention d'architectures macroporeuses de phases HDL.

La troisième partie traitera plus particulièrement des propriétés physico-chimiques de ces matériaux, alors que l'extension de la méthode à des phases HDL de compositions plus spécifiques sera l'objet de la quatrième partie. Enfin, dans une dernière partie, le bénéfice de la macroporosité créée sera étudié pour des applications environnementales ainsi que pour la préparation de répliques carbonées à porosité hiérarchisée trimodale.

Première partie

Étude bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux poreux

Le mot *poreux* est dérivé de pore, du latin *porus*, et du grec *poros*, qui signifie passage. La *porosité* est définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes sans dimension).

Les matériaux poreux sont présents partout dans la nature, à l'exemple du bois, du liège, des éponges, des os... La création de la porosité naturelle est complexe, mais les processus de sa formation suivent tous la règle de la consommation du minimum de matière pour une stabilité optimale de la structure globale.

Une grande variété de matériaux poreux organiques synthétiques nous entourent tels que les mousses polymères, utilisées pour la fabrication de nombreux produits, dans des domaines allant de l'emballage au secteur automobile, ou encore l'isolation. Les techniques développées permettent maintenant d'obtenir des matrices poreuses non seulement de matériaux organiques mais aussi de métaux, d'oxydes métalliques, de céramiques et de verres. Ce sont ces matériaux poreux inorganiques qui nous ont plus particulièrement intéressé et qui seront principalement détaillés par la suite.

Dans le domaine des matériaux inorganiques, une recherche importante et active est actuellement menée sur l'obtention et l'étude de matériaux poreux [6–8]. En effet, beaucoup des propriétés physiques comme la densité, la conductivité thermique ou la résistance, dépendent de la porosité et de la structure poreuse du solide. De plus, la porosité influence la réactivité chimique et les interactions physiques des solides avec les gaz et les liquides. Un contrôle de la porosité est donc de grande importance pour les applications industrielles [9, 10] dans le domaine des membranes [11, 12], des catalyseurs [13, 14], des adsorbants [15], des matériaux de structure, des céramiques [16], des isolants thermiques [17], acoustiques, ou électriques.

Dans ce chapitre sera effectuée une revue non exhaustive des matériaux poreux inorganiques, en les distinguant selon les différents types de porosité, en taille et en arrangement ordonné ou non de pores, les compositions chimiques, et les différentes techniques d'obtention et de contrôle de la porosité.

Intéressons-nous d'abord aux pores. Ils sont présents sous différents types, et ils sont généralement classés suivant leur accessibilité à un fluide extérieur. Les pores isolés les uns des autres sont appelés pores fermés, ou clos. Ils ne participent pas aux réactions chimiques mais modifient les propriétés macroscopiques. Au contraire, les pores accessibles à la surface sont dénommés pores ouverts. En ce qui concerne les matériaux poreux, ils sont définis par quelques termes spécifiques rassemblés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 – Termes spécifiques aux matériaux poreux

Densité vraie	Densité du matériau en excluant les pores et les espaces intergranulaires
Densité apparente	Densité du matériau, prenant en compte les pores fermés
Densité	Densité du matériau : solide + pores
Volume poreux (Vp)	Volume des pores
Taille des pores	Diamètre des pores
Porosité	Rapport du volume total poreux sur le volume apparent
Surface spécifique	Surface accessible du solide en surface par unité de masse

Pour mesurer chacun de ces termes il existe une technique et une sonde particulière, par exemple les méthodes d'adsorption de gaz dans les cavités détectent les pores ouverts, alors que les méthodes de spectroscopie et les techniques de diffraction ou de diffusion de rayonnement ont accès, quant à elles, aux pores fermés. Bien que généralement les pores soient très irréguliers et polydisperses, trois types de pore sont définis par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [18] :

- Les micropores ayant des diamètres inférieures à 2 nm
- Les mésopores ayant des diamètres compris entre 2 nm et 50 nm
- Les macropores ayant des diamètres supérieurs à 50 nm

Cette nomenclature est associée aux phénomènes de transport dans les différents types de pores (Cf. Figure I.1).

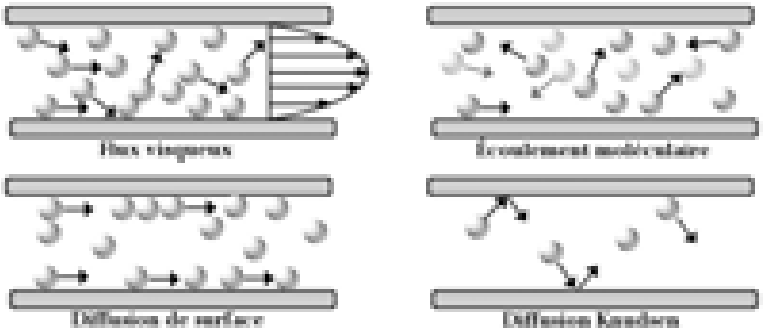


Figure I.1 – Représentation de certains mécanismes de transport dans les pores

Les macropores sont plus larges que le libre parcours moyen d'un fluide gazeux typique. Le phénomène de transport dominant est alors l'écoulement moléculaire, si un gradient existe, il s'agit d'un phénomène de flux visqueux (Loi de Darcy). Les solides macroporeux ont généralement des perméabilités élevées.

Dans les solides mésoporeux, les pores sont du même ordre de grandeur ou plus petits que le libre parcours moyen, et la diffusion Knudsen devient importante. Il peut y avoir de la diffusion de surface des molécules le long de la paroi des pores. Dans ce cas, on parle d'écoulement de fluide visqueux de type Poiseuille, ce processus est sensible aux caractéristiques d'adsorption du couple molécule/solide.

Les micropores ont des tailles de l'ordre de grandeur des molécules. Dans ce régime la sélectivité est grande et dépend de la taille des molécules et de leurs interactions avec le solide. Le transport s'effectue par diffusion selon la loi de Fick.

Après cette introduction à la porosité, la suite de ce chapitre va illustrer de manière non exhaustive différents moyens d'obtention de porosité et les matériaux les plus connus qui y sont associés (Cf. Figure I.2).

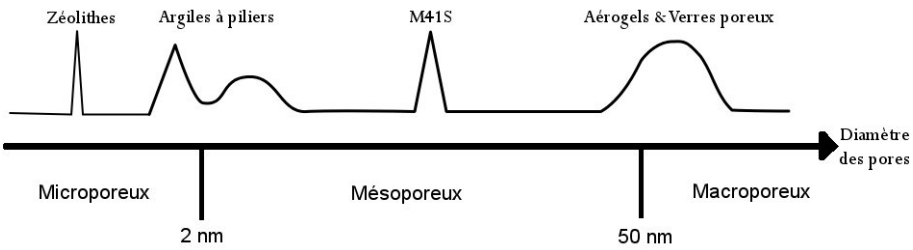


Figure I.2 – Représentation schématique des distributions en taille de pores de certains matériaux poreux

1.1 Les matériaux macroporeux

De nombreuses techniques ont été mises au point pour l'obtention de ce type de porosité. Parmi ces méthodes, certaines se servent d'interphases, à l'exemple des mousses, et d'autres utilisent une empreinte qui après élimination permet la libération de la porosité.

1.1.1 Les mousses

Les mousses sont définies comme étant la dispersion d'un gaz dans un liquide. Ce sont des systèmes thermodynamiquement métastables qui peuvent être déstabilisés par la gravité, le mûrissement d'Oswald ou la coalescence. Lors d'une dispersion de gaz dans un solide, les termes solide cellulaire ou mousse solide sont employés. Comme les mousses polymères, les mousses de matériaux inorganiques se présentent sous la forme d'une charpente solide parsemée de macropores interconnectés ou non (Cf. Figure I.3).

Figure I.3 – Vue microscopique d'une mousse métallique selon [19]

Elles possèdent donc des propriétés intéressantes d'absorption d'énergie, de perméabilité à l'air et à l'eau, d'acoustique, et arborent notamment des faibles conductivités thermique et électrique [9, 20–22]. Des techniques variées sont utilisées pour parvenir à obtenir des mousses, en particulier de métaux [23,24]. Une première technique d'élaboration, schématisée en figure I.4, utilise comme agent moussant un hydrure métallique, qui ajouté au métal fondu (A) se décompose en gaz (H_2) avec la température (B). Après refroidissement le solide obtenu contient alors des bulles encapsulées dans la matrice (C) [25].

Dans le cas d'un mélange d'aluminium fondu et de calcium métallique à 680 °C, il se forme des oxydes (CaO, $CaAl_2O_4$). Un agent moussant (TiH_2) est introduit (∼1,6 wt%) pour former des bulles de dihydrogène qui sont stabilisées en augmentant la viscosité du métal par addition de particules céramiques (ex : SiC). Après refroidissement sous le point de fusion de l'alliage, la mousse liquide est convertie en aluminium. Les mousses Alporas™ [19] produites par cette méthode sont relativement homogènes et présentent une porosité élevée (jusqu'à 90 %) et des pores fermés qui peuvent aller de 1 à 10 mm selon le débit de gaz.

Des mousses métalliques (Al, Sn, Zn, Pb, Au) sont également préparées à partir de poudres métalliques. Une fois compacté, le mélange poudre/hydrure (<1 %) est porté dans

une zone de température où le métal fond et simultanément l'hydrure se gazéifie (750 °C pour Al). L'augmentation du volume donne naissance à une mousse qui se solidifie au cours du refroidissement. Le diamètre des pores et la porosité varient avec le temps et les vitesses de calcination, ansi que la quantité d'agent moussant [24, 26].

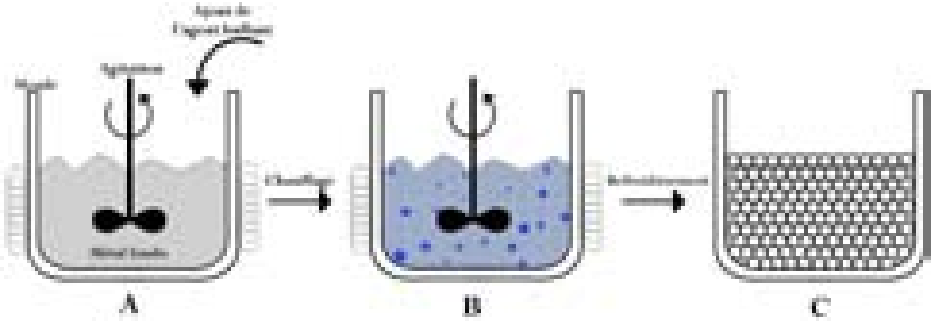


Figure I.4 – Illustration schématique de l'obtention d'une mousse métallique à l'aide d'un agent moussant (battage ou foisonnement)

Récemment, Livage et coll. [27] ont également montré la possibilité d'élaborer des mousses de V_2O_5 dans des conditions de « chimie douce »par effervescence. La synthèse met en jeu une réaction de dissolution du dioxyde de vanadium dans le péroxyde d'hydrogène, en présence de tensioactif. La production d'oxygène forme des bulles qui sont emprisonnées dans un mélange visqueux hexadecylamine (HDA)–gel de V_2O_5 et donne naissance à la structure poreuse finale. Cette technique a également été employée pour la préparation de mousses de TiO_2 [28]. Ces solides cellulaires possèdent des pores polydisperses de quelques microns de diamètre.

Pour des applications médicales en tant que substitut osseux, l'obtention de matrices à porosité contrôlée est particulièrement recherchée. Aussi, des mousses d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ sont synthétisées par battage en mélangeant sous agitation une poudre d'hydroxyapatite avec les précurseurs d'une résine organique et un agent moussant [29]. Typiquement, Sepulveda et coll. [30] mélangent sous forte agitation (900 rpm) de la poudre d'hydroxyapatite avec de l'acide polyacrylique et le monomère acrylate, en présence de l'agent moussant Tergitol™ (un polyéthylène glycol triméthylnonyléther). Suite à l'élimination de la matière organique par calcination à 300 °C et un frittage à 1250 °C, la mousse d'hydroxyapatite affiche une porosité qui va jusqu'à 80 % pour des pores de ∼20–200 μm de diamètre, variant avec la viscosité du mélange.

Parallèlement, le gaz constituant les bulles peut être injecté directement dans le mélange liquide. Un exemple est donné par les mousses de calcite, préparées par bullage, par injection de gaz (air) dans une solution de $CaCl_2$ et de tensioactif (sodium-2-éthylhexyl-

sulfosuccinate). L'addition de carbonate de sodium permet la précipitation des sphères de calcite [31]. De manière similaire, des mousses de V_2O_5 sont préparées en faisant buller de l'air saturé en perfluorohexane dans un gel préformé en présence de Tergitol™ [32]. Des mousses d'aluminium sont également formées par cette même technique, consistant à l'injecter de l'air dans un mélange aluminium fondu–particules céramiques. Ces mousses ont des porosité de 80-98 % et des pores de 3-25 mm [33].

Ces exemples montrent que les mousses ainsi synthétisées présentent généralement des grands pores relativement polydisperses de quelques microns de diamètre.

1.1.2 Utilisation d'émulsions

Une émulsion est un mélange de deux substances liquides non miscibles, comme l'eau et l'huile. L'un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttelettes, d'eau dans l'huile (émulsion inverse)ou d'huile dans l'eau (émulsion directe).

Ce sont des systèmes thermodynamiques métastables, obtenus par action mécanique, en utilisant des tensioactifs (CTAB, SDS) comme agents stabilisants de l'interface eau/huile et éventuellement structurants. Une stratégie envisagée pour l'obtention de matériaux macroporeux est de les utiliser comme empreinte macroscopique.

Dans cette approche, les émulsions sont proches des mousses. En effet, dans le cas des mousses ce sont les bulles de gaz qui servent d'empreinte ; pour les émulsions ce sont les gouttes de liquide qui vont jouer ce rôle. La technique consiste donc à former autour de ces gouttes le matériau solide, généralement par procédé sol–gel ou par précipitation (Cf. Figure I.5). Les émulsions ont ainsi servi d'empreintes macroscopiques pour la synthèse de matériaux poreux variés comme la silice, le dioxyde de titane, l'alumine, l'or, le nickel... [2].

Les gouttelettes produites sont généralement polydisperses et une procédure de fractionnement [34] est utilisée pour arriver à des émulsions ayant seulement quelques pourcents de polydispersité. Lorsque leur concentration augmente, les gouttelettes peuvent s'assembler pour former des structures ordonnées. Imhof [2] décrit pour la première fois l'obtention de matériaux macroporeux uniformes à partir d'émulsions aqueuses d'iso-octane stabilisées par le dodécylsulfate de sodium. L'émulsion est ajoutée à un sol de tétraméthylortosilicate (TMOS) sous agitation ; la phase inorganique (gel de silice), souvent hydrophile, se forme dans la phase polaire de l'émulsion en présence d'ammoniaque. Le solide poreux est finalement obtenu après calcination des résidus organiques de la réaction sol–gel [2, 35]. Les alkoxydes métalliques s'hydrolysant rapidement dans l'eau, cette méthode a été étendue à d'autres oxydes en utilisant un autre solvant très polaire, le formamide.

Des solides macroporeux de zircone, et dioxyde de titane (Figure I.6) sont ainsi synthétisés par cette méthode. Malgré un retrait important lors du séchage, de l'ordre de 50 %, la

structure poreuse des gels fabriqués est préservée. Les produits obtenus par cette technique possèdent des macropores ordonnées dont la taille peut aller de 50 nm à 10 μm.

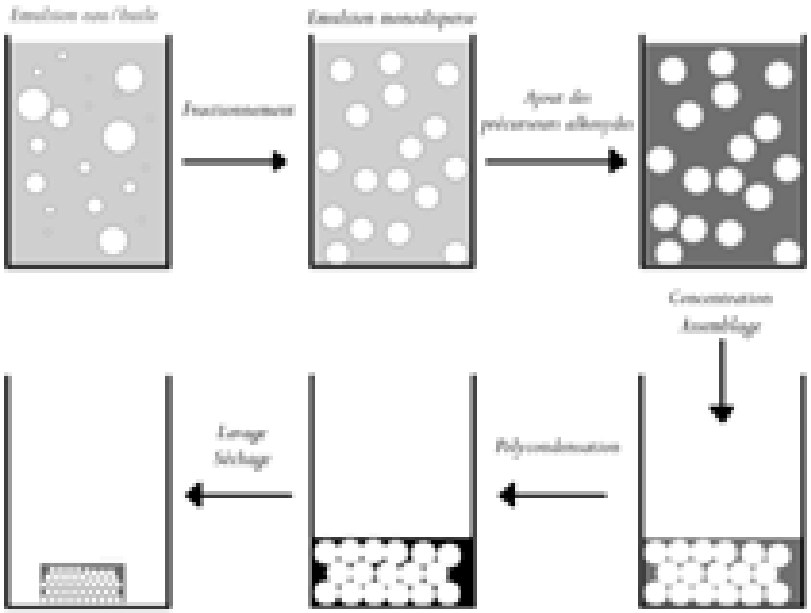


Figure I.5 – Représentation schématique du procédé d'élaboration de matériaux macroporeux utilisant des émulsions

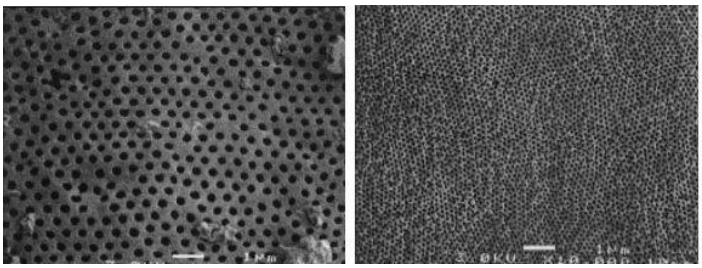


Figure I.6 – Clichés MEB d'oxyde de titane poreux ayant des pores de 440 nm (à gauche) et 150 nm de diamètre (à droite) selon [2]

1.1.3 Utilisation d'empreintes solides

L'idée de remplacer les gouttelettes d'émulsions monodisperses par des empreintes solides de taille uniforme est rapidement apparue pour obtenir des solides macroporeux. Cela s'est effectué en vue d'applications différentes et pour s'affranchir des problèmes de stabilité de l'empreinte, la mise en œuvre étant plus aisée.

a) Les billes isolées

Durant les dix dernières années, des travaux conséquents ont été menés pour élaborer des matériaux colloïdaux type « core–shell » (noyau–coque) avec des propriétés structurales, optiques et de surface modifiables du fait que le noyau et la coquille sont constitués de matériaux différents (Cf. Figure I.7). Le contrôle des propriétés de surface des particules est accompli en les enrobant ou en les encapsulant dans une coque d'un matériau donné. L'enrobage des particules est effectué pour de nombreuses raisons. Par exemple, la coque peut modifier la charge, la fonctionnalité et la réactivité de la surface, et peut augmenter la stabilité ou la dispersibilité du noyau colloïdal.

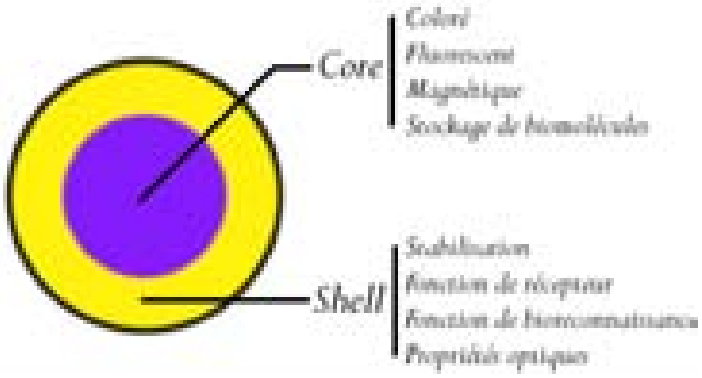


Figure I.7 – Illustration d'une particule « Core–Shell »et fonctions éventuelles de la coque et du noyau

Cette approche est particulièrement intéressante afin d'élaborer, à partir de nanocomposites « core–shell », des sphères creuses de taille micrométrique, l'obtention de tels objets n'étant pas aisée par les méthodes classiques (spray-drying...). Dans ce procédé, un revêtement est déposé sur le noyau pour contrôler la précipitation en surface de précurseurs inorganiques moléculaires, et le cœur est ensuite éliminé soit par chauffage, soit par dissolution dans un solvant.

Caruso et son groupe ont largement développé ce procédé en s'inspirant des travaux de Möhwald et coll. sur la formation de capsules creuses de polyélectrolytes. Ces dernières sont obtenues à partir de billes de polystyrène [36–40] et de l'accumulation de couches successives de polyélectrolytes de charges opposées (PAH[1], PSS[2], et PDADMAC[3]).

Dans leur approche, Caruso et coll. remplacent l'une des couches de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules, ainsi ils alternent des couches successives de nanoparticules et de polymère, de charges opposées, à la surface de billes de polystyrène. Ce noyau en polysty-

[1]poly(allyl amine hydrochlorure)
[2]poly(styrène sulfonate)
[3]poly(diallyldimethyl ammonium chlorure)

rène est finalement éliminé par calcination ou dissolution dans un solvant (tétrahydrofurane, diméthylsulfoxide) conduisant à l'obtention de microsphères de matériaux dont le diamètre, l'épaisseur, et la composition peuvent être contrôlés (Cf. Figure I.8) [41–47]. Parallèlement, des sphères creuses d'oxyde de titane [48], de fer ou de cuivre [49] ont également été préparées sur des billes de polystyrène par H. Shiho et coll. à partir de tétrabutoxy-titanate, chlorure de fer, et nitrate de cuivre, respectivement [50].

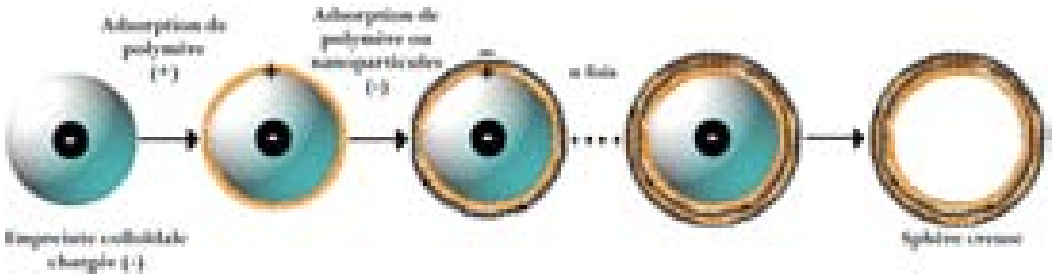


Figure I.8 – Illustration de l'obtention de sphères creuses à partir de particules « core–shell »

Dans une variante de cette technique, au lieu d'employer des nanoparticules comme source de SiO_2, Tissot et coll. [51] fonctionnalisent la surface de billes de polystyrène (PS) par des groupes silanols qui sont ensuite convertis en une couche de silice de ∼20 nm selon une méthode dérivée de Stöber et coll. [52].

b) Les assemblages ordonnés de billes

À l'image de la méthode utilisant les émulsions développée par Imhof et coll. [2], des matériaux macroporeux sont également élaborés à partir de billes monodisperses non plus isolées mais sous la forme d'un empilement ordonné utilisé comme empreinte sacrificielle. Le procédé est dénommé « méthode des opales inverses » en référence aux opales naturelles constituées d'un empilement ordonné de sphères de silice.

L'opale naturelle est un colloïde de silicate hydraté ($SiO_2 + H_2O$) amorphe contenant de 1 % à 21 % d'eau. Elle est produite par la solidification de certains minéraux siliceux des roches (elle se dépose notamment aux bords des sources chaudes). Si elle constitue parfois le squelette silicique de certains animaux préhistoriques, ainsi que les enveloppes de certaines algues, elle se présente ordinairement en masses arrondies. Translucide ou opaque, incolore par elle-même, l'opale prend diverses colorations accidentelles, dues à la présence d'agents oxydants, son attractivité réside toutefois essentiellement dans l'aspect irisé due à la décomposition des rayons lumineux réfléchis sur les microsphères ordonnées. En effet, les opales présentent une structure composée de sphères de silice de même taille agencées en un réseau tridimensionnel ordonné, de type cubique faces centrées. Les billes ordonnées forment des

plans réguliers qui diffractent la lumière visible. Le phénomène est similaire à la diffraction de Bragg des rayons X par les cristaux selon la loi : $\lambda = 2d_{hk\ell}\sin\theta$ lorsque la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance entre les plans, 10^{-10} m pour la diffraction des rayons X, et plusieurs centaines de nanomètres pour la diffraction optique. Les opales de petites sphères tendent à apparaître bleu-violet (qui ont les plus courtes longueurs d'onde) alors que des plus grandes sphères apparaissent rouge (plus grandes longueurs d'onde).

L'observation de ces matériaux présentant la répétition régulière d'un motif, a inspiré les chercheurs qui ont essayé d'imiter et de tirer partie de cette propriété pour la synthèse de matériaux [53].

L'obtention d'opales synthétiques a d'abord été étudiée par les physiciens pour des applications comme cristaux photoniques [54–58], puis en tant que système modèle de phénomènes physiques (cristallisation, transition de phase, fusion, mécanismes de fracture). Les méthodes d'infiltration des interstices dans ces cristaux colloïdaux ont été développées pour faire varier le contraste diélectrique entre les composants [59] pour les applications photoniques et pour étudier les propriétés de confinement quantique de nanoparticules de semi-conducteurs [60, 61]. À ces développements, ce sont ajoutées des recherches dans le « design » de matériaux poreux pour la catalyse, la séparation... Les cristaux sont alors utilisés comme empreinte afin de générer la porosité [62].

Dans la pratique, les synthèses de matériaux macroporeux par la méthode des opales inverses ne sont pas réalisées à partir d'opales naturelles mais synthétiques. Ces opales synthétiques sont obtenues par sédimentation de solutions colloïdales de sphères monodisperses de silice ou de polymères tels que le polystyrène ou le PMMA[4]. L'empilement des sphères est communément appelé cristal colloïdal ou opale. Alors que les billes de silice qui forment les opales naturelles ont des diamètres compris entre 150 nm et 300 nm, le diamètre des particules colloïdales de silice ou de polymère généralement employées pour la synthèse de matériaux peut aller de 50 nm à plusieurs microns.

Trois étapes, schématisées sur la figure I.9, sont communes à la méthode des opales inverses.

Premièrement, le cristal colloïdal est formé par empilement de billes uniformes en trois dimensions ou quelques fois à deux dimensions (film). Les sphères s'ordonnent comme les atomes d'un réseau cristallin formant une structure compacte (Figure I.9 A).

Une deuxième étape consiste à infiltrer l'espace interstitiel par un fluide contenant les précurseurs nécessaires à la formation du solide. Le matériau est ensuite formé par réaction sol–gel, polymérisation, conversion chimique ou autres méthodes adaptées (B).

[4]polyméthylmétacrylate

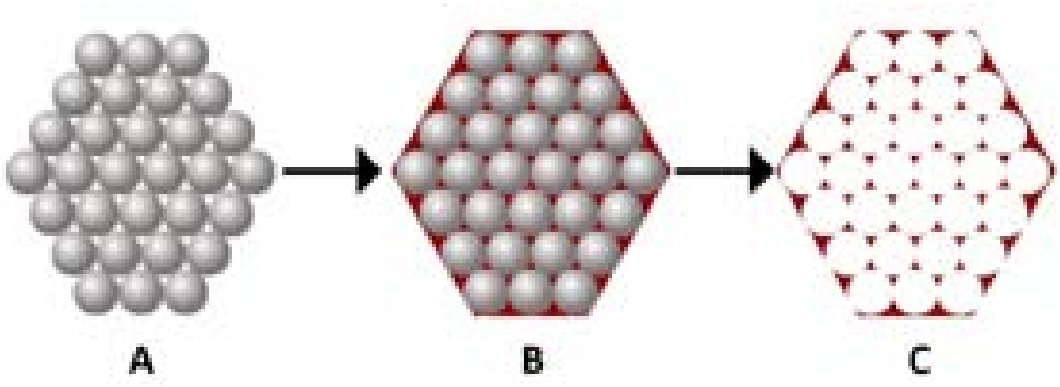


Figure I.9 – Représentation schématique de la méthode des opales inverses

Après réaction, dans une dernière étape, les sphères sont éliminées, de manière à libérer la porosité et ne laisser que la réplique du cristal colloïdal. Un squelette solide est alors obtenu à l'emplacement des anciens espaces interstitiels, présentant des vides interconnectés là où les billes étaient originellement situées (C). La matrice obtenue peut donc être vue comme une réplique inverse du réseau modèle, d'où le terme d'« opale inverse ». Le matériau se présente alors sous la forme d'une structure macroporeuse constituée de sphères vides ordonnées, interconnectées ou non les unes aux autres par des canaux, selon le mode d'empilement du cristal initial (Cf. Figure I.10).

Figure I.10 – Figure illustrant l'interconnectivité des pores au sein de l'opale selon [63]

Une grande variété de matériaux a déjà été fabriquée par ce procédé [64–68], notamment des silicates [3, 69, 70] et organo-silicates, des oxydes métalliques de titane [4, 5, 70–73], de zirconium [70], d'aluminium [4, 70, 74–76], de nickel [77–79], de tungstène [80], de fer, d'antimoine... mais également des oxydes mixtes vanadium-phosphore [81], des alliages métalliques Ni_xCo_{1-x} et Mn_3Co_7 [82], des chalcogénures métalliques [83], des polymères (poly(éthylèneglycol diméthacrylate), polyuréthane, poly(divinylbenzène), PS, poly(méthylacrylate)) [84–90], et certains allotropes du carbone [63].

Revenons un peu plus en détail sur le déroulement de cette méthode. L'élaboration de l'opale a fait l'objet de nombreuses recherches [91, 92], en particulier pour l'obtention de cris-

taux photoniques [54–58]. Différentes méthodes ont alors été mises au point pour synthétiser des structures tridimensionnelles de sphères [93–97]. Quatre techniques sont beaucoup plus utilisées que les autres, à savoir la sédimentation, la centrifugation, la filtration, et le dépôt sur lame de verre par évaporation (Cf. Figure I.11).

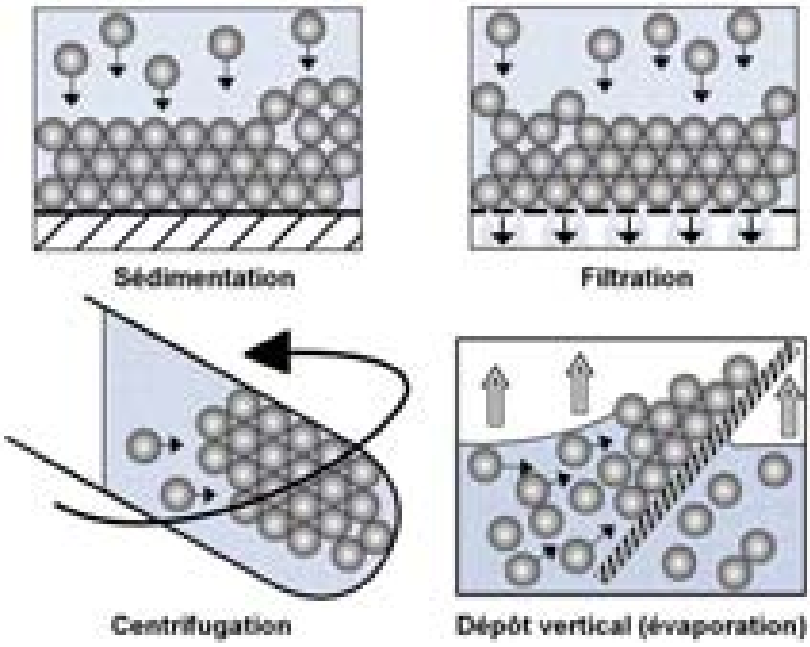


Figure I.11 – Représentation schématique de différentes méthodes d'obtention des opales synthétiques

La première repose sur l'utilisation de la gravité, c'est un procédé très lent qui requiert des semaines voire des mois, surtout pour des diamètres de bille inférieurs à 300 nm [5, 93]. Cette technique est essentiellement utilisée avec des billes de silice du fait de leur densité. Wijnhoven et coll. [98] ont amélioré le procédé en utilisant des capillaires de 0,3×3 mm^2 de section. Un premier germe est fabriqué par centrifugation puis le système s'auto-organise lentement durant deux mois.

De manière similaire à la sédimentation, la centrifugation permet de concentrer les billes dispersées dans un volume réduit, mais l'augmentation de la force centrifuge accélère le processus de sédimentation. De fait, elle est beaucoup plus rapide que la sédimentation gravitationnelle, et en quelques heures un empilement ordonné de billes peut être obtenu [4, 5, 53, 95].

Une autre technique de cristallisation des billes colloïdales est la filtration. Ainsi, Velev et coll. [3, 69] forment des cristaux par filtration de suspensions de billes de silice sur des membranes de polycarbonate (canaux de 50 nm de diamètre). Les sphères se concentrent à la surface de la membrane et s'agencent de manière à former un réseau compact. Une

meilleure organisation peut être obtenue en appliquant des oscillations au système, les billes adoptent alors les positions de moindre énergie correspondant à un empilement ordonné compact [99]. Afin de privilégier des ordres cristallographiques particuliers (cubique faces centrées, cubique centré), Xia et coll. fabriquent des cellules spécifiques à l'aide de deux plaques de verre parallèles entre lesquelles la suspension colloïdale est introduite sous pression de gaz (azote) [84,100]. Des canaux permettent l'évacuation du solvant en stoppant les billes qui s'accumulent et s'ordonnent alors en cristal (Cf. Figure I.12).

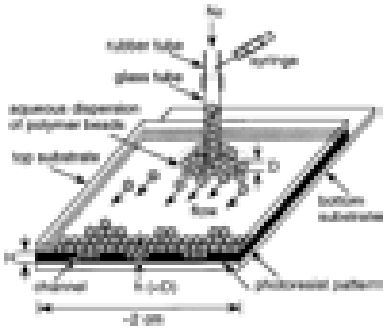


Figure I.12 – Illustration du dispositif utilisé par Xia et coll. pour obtenir des cristaux colloïdaux selon [84]

Le solvant peut également être éliminé par évaporation [101]. Dans ce cas, les sphères de PS s'ordonnent à la surface selon un processus d'auto-assemblage convectif [71, 102, 103] et non plus au fond comme dans le cas de la sédimentation. Elles sont alors déposées sur un substrat plongé verticalement dans la suspension.

Parmi les méthodes les plus fréquemment employées, il convient de citer également le spin-coating. La suspension de billes est ajoutée goutte à goutte sur un substrat en rotation et forme des monocouches de billes [104]. La quantité de produit, sa concentration, ainsi que la vitesse angulaire du substrat influence la qualité et l'épaisseur du dépôt. C'est une méthode utilisée par les chercheurs pour fabriquer des masques lithographiques [105,106], ou pour placer les billes dans des motifs obtenus par micro-lithographie, pour des applications en photonique, comme guide d'onde par exemple.

La formation du matériau macroporeux est généralement réalisée par la transformation en solide d'un fluide préalablement infiltré dans les interstices du cristal colloïdal. L'infiltration est influencée par la mouillabilité du cristal, les facteurs cinétiques comme le temps de formation de la matrice ou la vitesse de remplissage des interstices.

Le fluide peut être une vapeur, déposée par CVD sur le cristal [63]. Ainsi, des métaux macroporeux tels que le platine ou des alliages Pt-Pd sont synthétisés par CVD basse température, les billes de latex étant sensibles à la température [107]. Le cristal est généralement

chauffé (65 °C) pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique et pour permettre une mobilité suffisante des atomes afin de former la structure désirée. Les vapeurs des précurseurs [$PtMe_2$(1,5-cyclooctadiène)] véhiculées par un gaz vecteur (qui peut lui-même être réactif, ex : air), se condensent sur le cristal.

Des matériaux variés sont également obtenus par électrodéposition à l'intérieur du cristal. L'empreinte est déposée sur un substrat (ITO) et une électrode de platine est placée au-dessus, l'ensemble étant immergé dans un bain électrolytique contenant les précurseurs (chlorures, acétates, sulfates). L'électrodéposition est ensuite effectuée par voie galvanostatique ou électrostatique [83, 108]. Des métaux tels que le nickel [109], l'argent, le cuivre, l'or [78, 110, 111], le platine, le palladium, le cobalt [112], des chalcogénures de cadmium (CdS, CdSe) [68], des alliages (SnCo) [113], et des polymères conducteurs [114, 115] sont déposés par cette voie.

Le plus souvent, une solution d'alkoxydes est utilisée, pure [4], ou diluée dans l'alcool [5,66,116]. Les alkoxydes en solution infiltrent l'espace interstitiel du cristal et les matériaux, essentiellement des oxydes, sont formés par réaction sol–gel (hydrolyse+condensation).

Il est également possible d'utiliser des suspensions de nanoparticules solides comme précurseurs pour des métaux [117–119], des semi-conducteurs [42, 120]. Par exemple, un cristal colloïdal est infiltré par des nanoparticules d'oxyde de titane en suspension. Les particules s'adsorbent à la surface des sphères lors du départ du solvant par filtration. Le composite est finalement calciné pour éliminer l'empreinte et fritter les nanoparticules. Cette approche a l'avantage de limiter le retrait (≈5 %) et par conséquent les fractures, mais les nanoparticules sont souvent difficiles à obtenir.

La création de l'opale synthétique et l'adsorption peuvent s'effectuer en une seule étape. Par exemple, une suspension de nanoparticules (TiO_2 : 13 nm, SiO_2 : 7 nm) et de billes de PS (ϕ = 400 nm) est exposée à une humidité relative de 30 % et une température de 50 °C [71]. Un cristal se forme alors sur un substrat plongé dans la suspension, piégeant les nanoparticules dans les interstices et à la surface des sphères.

L'ultime étape de cette méthode est l'élimination de l'opale. Les billes de silice sont généralement dissoutes dans l'acide fluorhydrique alors que les sphères de PS sont éliminées soit par calcination soit par dissolution dans un solvant organique. Une diminution comprise entre 15-40 % est observée entre le diamètre des pores et les billes utilisées, suivant les matériaux et les procédés utilisés.

Autres empreintes

Des matrices métalliques macroporeuses sont également obtenues en utilisant un solide granulaire comme empreinte sacrificielle. Un métal fondu (ex : Al) peut être infiltré dans les interstices formés entre les grains d'un solide soluble et résistant thermiquement (le chlorure de sodium par exemple). Ce dernier servant uniquement de moule est éliminé par dissolution, libérant de la porosité et menant à la formation d'un métal poreux. Par ce procédé, la porosité peut aller jusqu'à 70 % dans certaines matrices. L'utilisation séquentielle d'empreinte polymère et à base de composés inorganique est également possible. Ainsi, les espaces vacants d'une mousse polymère sont remplis par un matériau inorganique (gypse : $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) (Cf. Figure I.13).

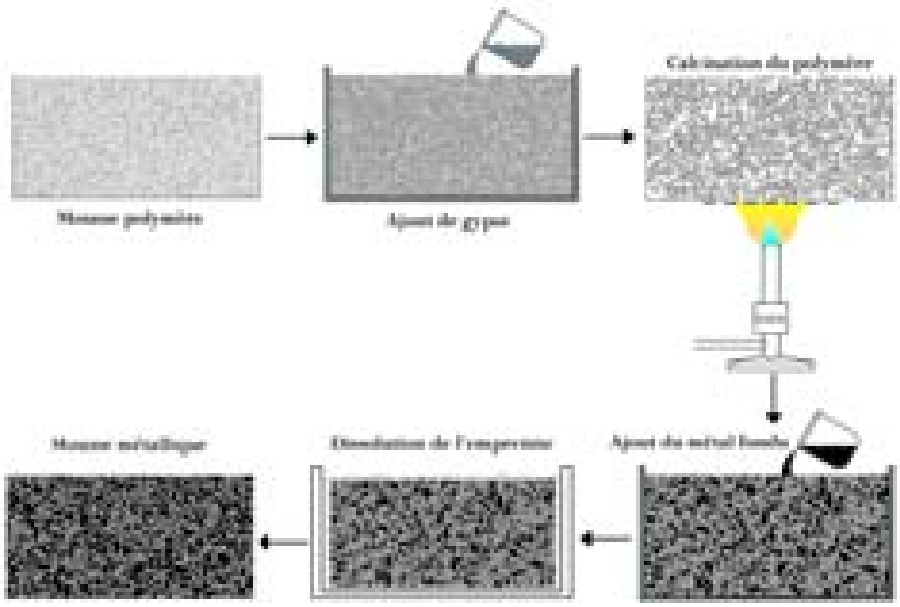


Figure I.13 – Schéma de l'obtention d'une mousse métallique par l'utilisation d'une mousse polymère puis de gypse comme empreintes sacrificielles

La matière organique est ensuite éliminée par combustion pour obtenir une « éponge » inorganique. Ce solide est utilisé comme moule sacrificiel pour le métal qui va se solidifier dans les pores. Le solide inorganique est finalement retiré pour ne laisser que la mousse métallique semblable à la mousse polymère de départ. Cette méthode est utilisée pour les matériaux à bas point de fusion comme le cuivre, le plomb, l'aluminium, le zinc, l'étain... La porosité dépend de celle de l'empreinte polymère, et peut atteindre 95 % [121].

1.2 Les matériaux micro- et mésoporeux

1.2.1 À porosité désordonnée : les aérogels

Par définition, il s'agit de gels dans lesquels l'air est le milieu dominant. Le principe a été développé dans un premier temps sur des gels de silice par Kistler [122] qui a montré qu'en utilisant des conditions de séchage particulières, il est possible d'obtenir un solide contenant jusqu'à 99 % de porosité.

Il s'agit en fait de se placer, lors du séchage, au-delà du point critique (Cf. Figure I.14) à partir duquel gaz et liquide ne peuvent être distingués, d'où l'utilisation du terme de séchage supercritique. À ce point, la tension superficielle du liquide est égale à celle du gaz, donc quasi-nulle.

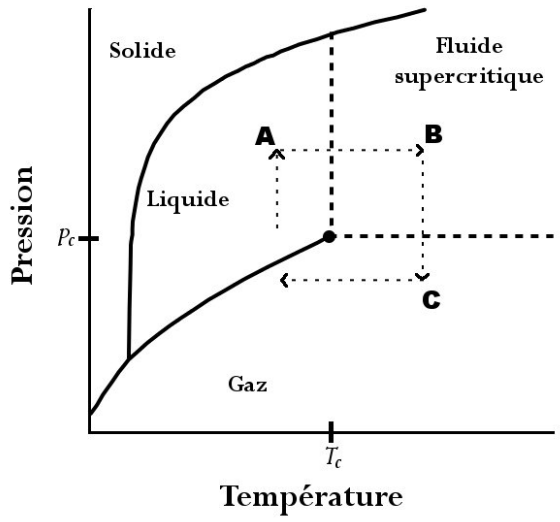


Figure I.14 – Diagramme schématique pression – température du CO_2

L'absence de tension de surface annule les forces capillaires et prévient donc l'effondrement de la structure. Le fluide supercritique le plus couramment utilisé est le CO_2 mais ce peut être également du méthanol ou de l'ammoniaque.

Dans un aérogel de silice les structures de base sont des sphères non poreuses ($\phi \approx$1 nm) qui se regroupent pour former des particules secondaires poreuses. L'association de ces particules secondaires en branches connectées aléatoirement forme l'aérogel (Cf. Figure I.15).

Ces résultats ont été rapidement étendus à d'autres oxydes Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO [123] et aujourd'hui la littérature sur les aérogels est abondante [124] et rassemble presque 6000 références.

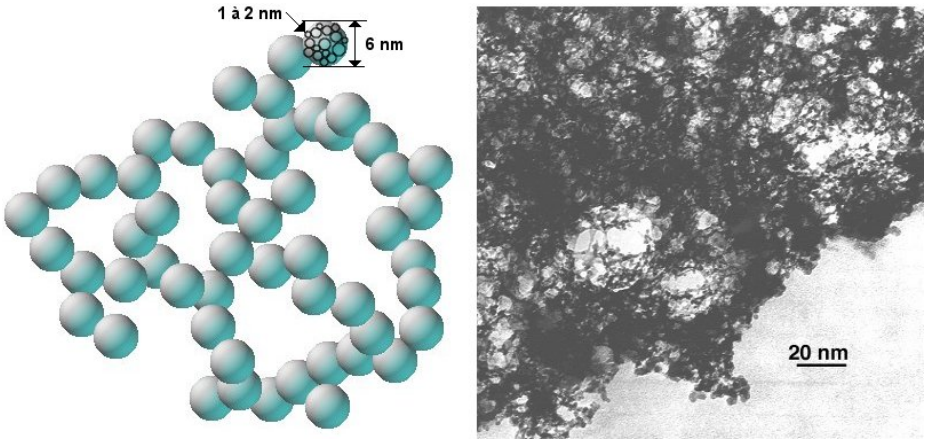


Figure I.15 – Représentation schématique et cliché de microscopie électronique à transmission d'un aérogel

Ainsi, des aérogels sont disponibles pour une grande variété de composition chimique. Ils sont particulièrement intéressants pour leur très faible densité, leur transparence, et leurs propriétés d'isolation thermique, d'absorption d'énergie d'impact (capteur de poussières de la comète Wild2, sonde Stardust en 2004), ou acoustiques.

Une alternative plus économique au séchage supercritique est utilisée pour des applications commerciales. La méthode consiste à renforcer le réseau, dans un premier temps en échangeant le mélange eau/alcool présent dans les pores par un solvant non aqueux (hexane), puis à silyler les groupes Si–OH de surface (par exemple par réaction avec le chlorotriméthylsilane). La surface est alors moins réactive et hydrophobe. Le gel subit un retrait important (∼28 %) lors de l'évaporation du solvant, mais en raison de la silylation il n'y a pas formation de liaisons Si−O−Si, et le monolithe retrouve finalement sa taille originale [125–127].

1.2.2 À porosité ordonnée

Les zéolithes

Les zéolithes sont les matériaux microporeux à porosité ordonnée et monodisperse les plus connus, elles sont caractérisées par une distribution très fine de taille de pores car ceux-ci font partie intégrante de la structure cristalline. Les zéolithes sont, à l'origine, des aluminosilicates hydratés (ex : natrolite $Na_2(Si_3AlO_{10}) \cdot 2\,H_2O$) de métaux des groupes IA et IIA. Leur structure est le résultat d'un assemblage de tétraèdres MO_4, de silicium ou d'aluminium, partageant des sommets en communs (Cf. Figure I.16). Elle forme un réseau uni-, bi-, ou tridimensionnel de canaux et de cavités de taille moléculaire, dont la taille et la forme peut varier d'un type à l'autre. La substitution du silicium Si^{IV} par l'aluminium Al^{III}

induit un excès de charge négative qui est compensée par la présence de cations solvatés (Ca^{2+}, Mg^{2+}...) dans les pores. L'hydrophilie de la matrice dépend du rapport Al/Si, plus il est élevé plus le matériau est hydrophile.

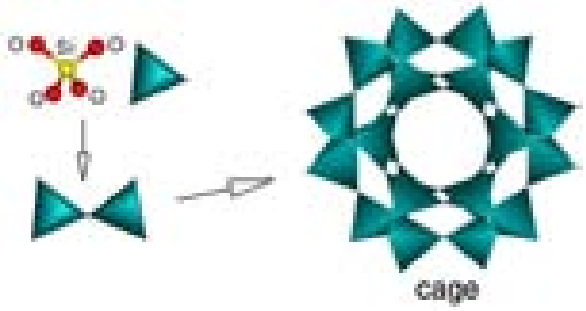


Figure I.16 – Représentation schématique d'une zéolithe

Le nombre de zéolithes, naturelles et synthétiques, est très important, et toutes les variétés de structures sont dépendantes de la composition et des conditions de synthèse : pH, température, temps... Les zéolithes sont synthétisées par voie sol–gel et traitement hydrothermal, à partir de solution d'aluminates et silicates de calcium en présence d'un hydroxyde de métal alcalin ou d'une base organique, de manière à maintenir un pH élevé. Les réactions de condensation forment un gel qui est ensuite cristallisé par traitement hydrothermal entre 70 °C et 350 °C selon la quantité de silice. L'addition de molécules organiques neutres à base d'azote (amines, alkylammonium) a permis la naissance de nombreuses structures différentes. En effet ces espèces organisées jouent le rôle « d'empreinte » et ont un effet déterminant sur la structure finale.

Cette faible distribution de taille de pores est retrouvée dans d'autres solides de structure type zéolithe mais de compositions différentes comme les silicophosphates, les aluminophosphates, les phosphates de zinc, de vanadium, de fer, les gallophosphates, ou les clathrates (porosité fermée) [128].

Ces matériaux, de part leur microporosité, sont capables de jouer les rôles les plus divers : filtres, tamis moléculaires, échangeurs d'ions, électrodes, ou encore supports catalytiques...

Les argiles à piliers

Les argiles à piliers sont l'objet de nombreuses recherches depuis la fin des années 70. Elles sont obtenues en transformant le système lamellaire en un réseau poreux grâce à l'introduction de piliers dans l'espace interlamellaire. La méthode consiste à échanger les ions compensateurs de charge, intercalés entre les feuillets hydroxylés, par des espèces plus volumineuses, cations hydroxo polymériques ou oligomériques. Par exemple, les argiles cationiques (smectites) peuvent intercaler le cation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ dont la taille

est environ 8,6 Å. La calcination du matériau à ∼400-550 °C déshydrate le cation qui est converti par déshydroxylation en clusters d'oxyde d'aluminium formant des piliers fixés par des liaisons chimiques, créant ainsi des canaux de 9-10 Å de hauteur. Les surfaces spécifiques de ces matrices sont alors augmentées du fait de la création de microporosité entre les piliers (∼300 m^2g^{-1}) [129]. Il est également possible d'insérer des complexes organométalliques cationiques ou des particules chargées. Cette opération peut s'effectuer par simple échange ionique, cependant, pour certains matériaux lamellaires (phosphates, phosphonates) il est nécessaire de passer par l'intercalation au préalable d'alkylammonium pour dilater la structure.

De part leurs surfaces spécifiques accrues par rapport aux argiles, ces matrices à piliers sont particulièrement intéressantes dans les domaines des adsorbants ou des catalyseurs (pétrochimie).

Les matériaux mésoporeux

Face aux propriétés spécifiques des zéolithes, l'obtention de matériaux à porosité ordonnée dans le domaine des mésopores apparaît également intéressante, notamment pour pouvoir insérer des molécules de plus grande taille dans la structure poreuse. De tels matériaux, nommés MCM (*Mobil Composition of Matter*), ont été élaborés en 1992 par l'équipe de recherche et développement de Mobil [130, 131]. Au lieu d'utiliser comme dans le cas des zéolithes, des molécules organiques ou des ions métalliques comme agents structurants, ces chercheurs ont employé un arrangement supramoléculaire de molécules pour générer des mésopores, et obtenir des matériaux mésoporeux.

La synthèse commence par l'association des molécules de tensioactif en réseau supramoléculaire, de type micelles, qui en présence d'une source de silice (TEOS[5], vont s'agréger en cristaux liquides dont la forme dépend de la concentration en tensioactif. Une fois la polycondensation de la silice terminée, l'empreinte est éliminée par calcination, ou par extraction acide. Les parois de ces matériaux sont amorphes, à la différence des zéolithes.

Les matériaux synthétisés par cette méthode, présentent une grande surface spécifique (≈1000 m^2g^{-1}), et une porosité monodisperse (avec des pores allant de 2 nm à 10 nm). La taille des pores peut en effet être ajustée en utilisant des tensioactifs avec des longueurs de chaînes variables ou encore en utilisant un co-surfactant (hydrocarbure par exemple) qui induit le gonflement des micelles. Plusieurs structures poreuses peuvent être obtenues, 1D hexagonale (MCM-41), 3D cubique (MCM-48) ou encore 2D lamellaire (MCM-50) (Cf. Figure I.17).

[5] tétra-éthyl-ortho-silicate

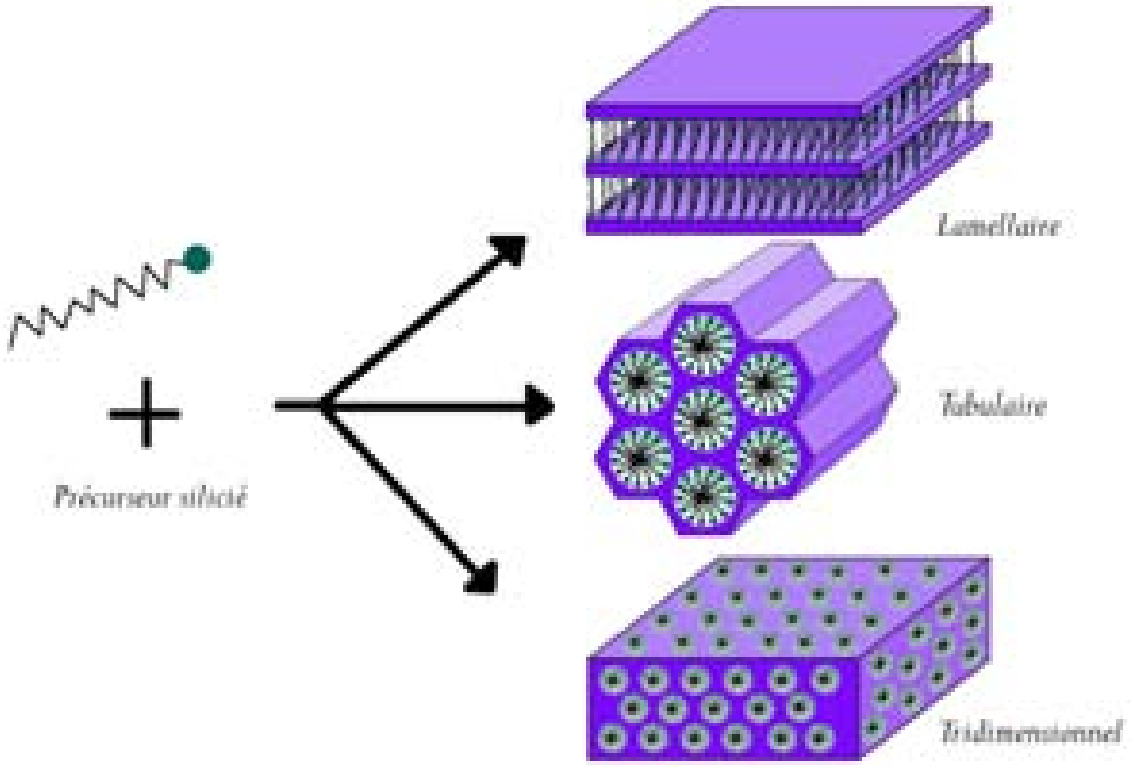


Figure I.17 – Les différents types de structure des matériaux de la famille des MCM

Depuis leur découverte, cette famille de matériaux mésoporeux a suscité de nombreux travaux de recherche [132], elle a été étendue à l'utilisation de nombreux tensioactifs amphiphiles anioniques, cationiques ou neutres, et de bloc copolymères, la phase cristal liquide étant formée pendant la condensation de la matrice ou avant l'infiltration des précurseurs.

Cette méthode de synthèse à partir de tensioactifs a été également appliquée à des silicates variés, de titane, [133] d'aluminium, de chrome, [134] ainsi qu'à des oxydes [135–139] tels que ZrO_2 [140], SnO_2 [141], TiO_2 [142], oxyde de chrome [143]... Antonelli et coll. obtiennent des oxydes de métaux de transition (Nb, Ta) mésoporeux structurés par l'intermédiaire de ligands amine à longues chaînes aliphatiques telle que l'octadécylamine [144, 145].

Dans la recherche de nouveaux tensioactifs, Stucky et coll. se sont orientés vers l'emploi de blocs copolymères comme agent structurant. Ils obtiennent de la silice mésoporeuse (désignée SBA : *Santa Barbara Amorphous*) ayant des pores tubulaires, de 4-30 nm de diamètre et des surfaces spécifiques entre 700 et 1000 m^2g^{-1} pour le SBA-15 par exemple, structuré en milieu acide grâce à des triblocs copolymères $EO_{20}PO_{20}EO_{20}$ (Pluronic™ P123) [146, 147].

Moins importante que pour les oxydes et la silice, la littérature rapporte cependant la synthèse d'imido nitrure de silicium [148], d'alumine [149], et de métaux [150, 151].

1.3 Obtention d'une porosité hiérarchisée

Dans la recherche de matériaux plus performants, surtout en catalyse et pour les techniques séparatives, de nombreuses études portent actuellement sur l'obtention de solides présentant une porosité hiérarchisée, c'est-à-dire possédant une association de pores à différentes échelles [8, 81, 152, 153]. L'objectif est alors de combiner les avantages liés à chaque type de porosité.

Les micropores et les mésopores offrent une grande sélectivité de taille et de forme, et ils augmentent également les interactions hôte/invité, parallèlement les macropores améliorent l'accessibilité aux sites actifs et la diffusion. Dans ce but, différents processus présentés précédemment sont associés lors de la synthèse des matériaux. Certains résultats rapportés dans la littérature sont décrits dans la suite de ce travail.

1.3.1 Par carbonisation

La matière carbonée obtenue suite à la pyrolyse de la matière organique sous atmosphère neutre permet d'obtenir des carbones microporeux qui possèdent une taille de pore essentiellement inférieure à 2 nm et des surfaces spécifiques importantes, jusqu'à 2000 m^2g^{-1} [154]. Ainsi, il suffit souvent de calciner un matériau poreux organique dans une atmosphère inerte pour obtenir un monolithe de carbone microporeux dont la porosité correspond à celle de l'empreinte organique initiale. Aussi, il est relativement aisé d'induire pour ces matériaux une porosité hiérarchisée.

Du carbone micro- et macroporeux a été synthétisé en utilisant des billes monodisperses de silice (250 nm) [52] mises en ordre par dépôt vertical [102]. Du sucrose est introduit dans les interstices, puis la matière organique est carbonisée. La silice est finalement dissoute dans le HF. Le carbone affiche des micropores de 3,4 nm et des macropores supérieurs à 800 nm pour une porosité ouverte >90 % et une surface spécifique de 408 $m^2.g^{-1}$ [63, 155].

Des carbones à porosité bimodale micro/méso sont synthétisés par Ozaki et coll. [156]. Ils utilisent volontairement comme source de carbone deux polymères de stabilités thermiques différentes, mais de forte affinité. Un polymère est carbonisé et crée la structure carbonée, l'autre est pyrolysé sous forme de gaz et libère des mésopores. Deux gammes de pores sont ainsi obtenues : 0,6-0,8 nm et 4 nm.

Des carbones micro- et mésoporeux peuvent également être synthétisés à partir d'aluminosilicates mésoporeux comme empreinte. La synthèse est effectuée par infiltration de sucrose en milieu acide comme source de carbone dans une matrice mésoporeuse, MCM-48 [157, 158] et SBA-15 [159, 160], puis la matière organique est carbonisée sous flux d'azote et la silice dissoute dans le HF ou la soude.

Les carbones ainsi produits (appelés CMK-1 et CMK-3) contiennent des micropores

de 0,5-0,8 nm de diamètre et des mésopores de 3 nm. Ils possèdent des surfaces spécifiques élevées supérieures à 1350 m^2g^{-1}. L'utilisation de résines phénol/formaldéhyde comme source de carbone permet d'atteindre des surfaces spécifiques très élevées de 1800 $m^2.g^{-1}$ (carbone SNU-1) [161].

1.3.2 Par séparation de phase

De la silice possédant à la fois de la macroporosité et de la mésoporosité est synthétisée en ajustant la cinétique de l'hydrolyse et de la condensation du procédé sol–gel et les interactions solvant–polymère inorganique. Dans cette synthèse [162], des alkoxydes de Si (TEOS, TMOS) sont utilisés comme matériaux de départ, ils sont hydrolysés dans l'eau en présence de catalyseurs acides (acide acétique) et d'additifs (polymères hydrosolubles, par exemple : PEO). Ces derniers vont induire une séparation de phase par décomposition spinodale entre le solvant et le réseau inorganique au cours de la transition sol–gel et permettre un contrôle de la macroporosité. La mésoporosité présente initialement dans le gel peut être préservée suite au séchage par l'échange du solvant par de l'ammoniaque. La silice synthétisée présente finalement des mésopores dont le diamètre dépend du pH de gélification et du solvant, et des macropores conditionnés par la nature de l'additif organique.

1.3.3 Les émulsions

Les émulsions existent pour des tailles de gouttelettes très différentes et il est possible de créer des émulsions à base de gouttes d'émulsions, appelées émulsions doubles (Cf. Figure I.18).

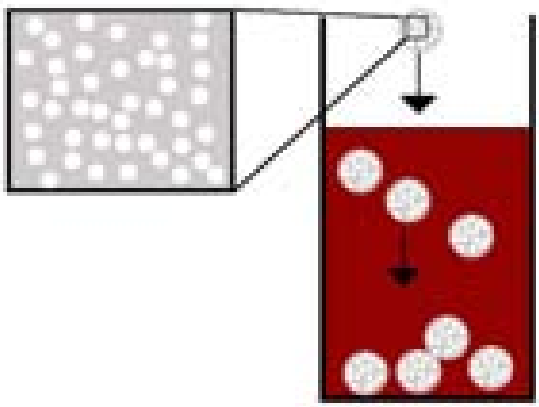


Figure I.18 – Schéma de l'obtention d'une émulsion double

Ainsi, une émulsion de gouttelettes d'huile (*Light Mineral Oil*) dans une solution aqueuse de monomère (acrylamide) [163] et de tétraméthylorthosilicate (TEOS) est d'abord formée

sous agitation. Puis cette émulsion est introduite dans une huile minérale (*Heavy Mineral Oil*) sous forme de gouttelettes qui vont sédimenter. Le monomère polymérise grâce à la présence d'initateur dans l'huile et le sol de TEOS gélifie. Finalement, la phase polymère est calcinée et de grosses sphères de $\phi \approx 1{,}3$ mm contenant des macropores interconnectées de 2 à 15 μm de diamètre sont obtenus [164]. La surface spécifique de cette silice poreuse atteint 420 $m^2.g^{-1}$ et suggère la présence de mésopores. Les émulsions sont aussi utilisées comme empreinte pour la préparation d'oxydes mésoporeux, ainsi, à partir d'émulsions eau/huile ou huile/eau imprégnées de solutions de précurseurs de SBA (Cf. page 22), des oxydes méso/macroporeux sont également préparés.

1.3.4 Les supports polymères

Une autre combinaison de méthodes de synthèse est possible par l'utilisation de réseaux polymères comme empreintes et de molécules amphiphiles comme agent structurant. Antonietti et coll. [165] rapportent la synthèse de silice dans un réseau de copolymères bloc (PS-bloc-PEO) en présence de tensioactif. La matrice obtenue possède une porosité sphérique désordonnée de l'ordre de 74 %. Elle est constituée de macropores de 100 nm correspondant au réseau polymère et des mésopores de 6 nm liés à la structure de la mésophase de silice [146]. Dans une approche identique, mais en utilisant des billes de latex au lieu d'un gel, de la silice à porosité bimodale peut également être préparée. La solution de précurseurs, similaire à celle utilisée pour synthétiser la silice mésoporeuse, est infiltrée dans les interstices du cristal colloïdal avant d'être hydrolysée. La condensation de la silice et la calcination de l'empreinte polymère aboutissent à la création de macropores de 400-700 nm et de mésopores relativement monodisperses de $\sim$2,3 nm. Les surfaces spécifiques sont proches de 1300 $m^2.g^{-1}$.

Mann et coll. introduisent des nanoparticules de silicalite (ϕ = 50 nm) dans des gels d'amidon pour fabriquer des matrices combinant la microporosité des zéolithes à la méso- ou macroporosité du gel créée lors de sa calcination [166].

L'assemblage de nanoparticules de zéolithes et de PDADMAC sur des billes de PS (ϕ=500 nm) en structure core–shell par dépôt couche par couche permet également de produire une porosité bimodale micro/macro [167]. L'élimination des sphères de polymère apporte la macroporosité à laquelle s'ajoute la microporosité des zéolithes.

1.4 Conclusion

La recherche de nouveaux matériaux à porosité contrôlée est en fort développement du fait des larges potentialités d'applications.

Les publications concernent principalement des réseaux continus ou des assemblages tri-

dimensionnels de particules d'oxydes et de métaux. Peu de publications rapportent l'obtention d'édifice poreux construits à partir de l'assemblage d'objets bidimensionnels tels que les structures lamellaires [168]. Dans ce travail, la création de porosité dans des matrices de type HDL a été étudiée en vue d'en augmenter la surface interne et améliorer l'accessibilité aux sites actifs, aussi, dans le chapitre suivant une présentation de ces matrices sera faite.

Chapitre 2

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

2.1 Généralités sur la bidimensionnalité

Les matériaux qualifiés de « lamellaires » forment une classe spéciale de composés. Pour la majorité des structures lamellaires, la cohésion structurale au sein des feuillets est assurée par des liaisons entre les atomes de type covalent ou ionocovalent, alors que les plans attenants sont en interaction faible, de type électrostatique, Van der Waals ou hydrogène, suivant la nature chimique des groupements de surface. Les feuillets étant liés par des interactions de faible intensité, ces matériaux présentent une grande capacité à intercaler différentes espèces, molécules ou ions.

La morphologie et la structure cristalline des composés lamellaires confèrent à ces matrices des propriétés physico-chimiques bien spécifiques dont l'étude est intéressante tant d'un point de vue fondamental qu'applicatif.

Afin de décrire la structure des composés lamellaires, plusieurs termes ont été définis. Ainsi, la distance séparant les plans correspondants à deux feuillets consécutifs est appelée distance interlamellaire ou distance interfeuillet, et l'espace libre interfeuillet ou hauteur de galerie est obtenue en soustrayant à cette valeur l'épaisseur d'un feuillet.

Afin de rendre compte des variations des propriétés physico-chimiques des structures lamellaires (propriétés et mécanismes d'intercalation, diffusion, structuration, phénomènes de stade, polytypisme d'empilement), trois classes de composés ont été définies par S. Solin [169] en fonction de l'épaisseur des feuillets et donc de leur rigidité.

Les composés du groupe I possèdent une seule couche d'atomes par feuillets, qui présentent donc une grande flexibilité. Le graphite et le nitrure de bore figurent parmi ces matériaux.

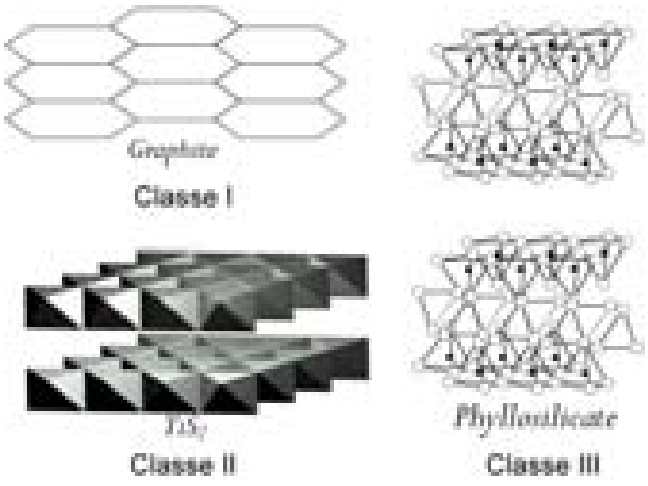


Figure I.19 – Classification de différents matériaux lamellaires selon Solin [169]

Le groupe II rassemble les composés dont les feuillets sont généralement constitués par trois plans d'atomes ; les distorsions des feuillets sont donc plus difficiles. Dans cette catégorie se retrouvent par exemples les dichalcogénures (MS_2), l'iodure de cadmium (CdI_2), l'oxychlorure de fer (FeOCl) et les hydroxydes doubles lamellaires. Le groupe III regroupe les matrices lamellaires possédant des feuillets ayant jusqu'à sept plans d'atomes. Cette importante épaisseur leur confère une grande rigidité. Dans ce groupe se trouvent par exemple les phyllosilicates (Figure I.19).

Parmi les composés lamellaires, on distingue les matériaux qui présentent des propriétés de conduction électronique ou ionique, ou des propriétés d'isolant... Une autre classification s'appuyant sur la charge des feuillets est aussi utilisée pour décrire les composés lamellaires. Les composés peuvent alors se classer en trois catégories, les composés à feuillets chargés positivement, ceux à feuillets chargés négativement et les composés à feuillets neutres. Une liste non exhaustive des principales matrices inorganiques lamellaires est regroupée dans le tableau I.2.

Dans le cas des composés lamellaires à feuillets chargés, les liaisons électrostatiques assurent la cohésion entre les plans et l'espace interlamellaire est occupé partiellement ou complètement par des ions ou un arrangement d'ions et de molécules d'eau. La quantité d'ions monovalents pouvant être intercalés est appelée capacité d'échange ionique (c. e. i.), elle s'exprime en centimoles d'ions monovalents pour un kilogramme du matériau (cmol/kg). Cette grandeur dépend de la composition chimique et de la structure du composé.

Tableau I.2 – Principales matrices inorganiques lamellaires (d'après C. Sanchez, 1996)

Feuillets négatifs	Feuillets neutres	Feuillets positifs
Smectites et silicates $Na_{0,6}[Li_{0,6}Mg_{0,54}]Si_8O_{20}(OH, F)_4$ *Hectorite* $Ca_{0,35}[Al_{3,3}Mg_{0,7}]Si_8O_{20}(OH)_4$ *Montmorillonite* **Titanates et niobates** $K_2Ti_4O_9$, $KTiNbO_5$ $K[Ca_2Na_{(n-3)}NbO_{2(n+1)}]$ $3 \leq n \leq 7$ **Vandates, molybdates** **Phosphonates** $HM^{III}(O_3Pr)_2 \cdot xH_2O$ *HUP* M=Fe, Bi, Al, Ln R=phényl, n-alkyl **Phosphates** $M(HOPO_3)_2 \cdot xH_2O(A{-}ZrP)$ $HUO_2(PO_4) \cdot 4\,H_2O$ $ASb(PO_4) \cdot 4\,H_2O$ $A_3Sb_3O_6(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ A=groupe1	**Chalcogénures** MS_2, MSe_2 M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W MPS_3, $MPSe_3$ M=Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In AMS_2 M=Ti, V, Cr, Mn, Fe A=groupe1 **Oxydes métalliques** M_xO_y MoO_3, $MO_{18}O_{52}$, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ **Oxyhalogénures métalliques** MOCl, MOBr M=Fe, Cr, V **Phosphonates** $M^{II}(O_3Pr) \cdot xH_2O$ M=Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd R=phényl, n-alkyl, t-butyl, $C_2H_4CO_2H$, C_2H_4Br $M^{IV}(O_3PR)_2$ M=Zr, Ce, Ti, Sn, Th R= phényl, n-alkyl, $C_2H_4CO_2H$, C_2H_4Br... **Phosphates** $MOPO_4$M=V, Ti **Hydroxydes** $M(OH)_2 \cdot xH_2O$ M=Ni, Co, Zn, Cu, Mg... *Argile type kaolinite* $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	**Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)** $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot xH_2O$ *Hydrotalcite* $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ M^{II}=Zn, Cu, Mn, Co... M^{III}=Al, Cr, Mn, Fe, Ga... A^{m-}=anion organique ou inorganique **Sels basiques d'hydroxydes** $Cu_2(OH)_3(X) \cdot H_2O$ X=NO_3^-, CH_3COO^-

2.2 Description des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires, également nommés argiles anioniques, sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications (plus de 220 articles en 2005).

2.2.1 Structure

Le représentant typique des phases hydroxydes doubles lamellaires est l'hydrotalcite dont la formule simplifiée est : $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4\,H_2O$. Sa structure, ainsi que celle de plusieurs autres phases HDL, ont été déterminées par les études menées par Taylor [170], Brown [171, 172] et Allman [173, 174] dans les années 1970 sur des phases naturelles. Elle dérive de celle des hydroxydes lamellaires simples de métaux divalents, tels que la Brucite $Mg(OH)_2$, dans lesquels les feuillets sont formés par l'association coplanaires d'octaèdres $M(OH)_6$ (M=Mg, Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) accolés par les arêtes suivant le type structural CdI_2.

Alors que la brucite possède des feuillets neutres, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents dans les HDL impose une charge positive qui est contrebalancée par la présence d'espèces anioniques et de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Le nombre de molécules d'eau dépend des conditions de température et d'hygrométrie, de la densité de charge des feuillets, de la nature des anions et des cations.

Dans la plupart des phases de type hydrotalcite, les cations sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques des feuillets, et la composition des matrices peut être définie par la formule générale :

$$[M^{II}_{1\text{-}x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$$

Cette formule est souvent remplacée par la notation abrégée : $M^{II}_r M^{III}{-}A$, avec r correspondant au rapport entre les cations $r = M^{II}/M^{III} = 1/(x-1)$ et A l'anion intercalé. Cette notation sera utilisée dans la suite de cette étude.

Un schéma de la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires est donné par la Figure I.20. Cette structure est commune à de nombreuses phases naturelles, différentes de par leur composition (Cf. Tableau I.3).

Les études structurales ont mis en évidence un réseau hexagonal, avec des empilements différents suivant les polytypes. Les symboles de Ramsdell [175] constituent une notation spécifique qui permet de distinguer les différents polytypes.

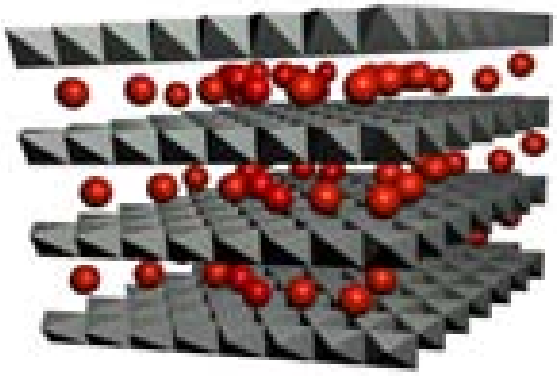


Figure I.20 – Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires

Tableau I.3 – Tableau des phases de structure similaire à l'hydrotalcite mais de compositions différentes

Composition chimique	Groupe manasséite 2H	Groupe hydrotalcite 3R
$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$	Manasséite	Hydrotalcite
$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$	Barbertonite	Stichtite
$[Mg_6Fe_2(OH)_{14}]\ .[CO_3 \cdot 5\,H_2O]$	Sjögrenite	Pyroaurite
$[Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}]\ .[CO_3 \cdot 5\,H_2O]$		Coalingite
$[Mg_6Fe_{1.3}(OH)_{12}].[Cl_{1.3} \cdot 2\,H_2O]$		Iowaite
$[Mg_6Mn_2(OH)_{16}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$		Desautelsite
$[Ni_6Al_2(OH)_{16}]\ .[CO_3,OH \cdot 4\,H_2O]$		Takovite
$[Fe_6Fe_2(OH)_{16}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$		Foujerite
$[Mg_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$	Quintinite-2H	
$[Mg_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 4\,H_2O]$	Quintinite-3T	
$[Fe_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 3\,H_2O]$	Caresite	
$[Mn_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 3\,H_2O]$	Charmarite-2H	
$[Mn_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 3\,H_2O]$	Charmarite-3T	
$[Zn_4Al_2(OH)_{12}]\ .[CO_3 \cdot 3\,H_2O]$	Zaccagnaite	

Ils associent le nombre de couches dans la maille unitaire au symbole correspondant au système cristallin ou réticulaire de séquences :

A : anortique (triclinique)	M : monoclinique	O : orthorhombique
Q : quadratique (tétragonal)	T : trigonal	R : rhomboédrique
H : hexagonal	C : cubique	

Le polytype 3R (séquence : AB-BC-CA-AB) est le plus fréquemment observé pour les HDL, en particulier pour les phases synthétiques. Des polytypes 2H (séquence : AB-BA-AB) et 1H (séquence : AB-AB) ont été rencontrés entre autre dans le cas de phases intercalées avec des sulfates [176].

Dans le cas d'empilement de type 3R, les paramètres de maille sont définis comme suit :

a **:** distance entre deux cations métalliques voisins dans le plan du feuillet

c **:** correspond à trois fois la distance interfeuillet, définie comme étant la distance entre deux plans métalliques de deux feuillets adjacents

Les valeurs de ces paramètres varient d'une phase à une autre, le paramètre a est modifié par la nature et le rayon ionique des cations propres au feuillet mais également par le taux de substitution du métal trivalent [177]. La variation du paramètre c est liée à la nature, l'orientation et la charge des anions intercalés, ainsi qu'au type de liaisons créées avec les feuillets et le taux d'hydratation. Les diffractogrammes des rayons X sur poudre de ces phases présentent peu de raies de diffraction.

Par exemple, pour une phase Mg_2AlCO_3, 25 d($hk\ell$) sont observées pour une structure de type 3R (a=0,305 nm et c=2,28 nm) entre 2° et 75° en 2θ dont seulement une dizaine sont observables pour un composé de cristallinité moyenne (Cf. Figure I.21). Ces diffractogrammes sont caractérisés par la présence des raies (00ℓ) définies par le mode d'empilement, quelques ($h0\ell$) et ($0k\ell$), et la raie (110) liée à la structure interne des feuillets.

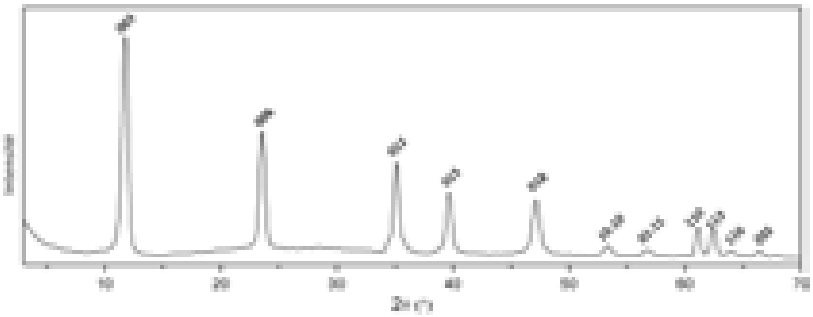


Figure I.21 – Diffractogramme des rayons X d'une phase Mg_2Al–CO_3

2.2.2 Les compositions

Les phases hydroxydes doubles lamellaires peuvent accommoder une grande variété de composition. Ainsi, la littérature rapporte des matrices contenant des cations très variés, mis en évidence dans le tableau périodique représenté sur la figure I.22.

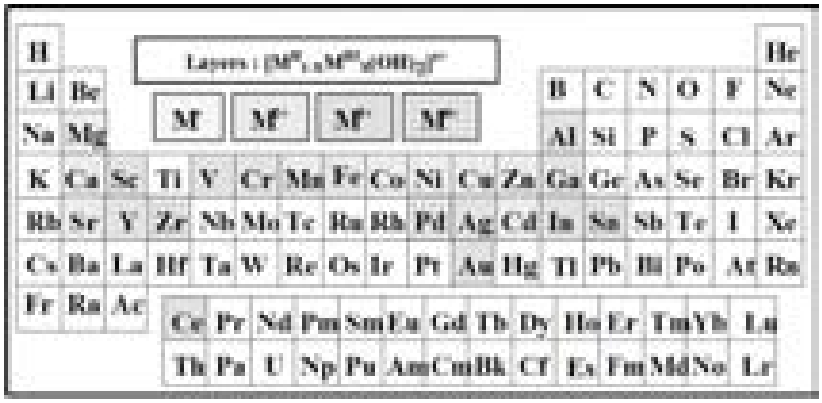


Figure I.22 – Tableau périodique indiquant les cations possibles pour l'obtention de phases HDL

La présence dans les feuillets de cations volumineux (Ca^{2+}, Sr2+) induit une déformation des feuillets. Dans une finalité catalytique, des synthèses de phases HDL ont été réalisées en associant deux atomes divalents et un trivalent, ou un cation monovalent (Li^{+}) et un trivalent (Al^{3+}) [178, 179].

Des composés contenant les couples Ni^{2+}/Ti^{4+} [180], $Co^{2+}/Zr^{4+}/Si^{4+}$ [181] ont récemment été reportés dans la littérature. Il est important de contrôler la structure des phases synthétisées car dans ces réactions de précipitation, l'insertion dans le feuillet des différents cations n'est pas toujours évidente. En effet, les préparations à partir des couples Mg^{2+}/Zr^{4+} [182], Sn^{4+}, ou Ti^{4+} entraînent la précipitation d'oxydes ZrO_2, SnO_2 ou TiO_2 respectivement, préférentiellement à l'introduction des cations tétravalents dans le feuillet.

Le rapport M^{II}/M^{III} est modulable (Cf. Tableau I.4). Cependant, pour certains couples (M^{II}, M^{III}), tel que (Zn, Cr) et (Cu, Cr), le rapport M^{II}/M^{III} reste toujours égal à deux [183]. La détermination exacte de la composition en cations métalliques des feuillets demeure un problème ardu car la précipitation des phases minoritaires amorphes d'hydroxydes métalliques (ex : $Al(OH)_3$) reste souvent possible et difficilement décelable.

2.2.3 Le domaine interlamellaire

L'espace interfeuillet contient des molécules d'eau et des anions. Le caractère très souvent désordonné de cette région a été montré par différentes études (DRX [184–186], EXAFS [187], RMN [188], diffraction neutronique [187, 189]).

Tableau I.4 – Rapports M^{II}/M^{III} autorisés pour différentes matrices

Matrices	Rapport
Zn-Al	$1 \leq R \leq 5$
Mg-Al	$1 \leq R \leq 3$
Ni-Al	$1 \leq R \leq 3$
Cu-Al	$1 \leq R \leq 5$
Mg-Fe	$2,7 \leq R \leq 5,6$
Zn-Fe	$1 \leq R \leq 4$
Co-Fe	$1 \leq R \leq 4$
Ni-Fe	$2 \leq R \leq 3$
Zn-Cr	2
Mg-Cr	2
Mg-Ga	$1,5 \leq R \leq 7$

Dans les matrices naturelles, l'anion carbonate est toujours présent, c'est en effet l'anion qui possède la plus grande affinité avec les phases hydroxydes doubles lamellaires. Dans le cas des phases synthétiques, il semble cependant possible d'intercaler tout anion stable dans l'eau au pH de synthèse, en prenant garde de travailler sous atmosphère inerte et avec de l'eau décarbonatée afin d'éviter toute pollution par les anions carbonate.

Parmi les nombreux anions intercalés rapportés dans la littérature nous pouvons citer les suivants :

- Anions inorganiques : F^-, Cl^-, ClO_3^-, NO_3^-, IO_3^-, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $SiO(OH)_3^-$, $B_3O_6^{3-}$...
- Complexes : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[MCl_4]^{2-}$ (avec M=Pd, Pt, Co, Ni), hétéropolyanions ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$), oxométallates, polyoxométallates (WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$)...
- Anions organiques [190] : tartrate, malonate, benzoate, téréphtalate, acétate, dodécylsulfate, ATP [191], amino-acides [192], cyclodextrine [193, 194]...
- Polymères : polyacrylate, polystyrène sulfonate, polyaniline, polyéthylène glycol, brins d'ADN [195, 196]...

Les interactions faibles de type électrostatique (hydrogène ou Van der Waals) avec les feuillets favorisent la réorientation et la diffusion, sous des énergies d'activation faibles, des espèces présentes dans l'espace interlamellaire, et ne permettent généralement pas d'obtenir un arrangement ordonné.

Des phases intercalées avec les anions sulfates montrent cependant l'apparition d'un ordre des anions sous forme de doubles couches anions–molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Cela se traduit par un changement de la distance interfeuillets qui passe de 1,115 nm à fort taux d'humidité à 0,865 nm pour le produit sec [176, 197]. La possibilité d'intercaler conjointement des cations métalliques (Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}) avec les anions sulfates a été observée pour des phases Zn–Cr [198]. Parallèlement, certaines phases intercalées avec des anions tels que SO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $Si(OH)_2O_2^{2-}$, PO_4^{3-} présentent une forte contraction de la distance interlamellaire sous traitement thermique modéré traduisant le greffage des anions avec les feuillets, c'est-à-dire la création de liaisons plus fortes par substitution des groupements hydroxyles [199].

La formule générale des HDL $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ montre bien que la quantité d'anions pouvant être intercalée est directement influencée par le taux de substitution x.

La capacité d'échange anionique (c. e. a.) est définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante : $c.e.a. = x.10^5/M$ (cmol/kg) en considérant une occupation totale des sites cristallographiques restant, et n=2/3 molécules d'eau.

Le taux de substitution fait donc varier fortement la capacité d'échange anionique, la charge des feuillets, ainsi que la surface par unité de charge.

Le tableau I.5 donne quelques-unes de ces grandeurs pour différentes valeurs de x.

Tableau I.5 – Valeurs de capacités d'échange anionique surface par unité de charge en fonction du taux de substitution

Rapport M^{II}/M^{III}	x=$M^{III}/(M^{II}+M^{III})$	c. e. a. (cmol/kg)	So(nm^2/e^-)
1	0,500	511	0,166
2	0,333	339	0,250
3	0,250	253	0,333
4	0,200	202	0,416
5	0,1667	169	0,500

Avec des valeurs comprises entre 150 et 500 cmol/kg, les HDL présentent des c. e. i. beaucoup plus grandes que celles des argiles cationiques. La quantité d'ions dans la structure est donc plus importante, et la cohésion plus forte par les liaisons électrostatiques plus nombreuses.

2.2.4 Méthodes de synthèse

À la différence des argiles cationiques, les hydroxydes doubles lamellaires sont aisément préparés en laboratoire par chimie douce [200–203]. La synthèse des matrices hydroxydes doubles lamellaires a commencé dans les années 1930 avec Feitknecht [204, 205], qui précipite une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base. Gastuche (1967) [171, 172] poursuivit en utilisant des solutions plus concentrées et en éliminant les électrolytes résiduels par dialyse. Puis d'autres chercheurs ont examiné les méthodes de synthèse de ces matériaux, Brindley et coll. [206], Taylor et coll. [207] et en particulier Miyata (1975) [208] qui a amélioré l'homogénéité des produits en effectuant la coprécipitation à pH constant.

Coprécipitation

Cette méthode de synthèse, développée par Miyata [208], est la plus utilisée actuellement et consiste à précipiter de manière contrôlée une solution de sels des métaux par une solution basique (Bases de Brønsted : NaOH, LiOH, NH_4OH, KOH). L'ajout simultané des deux réactifs permet de maintenir le pH constant.

Lorsque l'anion à intercaler est le chlorure, la réaction globale de cette synthèse est donnée par :

$$(1-x)\,M^{II}Cl_2 + x\,M^{III}Cl_3 + 2\,NaOH + nH_2O \longrightarrow [M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]Cl_x{\cdot}nH_2O + 2\,NaCl$$

Dans cette méthode, il est possible d'agir sur les réactifs et sur les conditions expérimentales. La composition du produit obtenu va ainsi dépendre de la nature, du rapport des cations métalliques, et des concentrations des solutions de départ. Elle va également être conditionnée par le solvant [209], la température [210], et l'atmosphère du milieu de synthèse (air ou azote). Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne cristallinité des phases. Le pH doit être optimisé pour chaque système M^{II}/M^{III} (Cf. Tableau I.6), afin de permettre la précipitation conjointe des cations trivalent et divalent (Cf. Figure I.23) [211, 212].

La réaction s'effectue sous agitation magnétique ou mécanique pour homogénéiser le milieu, et sous flux d'azote pour éviter la pollution par les ions carbonate. Afin d'éliminer les résidus de synthèse, le produit final séparé par centrifugation et mis en suspension dans l'eau décarbonatée, cette étape est répétée plusieurs fois.

Tableau I.6 – pH de synthèse pour quelques compositions

M^{II} – M^{III} – Cl	pH de synthèse
Zn_2 – Cr – Cl	6,5
Cu_2 – Cr – Cl	5,5
Zn_R – Al – Cl	7 - 9
Mg_R – Al – Cl	9 - 10
Ni_R – Cr – Cl	10 - 13
Ca_R – Al – Cl	11

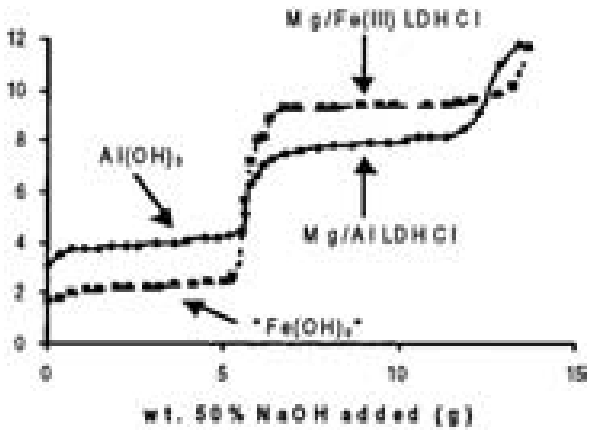
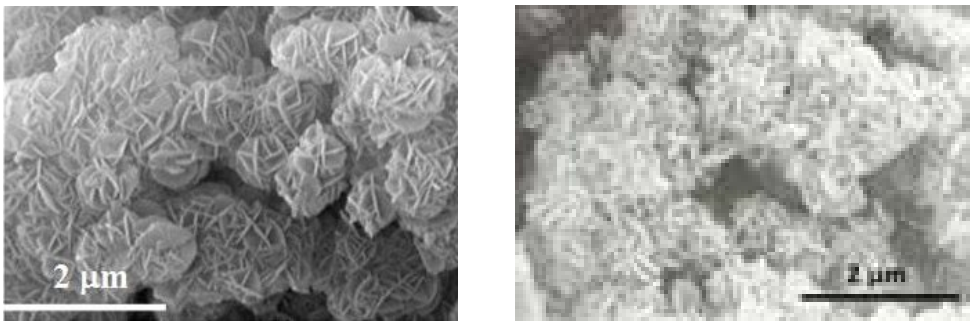


Figure I.23 – Courbes de titration de solutions 2:1 $MgCl_2$:$FeCl_3$ et $MgCl_2$:$AlCl_3$, d'après [211]

Le solide est finalement séché à l'air à température ambiante où à l'étuve, ou sous vide dans un dessiccateur. Cette étape de lavage et séchage est commune à tous les types de synthèse décrits plus loin.

En suivant ce protocole, le milieu est rapidement sursaturé en base, provoquant une nucléation continue des hydroxydes métalliques simultanément à la croissance des particules déjà formées et à l'agrégation par mûrissement d'Oswald. La coprécipitation conduit donc généralement à la formation de plaquettes hexagonales de tailles variables, dont les dimensions varient suivant les compositions. Ainsi, des particules d'un diamètre de ∼200 nm et de ∼20 nm d'épaisseur sont observées pour une matrice Zn–Al, et de ∼80 nm de diamètre pour Mg–Al. Une amélioration de la cristallinité est possible pour la phase Mg–Al en maintenant le milieu réactionnel à 65 °C, ou en réalisant un traitement hydrothermal post-synthèse.

Ces plaquettes ont tendance à s'agencer de manière à former des roses des sables ou encore des châteaux de cartes (Cf. Figure I.24).



(a) (b)

Figure I.24 – Clichés MEB de phases Mg–Al (a) et Cu–Cr (b) synthétisées par coprécipitation

Une modification de la méthode de coprécipitation a été récemment développée par Duan et coll. [213] afin de séparer les étapes de nucléation et de croissance cristalline. Les solutions de sels et de base sont ajoutées dans un « colloid mill » tournant à 3000 rpm durant 2 min. Les précurseurs sont intimement mélangés entre un stator et un rotor conique distants de 10 μm. La nucléation s'effectue donc dans un mince film liquide entre les deux. Le mélange est ensuite laissé 13h à 100 °C avant d'être filtré, lavé, et séché. À l'issue de cette étape de mûrissement, des particules hexagonales uniformes de 60-80 nm de diamètre sont obtenues. La faible polydispersité en taille peut être expliquée par deux causes :

- le caractère turbulent du fluide imposé lors de la nucléation qui empêchent l'agglomération.
- la faible durée de cette étape (2 min) ne permet pas la croissance des particules, les germes étant tous formés au même moment en grand nombre.

Méthode urée

L'intérêt de la méthode urée [214–219] réside dans le contrôle de la cinétique de précipitation de la matrice HDL par l'utilisation de l'urée comme base retard. Les processus de nucléation et croissance sont généralement confondus lors d'une coprécipitation classique car la solution est rapidement sursaturée en soude. Le contrôle de l'hydrolyse thermique de l'urée, en évitant la sursaturation, permet de séparer ces deux étapes et de favoriser une meilleure homogénéité en taille des cristallites et une plus grande cristallinité. Une faible sursaturation induit une faible vitesse de nucléation, donc des cristallites en un nombre inférieur, mais de plus grande taille, >40 μm [220].

L'urée, base de Brønsted très faible (pKb=13,8), se décompose au-dessus de 70 °C, selon Shaw et Bordeaux [221], d'abord en formant du cyanate d'ammonium (NH_4CNO) puis en s'hydrolysant en carbonate d'ammonium.

La précipitation est contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée, qui augmente

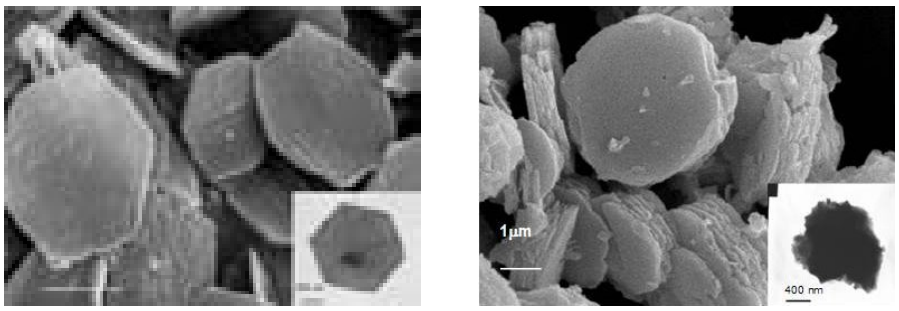
avec l'élévation de la température (multipliée par 200 entre 60 °C et 100 °C). Cette hydrolyse régule le pH entre 7 et 9, selon la température.

$$CO(NH_2)_2 \xrightarrow{+H_2O} NH_4CNO : \text{lent}$$
$$NH_4CNO \xrightarrow{+H_2O} 2\,NH_4^+ + CO_3^{2-} : \text{rapide}$$
$$\text{Soit} \qquad CO(NH_2)_2 \xrightarrow{+H_2O} 2\,NH_4^+ + CO_3^{2-}$$
$$\text{Puis} \qquad CO_3^{2-} \xrightarrow{+H_2O} OH^- + HCO_3^-$$

Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse des phases hydroxydes doubles lamellaires car les produits de décomposition de l'urée (hydroxydes et carbonate) sont les constituants des HDL. Costantino et coll. [215] ont étudié l'influence de la température et des concentrations sur la structure et les compositions des produits obtenus. La méthode urée est une méthode qui permet de synthétiser des HDL $Mg-Al-CO_3$ à forte densité de charge, mais la production d'ions carbonate constitue un inconvénient majeur lorsque d'autres anions doivent être intercalés.

Les produits synthétisés par la méthode urée sont souvent constitués de plaquettes isolées, de taille relativement monodisperse, généralement entre 1 μm et 5 μm suivant les conditions. Les dimensions de ces cristallites peuvent atteindre 20 μm en diminuant la concentration des sels, cette grande taille étant permise par la faible vitesse d'hydrolyse de l'urée qui mène à un faible taux de sursaturation. L'épaisseur de ces cristallites est variable suivant les compositions et le temps de réaction.

Les particules présentent une forme hexagonale dans le cas d'une phase MgAl, et plus arrondies pour les phases ZnAl. Elles peuvent s'assembler par les faces principales sous forme de roses des sables (NiAl) ou de colonnes (ZnAl), ou bien rester relativement isolées (MgAl et CoAl) (Cf. Figure I.25).



(a) **(b)**

Figure I.25 – Clichés MEB de phases Mg-Al (a) et Zn-Al (b) synthétisées par la méthode urée (Thèse de S. Vial 2005)

Une modification de cette méthode a été mise au point au laboratoire [222–224]. Elle consiste en un procédé de type « biominéralisation », en utilisant un catalyseur enzymatique, l'uréase, pour effectuer l'hydrolyse de l'urée à température ambiante. Les particules produites sont de petite taille, et se présentent sous forme d'agrégats assez mal cristallisés (Cf. Figure I.26). La charge négative portée par l'uréase dans les conditions de synthèse favorise la formation de ces agrégats HDL/uréase qui vont réduire l'activité de l'enzyme et limiter la croissance cristalline. Cette méthode de synthèse permet de préparer des phases hybrides HDL/uréase, intéressantes pour élaborer des biocapteurs pour la détection de l'urée [225].

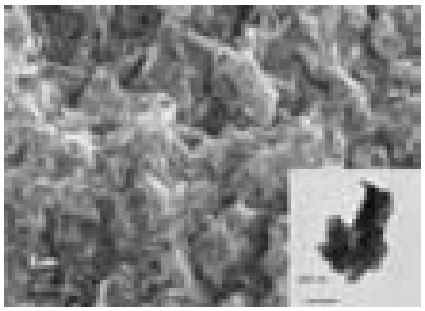


Figure I.26 – Cliché MEB d'une phase Mg-Al obtenue par décomposition enzymatique de l'urée (Thèse de S. Vial 2005)

À ces principales méthodes de synthèse s'en ajoutent d'autres rencontrées ponctuellement : hydrolyse induite [207], hydrolyse en milieu polyol [226], méthode sel+oxyde [227], procédé sol/gel [228]...

2.2.5 Traitements post-synthèse

La calcination–reconstruction

Les phases HDL ont la propriété de pouvoir se reconstruire après une calcination modérée par simple remise en suspension dans une solution aqueuse [189,229]. Cette aptitude est entre autre utilisée pour intercaler des molécules volumineuses difficiles à intercaler par d'autres moyens [230–232]. La méthode concerne plus particulièrement les phases HDL à base d'aluminium et de magnésium. Elle consiste à chauffer le composé à une température inférieure à celle de formation irréversible des oxydes stœchiométriques (MgO et $MgAl_2O_4$), mais suffisamment élevée pour volatiliser l'anion intercalé et former des oxydes mixtes pré-spinelle, soit 450 °C pour l'hydrotalcite. Ces oxydes métastables sont très réactifs et retrouvent ensuite la structure de départ par simple remise en suspension dans une solution aqueuse de l'anion à intercaler. La réaction de reconstruction peut se faire à température ambiante, à reflux ou encore en conditions hydrothermales.

L'équilibre du processus de calcination/reconstruction pour une phase [Mg_3Al] peut être décrit par :

$$\underset{\text{hydrotalcite}}{[Mg_3Al(OH)_8](CO_3)_{0,5}\cdot 2\,H_2O} \underset{+H_2O}{\overset{\Delta T}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{oxydes mixtes}}{[Mg_3AlO_{4,5}]} + 0{,}5\,CO_2\uparrow + 6\,H_2O$$

Un des avantages de cette méthode, par rapport à l'échange anionique, est qu'elle permet d'utiliser des précurseurs carbonatés. Ces matrices sont d'ailleurs préférables dans ce processus car l'anion carbonate se décompose à faible température.

Échange anionique

C'est une transformation topotactique qui conserve la structure en feuillet, elle est généralement effectuée par simple mise en suspension du précurseur dans la solution de l'anion à échanger, sous agitation et atmosphère contrôlée.

L'échange anionique est un moyen simple de remplacer l'espèce anionique intercalée lors de la synthèse par une autre. Il est cependant nécessaire que l'affinité de l'anion à intercaler avec la matrice soit plus grande que celle de l'anion de départ. Miyata a proposé une échelle d'affinité pour des anions mono- et divalents :

$$OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$
$$CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$$

Les anions à densité de charge élevée sont plus stables dans le domaine interlamellaire. Il est possible de combiner l'échange anionique avec la coprécipitation pour pouvoir intercaler des anions autres que ceux des sels, cela consiste à effectuer la coprécipitation dans une solution concentrée de l'anion à intercaler, on parle dans ce cas d'échange direct. La loi d'action de masse doit bien évidemment être en faveur de l'anion à intercaler dans ce cas.

Délamination - réempilement

Ce n'est que très récemment (2000), qu'au laboratoire, nous avons pu mettre en évidence la possibilité de délaminer des phases HDL. À cette fin, les forces d'attraction entre les feuillets sont réduites par l'intercalation d'un surfactant (dodécylsulfate par exemple) [233, 234], puis le matériau est mis en suspension dans un solvant polaire tel que le butanol [235] ou le formamide [236]. La mise à reflux du système conduit alors à une suspension colloïdale (Figure I.27). La délamination est plus facile dans les solvants polaires tels que des alcools, et pour des rapports M^{II}/M^{III} petits, mais elle ne semble pas sensible à la nature des cations. La stabilité de la suspension colloïdale obtenue augmente avec la taille du surfactant.

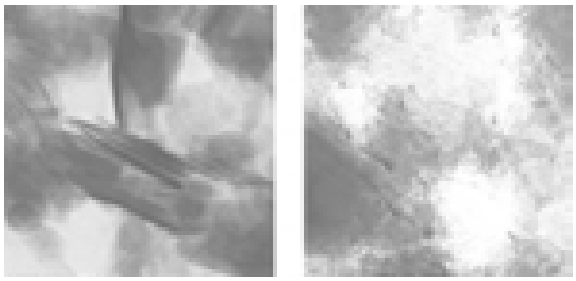


Figure I.27 – Morphologie d'une phase [ZnAl–DDS] délaminée dans l'éthanol (à gauche) et le butanol (à droite) (MET) [235]

Une délamination rapide, à température ambiante, a été également décrite par Hibino [237]. Son approche est basée sur l'emploi d'un couple acide aminé/solvant polaire, en effet, les fortes liaisons hydrogènes entre l'acide aminé et le solvant polaire permettent la pénétration de plus grands volumes de solvant et finalement la délamination. Le couple présentant les meilleurs résultats est formé par la glycine et le formamide. La matrice HDL–glycine est simplement mise en suspension dans le formamide quelques minutes pour obtenir une suspension colloïdale.

Des travaux plus récents montrent qu'il est possible d'étendre cette méthode à d'autres amino-acides que la glycine [238], et également à des phases nitrates [239].

2.2.6 Surface et porosité

D'après la formule $S_{theo} = a^2\sqrt{3}.10^{-18}Na/M$, avec a (nm) le paramètre de maille, M la masse molaire et Na le nombre d'Avogadro, la surface spécifique théorique d'une phase $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5}{\cdot}2H_2O$ est de 1285 $m^2.g^{-1}$. En pratique, une telle valeur n'est pas atteinte du fait que la surface interne est très difficile à atteindre. Les phases HDL présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type II avec une petite boucle d'hysteresis, caractérisant la présence de mésopores (2-30 nm) associés à l'état d'agrégation des cristallites [200]. Ainsi, des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 85 $m^2.g^{-1}$ sont classiquement obtenues pour une phase $Mg_2Al{-}Cl$ coprécipitée.

La dimension et la distribution de ces pores dépend des méthodes et des conditions de synthèse. Par exemple l'utilisation de solvants organiques (acétone) se traduit par une augmentation de la surface spécifique, et l'emploi de glycérol permet de créer de la microporosité centrée vers 20 Å [240].

L'intercalation d'espèces telles que des anions ferricyanure ou certaines porphyrines permet de générer de la microporosité en jouant le rôle de pilier comme cela a été observé dans les argiles cationiques.

2.2.7 Champs d'applications

Les phases hydroxydes doubles lamellaires suscitent beaucoup d'intérêt de part leurs propriétés originales et font l'objet d'études dans des domaines très variés. Certaines de leurs applications sont citées ci-après, et vont de la catalyse au milieu médical [200, 241], elles utilisent chacune des propriétés différentes de ces phases.

Catalyseurs, précurseurs de catalyseur, supports de catalyseurs

Les oxydes simples et mixtes produits lors de la calcination ou la réduction des phases hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs [242]. Ces oxydes possèdent en effet des propriétés basiques, une dispersion homogène et stable thermiquement des ions métalliques, ainsi que des surfaces spécifiques relativement élevées, atout majeur en catalyse où les réactions ont lieu aux interfaces. Par exemple, des phases Mg–Al calcinées sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction catalytique sélective de NO par NH_3 [243] et la déshydrogénation du *n*-butane [244]. Les phases non calcinées peuvent être utilisées comme catalyseurs par exemple de l'époxydation du styrène (Mg–Al) [245], de la condensation de Knœvenagel (Ni–Al) [246], ou bien de l'hydroxylation du phénol (Co–Ni–Al) [247].

Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par les chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été relayées par l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances, et de nos jours de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation).

Les matériaux lamellaires, en particulier les hydroxydes doubles lamellaires [248], apparaissent comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence [249]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation de particules d'HDL [250].

Électrodes / Conducteurs ioniques

Plusieurs études menées sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée [187, 251–253]. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interfoliaire, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases [254]. De fait, les phases HDL sont également intéressants comme support pour électrodes modifiées [255, 256].

Précurseurs de matériaux magnétiques

La calcination de phases HDL de type M^{II}–Fe^{II}–Fe^{III}–SO_4 permet de synthétiser des ferrites spinelles MFe_2O_4 [257]. Ces matériaux présentent une magnétisation à saturation supérieure à celle des spinelles produits par les méthodes de synthèse céramique traditionnelles bien que leurs compositions soient identiques. En effet, l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires comme précurseurs garantit une répartition homogène des cations métalliques à l'échelle atomique. De plus, des températures de traitement thermique moins élevées sur des temps plus courts sont nécessaire par la décomposition des HDL, comparativement à la synthèse classique des spinelles.

Piégeage-Restauration environnementale [258]

En raison de leur propriété d'échange anionique élevée et l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates...). Les phases HDL se sont également avérées être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques...

Usage médical

De part leur caractère basique, les phases HDL sont aussi présentes dans le domaine médical, comme agents antiacides et antipepsiniques. Ces phases sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [259, 260]. Ils se révèlent également efficaces pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer [189], ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires.

Des molécules actives (vitamines, médicaments) sensibles à l'environnement (lumière, oxygène) peuvent être intercalées et donc protégées dans une matrice HDL avant d'être insérées dans le corps. Ce confinement a été utilisé dans le cas de l'anti-inflammatoire Ibuprofen, intercalé dans une phase [Mg_2AlCl] pour le stabiliser et permettre une diffusion de manière contrôlée, afin de limiter les effets secondaires [261].

El-Toni et coll. ont constaté que des nanocomposites HDL Zn–Al intercalées par 4,4'-diaminostilbène-2,2'-acide disulfonique recouverts de silice présentaient de bonnes propriétés comme filtres UV et étaient appropriés à des formulations de crèmes solaires [262]. Cette capacité à former une barrière aux UV est rapportée également par Duan et coll. au sujet de phases Zn–Al intercalées par le salicylate [263].

Hôtes pour biomolécules

Les HDL présentent également des propriétés adéquates pour être hôtes de biomolécules. En plus d'être biocompatibles [264], ils possèdent en effet une structure ouverte qui peut intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés...). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela permet le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule.

L'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée par Choy [195, 265] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique. L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, et libère les fragments d'ADN. Récemment, des fragments plus longs, 6000 à 8000 paires de bases, ont pu être introduits dans une structure HDL par coprécipitation [195].

L'immobilisation d'enzymes sur des solides est également étudiée pour des applications en biotechnologie. L'objectif est de protéger efficacement leur activité contre les processus de dénaturation. Des travaux récents ont montré que l'uréase a une forte affinité avec les phases HDL et qu'il est possible de produire des biocapteurs en immobilisant l'enzyme sur la matrice HDL [222, 225].

Deuxième partie

Obtention et caractérisation d'opales inverses d'hydroxydes doubles lamellaires

Stratégie

Comme nous l'avons déjà souligné, les phases HDL sont l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés variées d'intercalation, d'immobilisation, d'adsorption... Bien que leur structuration soit susceptible de modifier ces propriétés, peu de travaux ont porté sur les modifications de l'état d'agrégation des matériaux HDL et l'obtention de morphologies particulières [255]. Ce n'est qu'assez récemment que la structuration de phases HDL a réellement été envisagée, en particulier depuis que la délamination de ces phases a été mise en évidence. Certaines études visent l'obtention de films d'HDL, particulièrement intéressants du fait de leur anisotropie structurale. Ainsi, des films de phase HDL Mg–Al de plus de 20 μm d'épaisseur, formés par l'empilement de plaquettes parallèlement au substrat, sont obtenus par séchage d'une suspension colloïdale de plaquettes de phases Mg–Al intercalées par des alkoxydes (coprécipitation dans une solution alcoolique de soude) [266]. Des films ont également été préparés en appliquant la méthode de Langmuir-Blodgett. Dans ce cas là, une monocouche d'HDL est observée suite au dépôt des plaquettes sur un substrat en mica, en présence d'une solution de stéarate ou de complexe cyanure polypyridyle de Ru(II) dans le chloroforme [267, 268]. Parallèlement, des synthèses réalisées au sein de micro-émulsions inverses permettent l'obtention de nanoparticules d'HDL (40-50 nm) pour lesquelles différents types d'agrégation sont obtenus en fonction du protocole expérimental, par ajout d'un copolymère bloc (P1940) [269].

Très récemment, des capsules creuses d'argiles de type HDL [270] ont également pu être obtenues en s'inspirant des résultats de Caruso et coll. Des billes de PS sont dispersées dans une suspension colloïdale d'HDL, les particules s'adsorbent alors à la surface des billes. Ensuite, les sphères sont immergées dans une solution de polystyrène sulfonate. En répétant l'étape plusieurs fois des composites core–shell de billes de PS recouverte par des couches successives HDL/PSS (poly(sodium 4-styrène) sulfonate) sont obtenus. La calcination du composite conduit à l'obtention de sphères macroporeuses d'oxydes mixtes qui peuvent ensuite être régénérés en phase HDL.

Dans ce travail, nous avons envisagé l'adaptation de la méthode des opales inverses à l'obtention de structures macroporeuses de phases HDL, l'objectif étant d'augmenter et

de rendre accessible la surface interne, en contrôlant l'architecture des pores . La stratégie adoptée est schématisée en figure II.1, elle consiste à adsorber les sels métalliques à la surface de sphères de polystyrène, puis, ces sels sont coprécipités en phase HDL par immersion dans la soude. Dans une dernière étape, l'empreinte de polymère est éliminée par dissolution ou calcination.

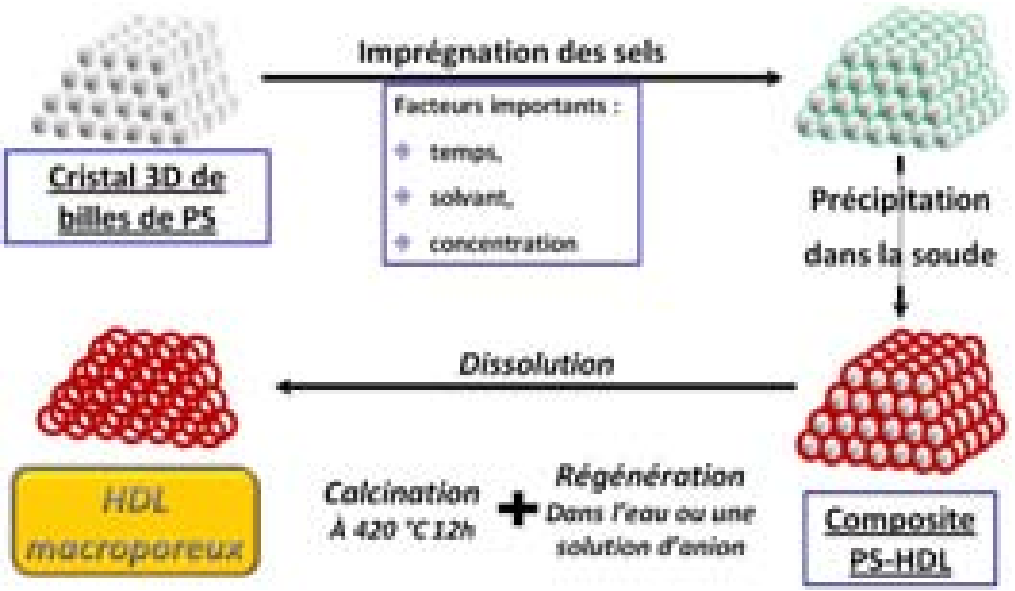


Figure II.1 – Schéma de la méthode des opales inverses adaptée à la synthèse de phases HDL

Dans un premier temps, la synthèse des billes monodisperses de PS et leur agencement en cristal tridimensionnel seront décrits. Puis nous détaillerons l'étude des différents paramètres d'infiltration et de précipitation de la phase HDL. Finalement, l'élimination de l'empreinte par deux voies différentes, dissolution et calcination, et la caractérisation des phases obtenues seront détaillées.

Chapitre 1

Obtention de l'empreinte sacrificielle

1.1 Les billes utilisées

1.1.1 Généralités

L'obtention d'un cristal ordonné compact requiert une répartition monodisperse du diamètre des sphères, elle ne doit pas dépasser ∼8 %. Les opales synthétiques généralement utilisées sont formées par l'arrangement cubique de billes monodisperses de diamètre compris entre ∼50 nm et ∼1 μm. Leur utilisation comme empreinte sacrificielle pour les matrices poreuses nécessite qu'elles soient facilement éliminées, sans altérer le réseau solide formé. Elles doivent également être compatibles avec les conditions de synthèse du matériau et être mouillables par les précurseurs de la matrice.

Ces critères ont favorisé l'utilisation de deux types de sphères : les billes de silice et les billes de polymère, comme le polystyrène (PS) ou le polyméthylméthacrylate (PMMA) [82, 271].

Les billes de silice sont synthétisées par la méthode de Stöber et coll. [52] ou par des techniques utilisant des microémulsions inverses [272]. La synthèse par précipitation s'effectue en deux étapes : nucléation et croissance. Ces deux étapes doivent être séparées pour obtenir des billes monodisperses. Des billes uniformes de silice amorphe sont obtenues par hydrolyse d'une solution de tétraéthoxysilane à pH élevé. Le diamètre de ces sphères va généralement de 50 nm à 2 μm en changeant les concentrations de réactifs. Les sphères de latex, tels que le PS ou le PMMA sont habituellement synthétisées par polymérisation en émulsion [273]. Ce procédé fait intervenir un monomère, un initiateur, un milieu dispersant (généralement l'eau), et dans certains cas un émulsifiant (surfactant). Le monomère, faiblement hydrosoluble, est dispersé en une émulsion aqueuse par forte agitation mécanique. La polymérisation a lieu au

sein des gouttelettes, conduisant à la formation de billes.

Les billes de silice sont plus rigides et leur tenue thermique est meilleure que celle des billes de polymère. Leur élimination s'effectue par dissolution dans l'acide fluorhydrique (HF) ou la soude (NaOH) alors que les colloïdes de PS sont retirés par calcination au-delà de 350 °C ou par dissolution dans un solvant organique polaire tel que le toluène.

La préparation des phases hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses n'est pas compatible avec l'utilisation de billes de silice comme empreinte. En effet, les phases HDL se dissolvent en milieu acide et ne sont pas stables à des pH trop élevés. Par contre elles sont peu sensibles aux solvants organiques, aussi des colloïdes de polystyrène ont été préférentiellement utilisés dans ce travail.

1.1.2 Synthèse des billes monodisperses de polystyrène

Des particules monodisperses de latex [274] (du grec *latex* : goutte) ont été synthétisées par polymérisation en émulsion sans surfactant, dans un système réactionnel schématisé en figure II.2.

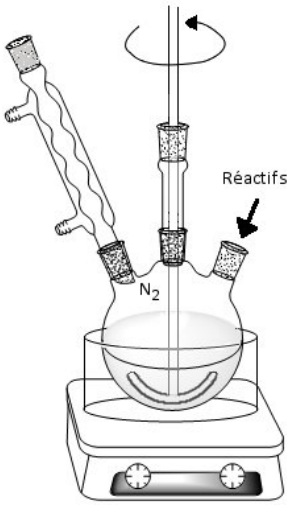


Figure II.2 – Schéma du montage de polymérisation en émulsion utilisé pour la préparation des billes de polystyrène

Les réactifs sont introduits par les cols latéraux du réacteur et une forte agitation est produite par une pale en Téflon™ en forme de T. Cette pale est fixée au bout d'une tige de verre mise en mouvement grâce à un moteur électrique. Un rhéostat permet de faire varier la vitesse de rotation, mais celle-ci est contrôlée à chaque fois manuellement car des variations liées aux frottements peuvent exister pour un même réglage. L'enceinte du réacteur est sous atmosphère inerte par l'intermédiaire d'un flux d'azote, et les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant.

La synthèse fait intervenir trois réactifs : le monomère styrène, de l'eau déionisée, et l'initiateur persulfate de potassium (Cf. Figure II.3).

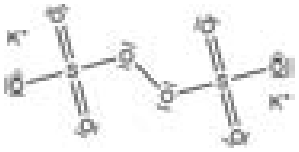


Figure II.3 – Structure de l'initiateur peroxosulfate de potassium

Le styrène est distillé juste avant utilisation (85-90 °C, 70 mmHg) afin d'éliminer les différents additifs présents dans le produit commercial, en particulier les stabilisateurs qui empêcheraient, ou du moins limiteraient, la réaction de polymérisation.

Dans le réacteur de 500 mL, 340 mL d'eau déionisée sont chauffés à 70 °C, puis 40 mL de styrène distillé sont ajoutés. Le mélange est mis sous agitation mécanique à la vitesse désirée et porté à la température de réaction. Le monomère styrène étant très peu soluble dans l'eau (0,029 %vol à 20 °C), les deux phases forment une émulsion de gouttes de styrène dans l'eau. Une fois l'émulsion formée et stabilisée (∼1 h), l'initiateur dissout dans 20 mL d'eau déionisée et chauffé à 70 °C est ajouté.

La réaction de polymérisation, de type radicalaire, est amorcée lorsque la solution d'initiateur est introduite dans l'émulsion et que des radicaux libres primaires issus de la décomposition thermique de l'initiateur sont formés ($S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\,SO_4^{-\cdot}$) (Cf. Figure II.4).

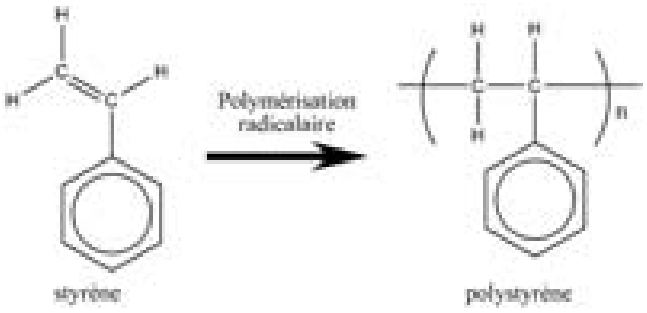


Figure II.4 – Représentation schématique de la polymérisation radicalaire du polystyrène

Des molécules de monomère M dissoutes dans l'eau réagissent avec les radicaux libres $X^{-\cdot}$ et créent des radicaux $(M)_nX^{-\cdot}$ qui vont croître par additions successives de molécules de monomère :

$$M + X^{-\cdot} \longrightarrow MX^{-\cdot} \qquad M_i + SO_4^{-\cdot} \longrightarrow M_i{-}O{-}SO_3^{-\cdot}$$
$$M + MX^{-\cdot} \longrightarrow MMX^{-\cdot}$$
$$M + MMX^{-\cdot} \longrightarrow MMMX^{-\cdot}$$

Ces oligomères deviennent de plus en plus hydrophobes à mesure que la chaîne s'allonge. Ils peuvent s'associer et former des micelles, s'adsorber à la surface d'une goutte de monomère ou former une chaîne polymère en se combinant :

$2\,(\mathrm{M})_n\mathrm{X}^{-\cdot} \longrightarrow \mathrm{X}^- - (\mathrm{M})_n - (\mathrm{M})_n - \mathrm{X}^-$

Le polymère croît par consommation et coalescence jusqu'à la consommation de tout le monomère dissout. La réaction est terminée lorsque la totalité du monomère est polymérisée sous forme de billes de latex. Le temps nécessaire à cette réaction est fixé à 28 h selon la littérature. Les diamètres de ces sphères de latex vont habituellement de 100 nm à plusieurs microns. À titre d'exemple, une bille de latex de 100 nm de diamètre contient environ 1000 macromolécules associées en spirale, chacune commençant et terminant par un groupe fonctionnel résultant de la décomposition de l'initiateur [275, 276]. Quand le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) est utilisé comme initiateur, les sphères de latex sont généralement recouvertes de groupements négatifs sulfates et sulfonates.

1.1.3 Caractérisation des billes

Taille et potentiel zêta ζ

La suspension obtenue à la fin de la réaction est filtrée sur büchner à l'aide d'un filtre en fibre de verre de 2,7 μm pour retirer les agglomérats, les particules trop grosses, et le styrène qui n'aurait pas réagi. Le diamètre hydrodynamique des billes est systématiquement mesuré par granulométrie laser sur un prélèvement dilué de la suspension colloïdale. La concentration en masse (C %m) correspond à la fraction de billes produites par unité de masse de solution. Elle est déterminée par gravimétrie, après filtration, en évaporant à l'étuve le solvant d'une fraction de la suspension.

Une partie des résultats obtenus pour une température de 70 °C, un rapport molaire styrène/KPS de 710 et une vitesse d'agitation de 350 rpm, est reportée dans le tableau II.1. Comme l'explique Tauer [277] la polymérisation en émulsion permet d'obtenir des billes de faible distribution de taille mais cette méthode est très sensible à de faibles variations des paramètres expérimentaux. Les résultats des synthèses effectuées montrent effectivement que le diamètre des billes ainsi préparées n'est pas très reproductible, en effet, il peut être multiplié par cinq dans des conditions identiques.

Cependant, les billes sont dans tous les cas monodisperses et les suspensions affichent généralement des indices de polydispersité (*Polydispersity index* : PDI) inférieurs à 0,1. Le potentiel ζ, toujours négatif (présence de groupements sulfates/sulfonates de surface), varie d'un échantillon à l'autre sans corrélation apparente, sa valeur moyenne se situant entre -15 mV et -45 mV.

Tableau II.1 – Diamètres des billes de latex concentration massique, *PolyDispersity Index*, et potentiel ζ, et selon différentes conditions expérimentales de polymérisation en émulsion

ϕ billes (nm)	C (%m)	PDI	potentiel ζ (mV)	T (°C)	$n_{styrène}/n_{KPS}$
270	2,32	0,026	-40,3	70°C	711
360	1,23	0,175	-36,60	70°C	710
410	1,43	0,050	-19,40	70°C	711
420	1,17	0,002	-15,00	70°C	710
456	6,03	0,009	-43,44	72°C	710
470	8,20	0,012	-38,28	70°C	710
504	3,96	0,071	-17,87	72°C	710
600	5,67	0,089	-20,00	70°C	711
608	7,87	0,058	-28,70	70°C	710
630	7,83	0,096	-15,10	70°C	708
630	6,49	0,069	-25,46	70°C	711
708	3,42	0,053	-40,90	70°C	710
750	3,54	0,078	-28,10	72°C	710
759	2,53	0,093	-27,60	70°C	710
797	4,60	0,036	-33,95	70°C	710
797	7,43	0,117	-23,70	70°C	710
900	2,00	0,199	-10,34	70°C	711
1390	3,14	0,084	-5,24	70°C	710

Certaines émulsions ont été réalisées avec ajout supplémentaire d'hydogénocarbonate de sodium (0,23 g) et de styrène sulfonate de sodium (NaSS) (0,27 g) afin d'ajuster la force ionique et d'augmenter la charge de surface respectivement [278]. Le diamètre des billes ne dépasse pas 200 nm dans ces conditions, par contre de plus grandes valeurs de potentiel ζ sont obtenues et le rendement est globalement meilleur (Cf. Tableau II.2).

Les fortes valeurs absolues de potentiel ζ sont liées à une quantité plus importante de groupes SO_3^- à la surface des billes et donc une charge de surface plus élevée. L'obtention de particules de petites tailles peut s'expliquer par la stabilisation des petites billes grâce à cette charge plus élevée et la force ionique imposée par $NaHCO_3$.

Kotera et coll. [279] constatent que la taille des billes augmente lorsque la concentration en initiateur augmente alors que Goodwin et coll. [276] rapportent une tendance opposée. La littérature admet que le diamètre des particules est trop sensible aux conditions expérimentales pour pouvoir être prévu précisément.

Tableau II.2 – Conditions expérimentales de polymérisation en émulsion en présence de NaSS

ϕ billes (nm)	C (%m)	PDI	potentiel ζ (mV)	$n_{styrène}/n_{KPS}$
150	9,13	0,004	-60,0	258
180	8,33	0,006	-27,4	933
183	11,50	0,022	-34,0	710
192	10,21	0,028	-44,7	260
260	16,55	0,034	-25,0	523

Goodwin en 1974 [280] propose l'équation : $logD = 0,238[log(C_{FI}.C_M^{1,723})/C_I + 4929/T] - 0,827$, reliant le diamètre des colloïdes à la concentration en initiateur, la concentration en monomère, la température, et la force ionique, mais cette relation n'a pas été vérifiée au cours d'autres études.

Dans notre cas, la variation du rapport molaire styrène/KPS de 250 à 933 n'a pas d'influence importante sur le diamètre des sphères formées (Cf. Tableau II.2). Cette remarque est valable pour les synthèses menées en l'absence de NaSS et $NaHCO_3$.

L'effet de la température a également été étudié, de 70 °C à 85 °C. Comme les autres paramètres, il n'a pas été possible d'établir un lien invariable entre le diamètre des billes, le potentiel ζ, et la température (Cf. Tableau II.3).

Tableau II.3 – Effet de la température sur la polymérisation en émulsion

T (°C)	ϕ billes (nm)	C (%m)	PDI	potentiel ζ (mV)
70	600	0,06	0,09	-20,00
70	797	0,05	0,04	-33,95
72	504	0,04	0,07	-17,87
75	500	0,02	0,08	-17,10
75	959	0,02	0,20	-36,08
83	860	0,06	0,18	-41,40
85	375	0,03	0,06	-17,38

De nombreux paramètres agissent conjointement et fortement pour des variations faibles, parallèlement, l'appareillage tient un rôle important. Tuin [281] illustre cette sensibilité du diamètre des particules en obtenant des particules de tailles différentes suivant que le réacteur ait un fond plat ou rond, et met en évidence que le matériel utilisé influence beaucoup les propriétés des billes de latex. La forte sensibilité des paramètres expérimentaux n'offre pas la possibilité d'avoir un bon contrôle du résultat final.

L'augmentation de la vitesse de rotation entraîne généralement une diminution du diamètre des sphères, mais dans notre cas nous avons seulement observé qu'une vitesse trop élevée réduit fortement le rendement en terme de billes produites (Cf. Tableau II.4). En effet, dans le cas d'une agitation trop forte, les petites gouttelettes deviennent instables et s'agglomèrent pour former des agrégats qui seront finalement retenus lors de la filtration.

Tableau II.4 – Effet de la vitesse de rotation sur la polymérisation en émulsion

v_{rotation} (rpm)	ϕ billes (nm)	C (%w)
360	504	3,96
360	360	1,23
400	500	1,59
400	420	1,17
420	900	0,48
440	130	0,04

Spectroscopie infrarouge

Les billes préparées présentent en spectroscopie infrarouge, un spectre caractéristique du polystyrène (Cf. Figure II.5).

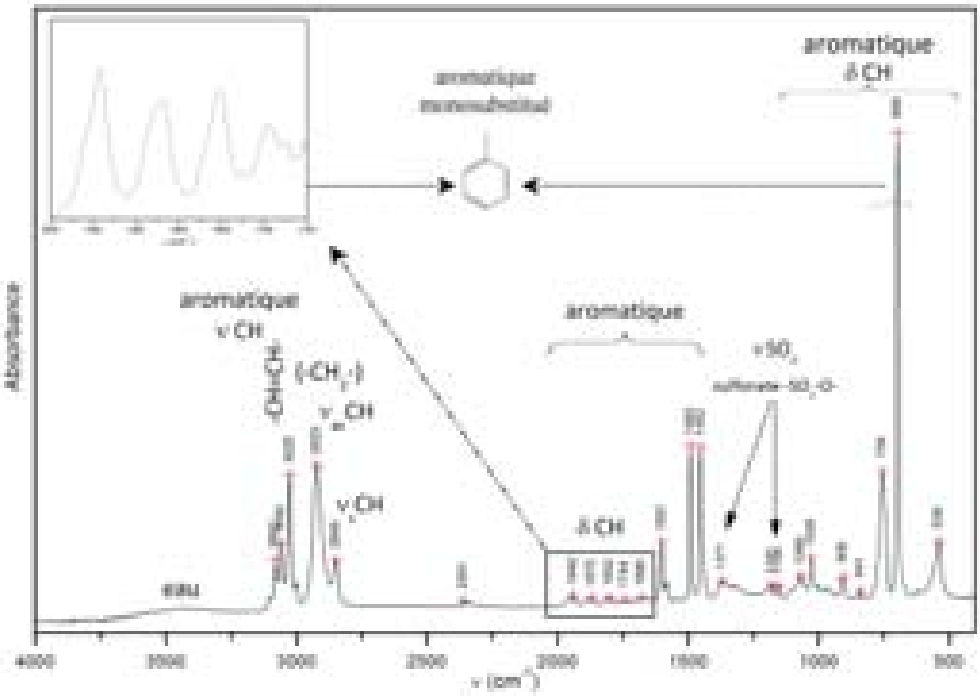


Figure II.5 – Spectre infrarouge d'une opale de polystyrène

Les groupes aromatiques du polystyrène s'expriment par de nombreuses bandes de vibration, notamment les νC-H (−CH=CH−) (stretching) dans la région 3100∼2970 cm^{-1}, les déformations dans le plan (bending) dans la région 1225∼950 cm^{-1}, et les déformations en dehors du plan (bending) en-dessous de 900 cm^{-1}. Dans l'intervalle 2000∼1660cm^{-1} (encart) se trouvent plusieurs bandes (δCH) (stretching) qui caractérisent, avec les deux bandes intenses à 760 et 700 cm^{-1}, le type de substitution des groupes aromatiques de par leurs positions, leurs intensités relatives et leurs nombres.

Les groupements phényl sont caractérisés par les doublets à 1600-1580 cm^{-1} et 1500-1450 cm^{-1}. À ces contributions s'ajoutent celles des νCH (stretching) des groupes $-CH_2-$ avec deux bandes à 2925 cm^{-1} et 2850 cm^{-1}. Les spectres infrarouge des billes préparées mettent également en évidence les groupes de surfaces sulfonate et sulfate par la présence des bandes de faibles intensités (νSO_2) (stretching) entre ∼1400 et 1150 cm^{-1}.

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X ont été mesurés sur un diffractomètre de poudre SIEMENS D501 en montage « Bragg-Brentano » avec un pas de 0,08° (2θ), et un temps de comptage de 4 s/pas, pour l'ensemble du travail présenté.

Le diffractogramme des rayons X des billes de PS (Cf. Figure II.6) est caractérisé par un fond continu amorphe important et deux « bosses », une petite à ∼10 ° et une très large de 15 ° à 40 ° en 2θ. Elles correspondent à un état d'organisation dans le polystyrène (ce polymère n'étant pas cristallin).

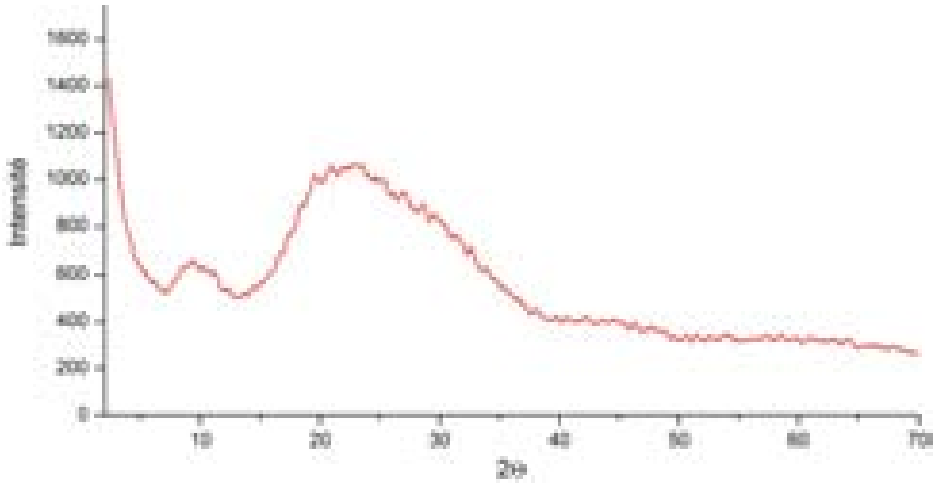


Figure II.6 – Diffractogramme des rayons X d'une opale de polystyrène

1.2 Obtention du cristal

1.2.1 Généralités

La deuxième étape de la méthode consiste à obtenir des cristaux tridimensionnels à partir des billes de latex synthétisées. Les opales synthétiques, empilement ordonné tridimensionnel de billes de dimensions nanométriques, sont fabriquées par des moyens variés recourant à des interactions différentes. Nous nous sommes donc inspirés de la littérature et avons envisagé différents moyens de fabrication de ces cristaux. Revenons dans un premier temps sur les interactions responsables de cette organisation.

Pour des sphères dures neutres, l'énergie potentielle d'interaction a deux termes : *la répulsion stérique*, à courte distance, et *l'interaction attractive* à longue distance (∼100 nm), attribuée aux forces de Van der Waals. Pour des sphères fortement chargées, un troisième terme est ajouté à l'énergie potentielle : *la répulsion coulombique* à longue distance (appelée potentiel de Yukawa) définie par :

$$U(r) = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon}\left(\frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a}\right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Avec r la distance centre à centre entre les deux sphères, a le rayon des sphères, Z la charge par sphère, et ε la constante diélectrique du solvant. Le paramètre κ est lié à la distance d'écrantage de Debye-Hückel :

$$\kappa^{-1} = [4\pi(n_S Z + n_i)\lambda_B]^{-1/2}$$

Cette grandeur correspondant à la distance à laquelle le potentiel répulsif de Coulomb est écranté par les contre-ions. Les termes n_s et n_i sont les concentrations en sphères et en contre-ions, et $\lambda_B = e^2/(\varepsilon k_B T)$ est la longueur caractéristique entre les porteurs de charge e à la température T. La somme des trois potentiels est le potentiel de Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeek (DLVO) (Cf. Figure II.7).

Ce potentiel d'attraction diminue fortement d'intensité quand la concentration en électrolyte augmente, en raison d'un effet d'écran des contre-ions de la double-couche. Un empilement ordonné stable des billes n'est donc permis par les répulsions électrostatiques, que pour des concentrations faibles en électrolyte ($<10^{-5}$ M). La présence d'autres sphères chargées modifie les interactions et une attraction à longue distance a été observée, elle est attribuée à une redistribution des couches électriques d'ions et contre-ions autour des particules.

Différentes techniques d'obtention des cristaux colloïdaux s'inspirant des méthodes décrites dans la littérature (Cf. Partie I) ont été envisagées dans ce travail. Les résultats obtenus vont être maintenant décrits plus en détail.

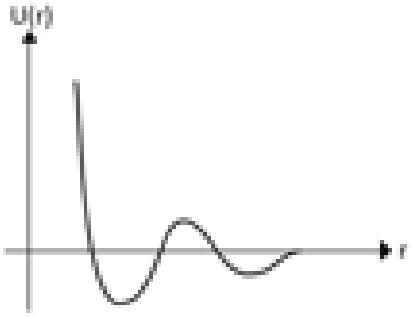


Figure II.7 – Allure du potentiel d'interaction en fonction de r

1.2.2 Sédimentation gravitationnelle

Parmi les méthodes d'obtention de cristaux tridimensionnels, la sédimentation permet d'obtenir de grands domaines ordonnés, jusqu'à 1 cm, sans défauts. De fait, elle est adaptée à la fabrication de cristaux photoniques nécessitant un ordre à longue distance, mais dans notre cas elle est inadéquate. Elle est en effet principalement utilisée dans le cas de suspensions des billes de silice, celles-ci ayant une densité nettement supérieure à celle de l'eau. Il serait nécessaire de modifier le solvant dans le cas des billes de polystyrène en raison de leur faible densité. Rappelons que l'inconvénient majeur de cette technique reste la durée très longue du procédé.

1.2.3 Filtration

Les sphères colloïdales monodisperses s'agencent spontanément en cristal quand elles sont confinées dans un espace restreint. Dans le cas de la filtration, les sphères s'accumulent à la surface d'une membrane dont les pores ont un diamètre inférieur à celui des billes et le solvant est évacué à travers les canaux [3, 69] (Cf. Figure II.8).

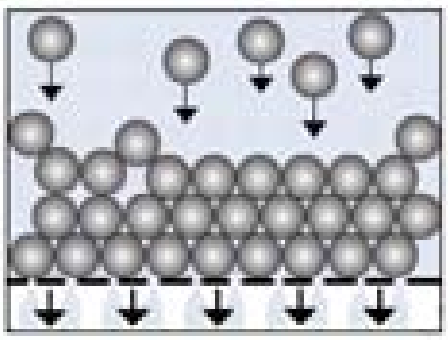


Figure II.8 – Schéma de la formation de cristaux colloïdaux par filtration

C'est la première méthode qui a été testée en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Après dilution, une suspension de billes de concentration choisie est filtrée sur un büchner, à travers une membrane de polycarbonate ayant des pores de 100 nm de diamètre moyen. La filtration est poursuivie jusqu'à séchage du dépôt pour laisser le temps aux billes de se déposer et de s'organiser.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure II.9 ont été pris sur un échantillon obtenu à partir d'une suspension diluée à 0,05 %m (en masse) de billes de 460 nm de diamètre. L'échantillon se présente sous forme d'une fine couche de billes désordonnées de ∼15 μm d'épaisseur. L'augmentation du volume de suspension filtré (de 25 mL à 100 mL) se traduit par une augmentation de l'épaisseur du dépôt sans améliorer la qualité de l'ordre.

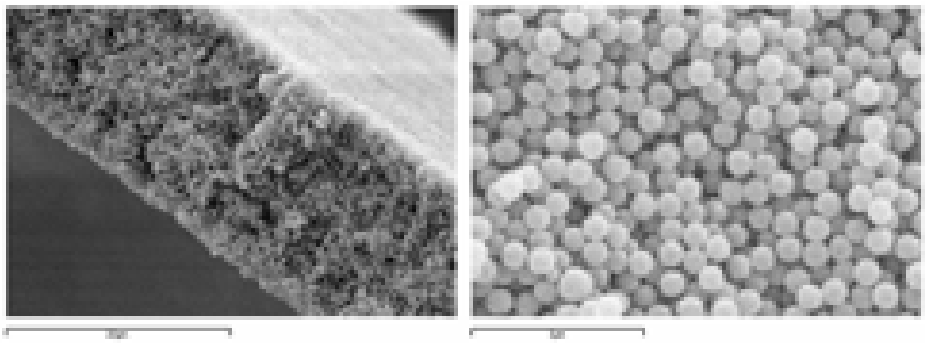


Figure II.9 – Clichés MEB de dépôts obtenus par filtration 0,05 %m (ϕ=460 nm)

La concentration de la suspension semble par contre jouer un rôle important. Il est en effet nécessaire que la suspension soit peu concentrée pour obtenir un bon empilement, toutefois une concentration trop faible (0,05 %m) ne permet visiblement pas de préparer un dépôt ordonné. Il existe donc une gamme de concentration pour lesquelles les sphères s'auto-assemblent et forment des cristaux. Ainsi, la filtration d'une suspension à 0,1 %m de billes identiques aux précédentes conduit à un dépôt relativement ordonné (Cf. Figure II.10).

Cette gamme de concentration évolue suivant le diamètre des billes. Les sphères de petites tailles peuvent en effet former une structure ordonnée pour des concentrations ≤0,05 %m (Cf. Figure II.11).

Les cristaux préparés par cette technique se présentent sous forme de fine couche très fragile. Les échantillons sont très difficiles à manipuler et ils se brisent facilement. La structure est en effet peu dense, car la force créée par le flux du solvant est faible et ne suffit pas à donner une résistance mécanique à l'ensemble. Il est possible d'appliquer une aspiration lors de la filtration pour accélérer le processus et compacter davantage le cristal, mais les essais

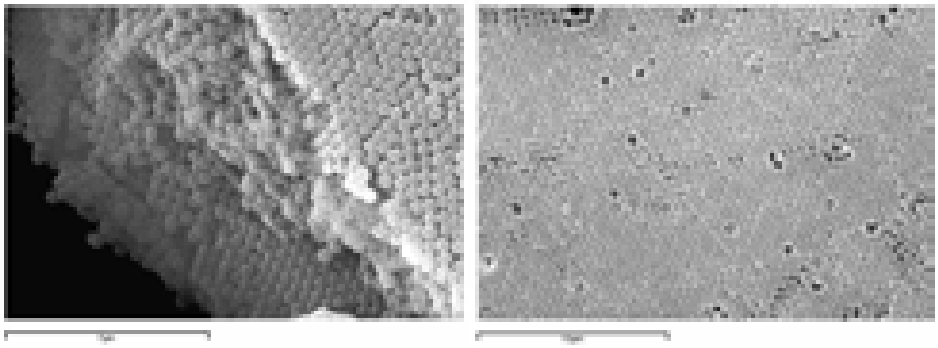


Figure II.10 – Clichés MEB de dépôts obtenus par filtration 0,1 %m (ϕ=460 nm)

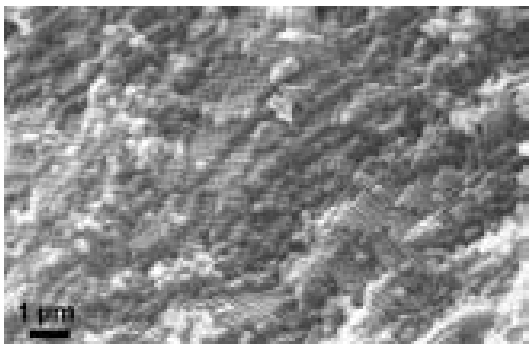


Figure II.11 – Cliché MEB d'un dépôt obtenu par filtration 0,05 %m (ϕ=250 nm)

effectués ont montré que l'ordre est moins bon dans ce cas. Les sphères ont besoin de temps pour s'assembler et trouver la position de moindre énergie.

En raison des grands volumes à filtrer, le temps d'élaboration des cristaux est important comparativement à la quantité de produits obtenue. De plus, les échantillons sont trop fragiles mécaniquement et se désagrègent lorsqu'ils sont mis en présence de solution aqueuse. Pour ces raisons, cette technique a été écartée pour la préparation de nos empreintes.

1.2.4 Évaporation

Le solvant peut également être éliminé par évaporation. Dans ce cas les sphères de PS s'ordonnent à la surface selon un processus d'auto-assemblage convectif [71, 102, 103] (Cf. Figure II.12). Elles sont déposées au cours de l'évaporation sur un substrat plongé verticalement dans la suspension [101]. Cette méthode permet d'envisager une manipulation facile du cristal puisqu'il est déposé sur une lame de verre.

L'évaporation rapide du solvant permet de s'affranchir de la sédimentation, et la formation des cristaux compacts est gouvernée à la surface par des interactions électrostatiques à longue distance qui font s'assembler les colloïdes.

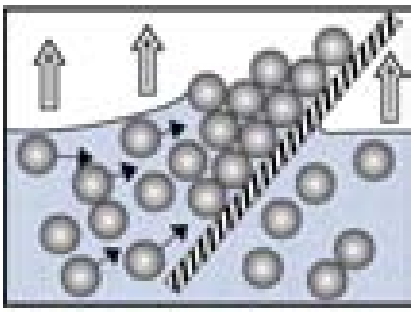


Figure II.12 – Schéma de la formation de cristaux colloïdaux par évaporation

La présence du substrat dans la solution crée un ménisque à l'interface, où l'évaporation va être importante. Les billes vont donc se déposer et la convection au sein de la solution va amener de nouvelles sphères dans cette zone et faire croître le cristal. L'épaisseur du dépôt dépend de la taille des billes, de la concentration de la solution, et de l'inclinaison du substrat.

Dans notre cas, afin de réaliser le dépôt, la suspension est diluée à la concentration voulue (0,05 %m à 4 %m), puis elle est introduite dans un pilulier avec le substrat. Une surface plane et exempte de rugosité est obtenue par un traitement aux ultrasons et un lavage à l'éthanol de la lame de verre. Le solvant (eau ou mélange eau/éthanol) est évaporé à différentes températures, au degré d'humidité ambiant ou à 30 % d'humidité relative. Les échantillons se présentent visuellement sous forme de films plus ou moins fins selon la concentration de la suspension utilisée, présentant des stries horizontales.

Des différences ont été observées au niveau de la qualité de l'empilement lorsque la température d'évaporation est variée entre 25 °C et 55 °C (Cf. Figure II.13). Lorsque l'évaporation est lente (25 °C) l'ordre est observé sur de plus grandes distances que lorsque la vitesse est élevée (55 °C).

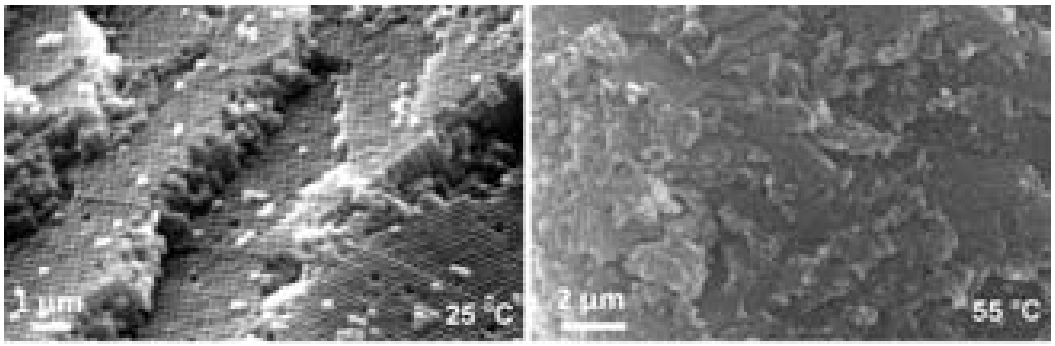


Figure II.13 – Clichés MEB de dépôts obtenus par évaporation (1%w, ϕ=250 nm). 25 °C à gauche, 55 °C à droite

L'effet du solvant a été évalué en remplaçant l'eau par un mélange eau/éthanol. Cela n'est possible que pour de faibles concentrations ≤0,5 %m car la modification de la force ionique de la suspension a tendance à faire s'agréger les billes. Il apparaît que le solvant s'évapore plus rapidement que l'eau seule, et comme il a été remarqué précédemment, une évaporation trop rapide se traduit par une perte de l'ordre à grande distance.

L'observation de dépôts obtenus par évaporation à 55 °C dans une étuve montre que si la concentration est trop faible (<0,5 %m), les billes sont trop dispersées pour profiter efficacement des interactions électrostatiques contrôlant leur empilement (Cf. Figure II.14). Parallèlement, il est possible de produire un cristal tridimensionnel ordonné pour des concentrations allant jusqu'à 4 %m.

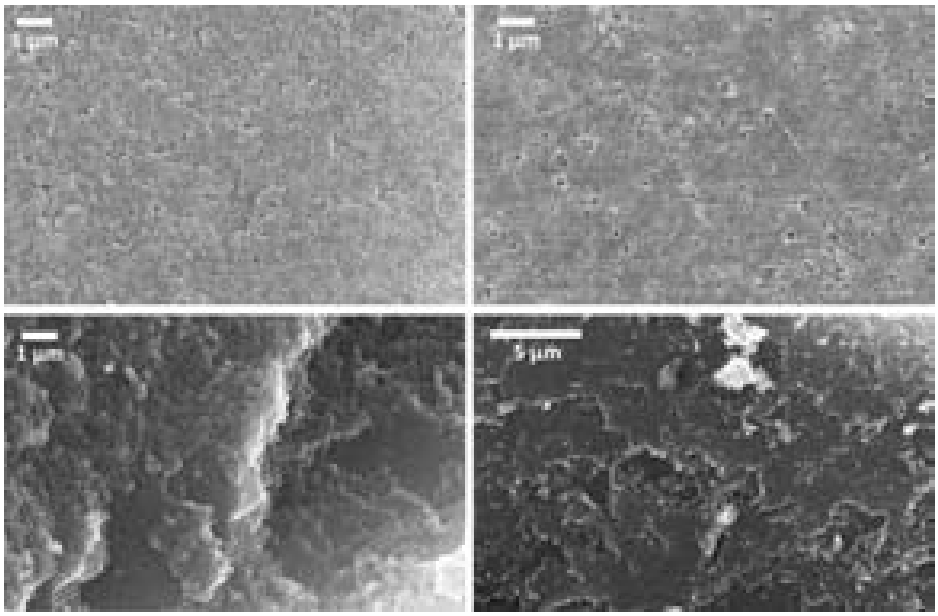


Figure II.14 – Clichés MEB de dépôts obtenus par évaporation à 55 °C. 0,5 %m à gauche, 3,8 %m à droite (ϕ=250 nm)

Les expériences de dépôt ont également été réalisées à un taux hygrométrique contrôlé de 30 % à 55 °C . Les échantillons sont placés dans une atmosphère dont le pourcentage d'humidité relative (%HR) est régulé par une solution d'acide sulfurique. Les échantillons sont disposés sur une grille en-dessous de laquelle une solution aqueuse d'acide sulfurique est placée, l'ensemble étant dans un récipient fermé. L'humidité relative, plus précisemment la pression de vapeur de l'eau, est modifiée selon la concentration en acide sulfurique, en suivant la loi de la tonométrie de Raoult :

> *« la pression partielle du constituant i dans le mélange est égale à sa pression de vapeur saturante pondérée par le titre molaire de ce constituant dans la solution liquide.* $P_i = P_i^{sat} \cdot x_i$ *»*

Ainsi, des tables relient le taux d'humidité à la concentration d'acide et permettent d'obtenir la valeur choisie.

Les clichés MEB (Cf. Figure II.15) montrent que les échantillons préparés dans une enceinte à 30%HR affichent un empilement ordonné sur des zones plus importantes que ceux évaporés à une hygrométrie plus faible (air ambiant).

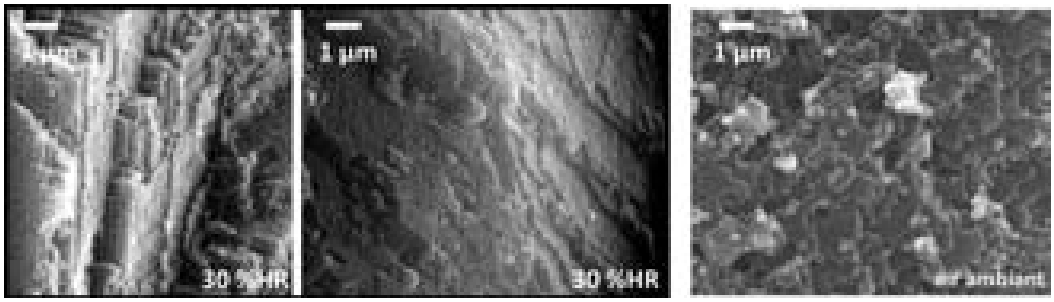


Figure II.15 – Clichés MEB de dépôts obtenus par évaporation (3,8 %w) à 30 %HR à gauche, et à l'air ambiant à droite (ϕ=250 nm)

Il apparaît que la méthode par évaporation permet la préparation de dépôts sur des lames de verre. Lorsqu'ils sont fins, ils adhèrent bien au substrat, cependant, en augmentant leur épaisseur, ils présentent rapidement des craquelures et se décollent de la lame de verre (Cf. Figure II.16). Ils deviennent dès lors difficiles à manipuler.

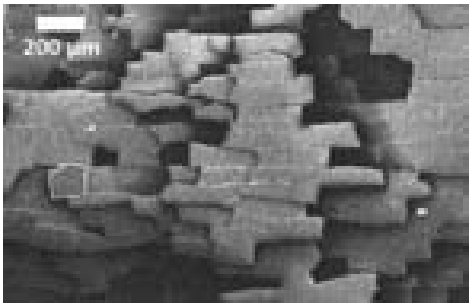


Figure II.16 – Clichés MEB de dépôts obtenus par évaporation (3,8 %, 25 °C)

De plus, lors de l'immersion du cristal dans une solution aqueuse, le cristal a tendance à se détacher du substrat, l'intérêt de la mise en forme en films mince est alors perdu.

Des problèmes similaires à ceux rencontrés pour les échantillons préparés par filtration, à savoir faible quantité de produit, et tenue mécanique insuffisante pour supporter les étapes de formation de la phase hydroxyde double lamellaire, nous ont amenés à écarter également cette méthode.

1.2.5 Centrifugation

La centrifugation consiste à faire sédimenter les billes plus rapidement que par gravitation en imposant une force centrifuge à la suspension [4, 5, 53, 95].

Dans le cas des billes polymères, il faut veiller à ne pas imposer une vitesse de centrifugation trop importante, sans quoi le compactage des sphères est trop élevé et limite l'infiltration des précurseurs [65]. La vitesse minimale permettant la sédimentation des billes a été définie. Pour un temps de 14 h, elle est de 1200 rotations par minutes (rpm) pour des billes de diamètre de 500 nm et va jusqu'à 2000 rpm pour des sphères de 200 nm de diamètre, soit respectivement 158 et 438 unités RCF (*Relative Centrifugal Force*). Le volume de suspension utilisé dans chaque godet est de 50 mL, après centrifugation le surnageant est retiré et le culot séché à l'air (24 h).

Les clichés suivants illustrent la qualité de l'empilement obtenu à partir de suspensions colloïdales diluées à une concentration de 0,5 %m, centrifugées 14 h à 1200 rpm (Cf. Figure II.17).

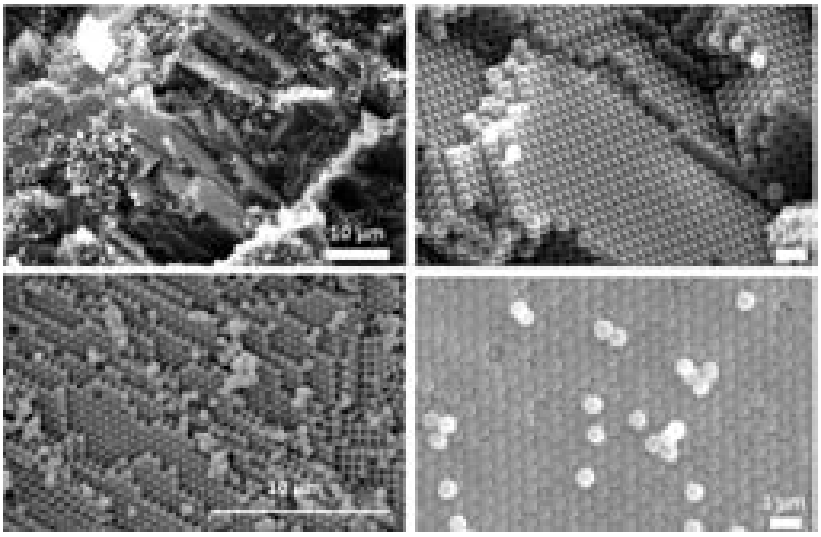


Figure II.17 – Clichés MEB d'opales obtenues par centrifugation, ϕ=470 nm (haut) et 600 nm (bas)

Les observations faites par microscopie électronique montrent que les échantillons sont ordonnés sur la quasi-totalité du solide. En surface, quelques sphères quittent leur position dans le cristal, probablement lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse. Quand ce phénomène est important l'observation de la surface donne l'impression d'un échantillon désordonné, il faut donc veiller à analyser l'échantillon au niveau des fractures.

Afin de savoir si la qualité de l'ordre adopté par les sphères est fonction de la concentration des suspensions initiales, les cristaux ont été préparés pour différentes concentrations (Cf. Figure II.18).

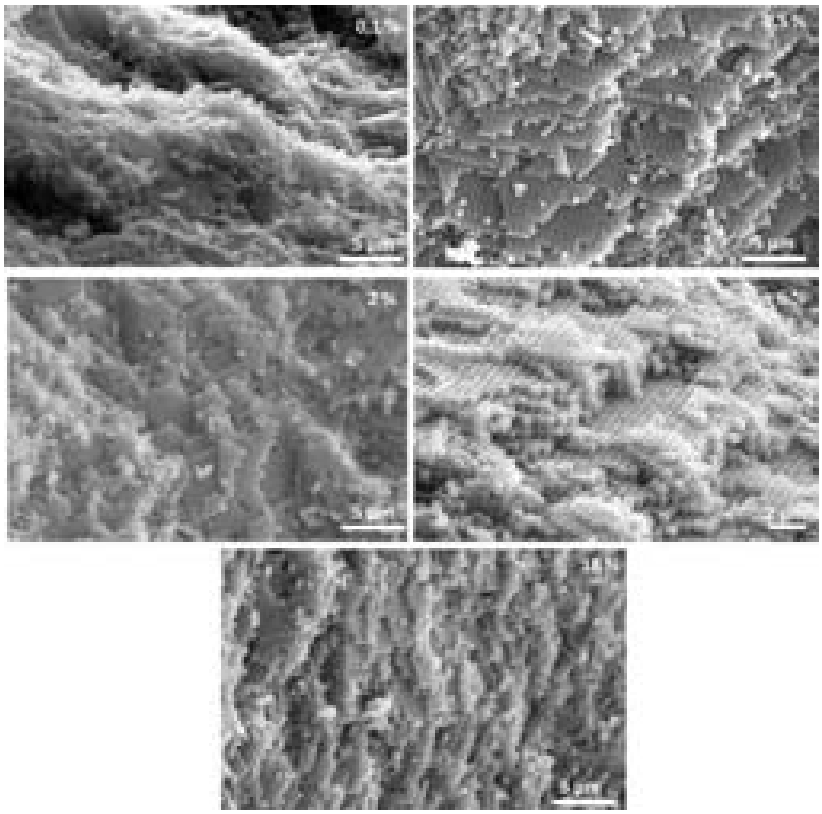


Figure II.18 – Clichés MEB d'opales obtenues par centrifugation pour différentes concentrations, ϕ=600 nm

Dans la gamme étudiée, la concentration de la suspension n'apparaît pas comme un facteur déterminant pour la qualité de l'empilement. En effet, les différentes concentrations aboutissent à des mises en ordre équivalentes.

Nous avons pu vérifier qu'un séchage du cristal plus rapide, à l'étuve (50 °C) ou dans un dessicateur sous vide, dégrade légèrement l'ordre sans diminuer nettement le temps de séchage. À la vue de ces résultats, les cristaux colloïdaux utilisés ont été séchés à l'air libre et à température ambiante.

Concernant ce phénomène, une explication peut être donnée par le fait que la position des billes n'est pas encore fixée à l'issue de la centrifugation, lorsque le surnageant est retiré. Seules les sphères à proximité du fond du godet sont contraintes à s'ordonner et une iridescence est observée. Les billes sont concentrées mais relativement éloignés les unes des autres, séparés par de l'eau, et la mise en ordre définitive des billes s'effectue seulement lors du séchage.

La centrifugation nous permet de synthétiser des cristaux colloïdaux en un temps relativement court (12 h de centrifugation + 24 h de séchage), et surtout en quantité très supérieure aux autres techniques.

La taille et la tenue mécanique de ces opales en font des matériaux faciles à manipuler en comparaison des autres procédés. Les résultats montrent que ces cristaux sont le meilleur compromis entre l'obtention d'un ordre 3D et une quantité suffisante de produit.

La centrifugation a été de fait la méthode utilisée pour la préparation des cristaux dans la suite de ce travail.

1.3 Propriétés de l'opale

1.3.1 Empilement

Les structures cubique faces centrées (CFC) et hexagonal compact (HC) permettent des empilements compacts formés par l'empilement de plans compacts HC (Cf. Figure II.19), respectivement suivant des séquences A-B-C-A ou A-B-A schématisées en figure II.20.

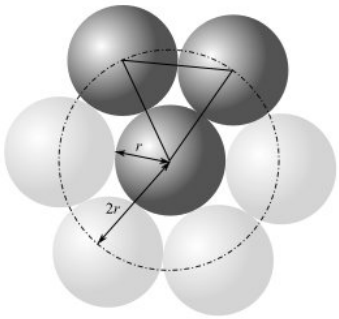


Figure II.19 – Illustration d'un arrangement compact de sphères dures

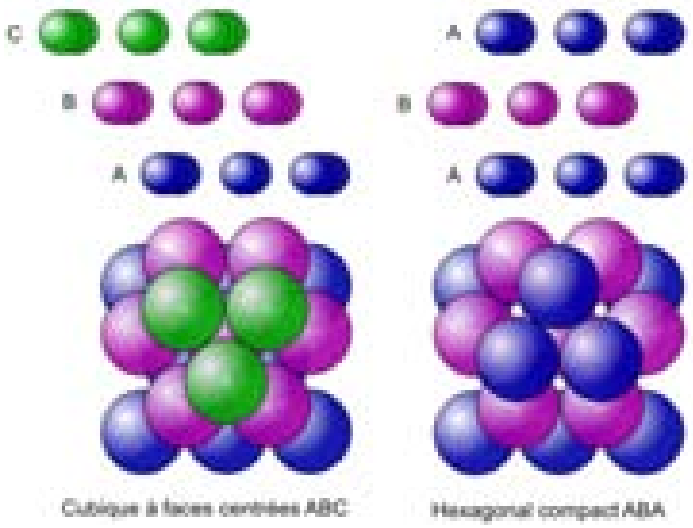


Figure II.20 – Schémas représentant les empilements cubique faces centrées et hexagonal compact

La littérature rapporte que, dans le cas de la centrifugation, comme pour les autres techniques (filtration, sédimentation, évaporation), des structures polycristallines sont obtenues, présentant des empilements CFC ou HC [54, 94, 282], avec des défauts à des intervalles de ∼10-100 fois la maille unitaire [282]. Même la sédimentation lente [63] ne permet pas d'éviter la présence de ces défauts.

Les entropies des deux arrangements CFC et HC sont très proches, d'où leur coexistence, mais la structure la plus stable théoriquement est CFC [283, 284]. Cela a été confirmé par des observations expérimentales sur des cristaux de billes de silice obtenus par sédimentation gravitationnelle [285] et sur des cristaux de billes de PS résultant d'une centrifugation [95].

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage nous ont permis de confirmer que les cristaux obtenus par les différentes techniques au cours de cette étude présentent essentiellement des empilements CFC, la structure HC n'est observée qu'en de rares endroits. Sur les clichés suivants sont mis en évidence les plans compacts HC où chaque bille est en contact avec six autres et les séquences d'empilement de ces plans pour former la structure CFC (Cf. Figure II.21).

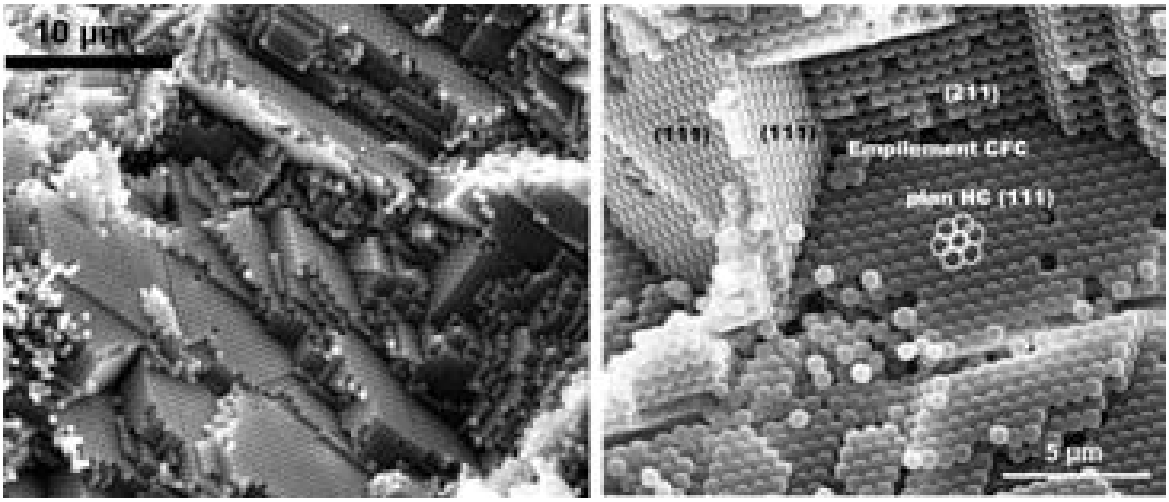


Figure II.21 – Clichés MEB d'opales mettant en évidence les plans cristallographiques de l'empilement CFC adopté par les billes de polystyrène

Pour les deux types d'empilements, l'espace libre théorique pour la formation du matériau, déduit des calculs de compacité, représente une fraction volumique de 0,26 %.

1.3.2 Renforcement des cristaux

Certains auteurs renforcent mécaniquement les cristaux de billes de silice par traitement thermique sous air à 700-750 °C et dans le cas du PS par un chauffage modéré juste au dessus de la température de transition vitreuse (Tg ≈ 105 °C) pendant un temps court [116],

par exemple 115 °C pendant 5-10 min pour le PS [63]. Les essais effectués au laboratoire ont montré que c'est une opération délicate qui induit une diminution importante de la quantité de produit final, le volume disponible au sein du cristal étant réduit et moins accessible du fait du colmatage des interstices. Dans notre étude, les cristaux colloïdaux ont donc été utilisés directement sans traitement ultérieur.

Chapitre 2

Obtention d'hydrotalcite macroporeux

2.1 Généralités

Une fois l'opale fabriquée, l'objectif suivant est de synthétiser une matrice HDL au sein de cette empreinte. Il a été souligné dans le chapitre précédent, que de nombreux matériaux de nature différente ont été élaborés par la méthode des opales inverses. Les précurseurs de ces phases pouvant être sous forme gazeuse, liquide ou solide (Cf. Partie I.1). Malgré la variété importante de matrices macroporeuses préparées par la méthode des opales inverses, elle concerne exclusivement des matériaux à structure tridimensionnelle (métaux, oxydes). L'application de cette technique à la structuration de matrices lamellaires n'a jamais été reportée à notre connaissance.

En partant de nos connaissances sur les méthodes d'obtention et la chimie des phases HDL (présentées dans le premier chapitre), la réalisation de trempes successives s'est avérée la voie la plus appropriée. La première imprégnation ayant lieu dans une solution de sels métalliques divalent et trivalent et la seconde dans une solution d'agent précipitant tel que la soude.

L'utilisation d'infiltrations successives a déjà été mis en œuvre dans cette méthode en autre par Stein et coll. [82, 116], essentiellement pour des compositions difficiles à obtenir par procédé sol–gel et pour s'affranchir de la sensibilité à l'humidité de la technique. Dans ce cas, les précurseurs sont essentiellement des acétates. Une fois infiltrés, ils sont convertis en oxalates lors d'une seconde infiltration dans l'acide oxalique.

Finalement, des oxydes et des carbonates macroporeux (NiO, ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, $CaCO_3$, Co_3O_4) sont produits après élimination de l'empreinte polymère. Des mélanges al-

koxydes/acétates ont également été utilisés pour la synthèse de pérovskites macroporeuses $PbTiO_3$ ou $BaTiO_3$ [286]. Si le traitement thermique est effectué dans une atmosphère inerte ou réductrice suivant le potentiel électrochimique, les métaux (Ni, Co, Fe, Ge) peuvent être synthétisés [287]. Ainsi le nickel est obtenu par décomposition de l'oxalate à 450 °C sous atmosphère neutre suivant la réaction : $MC_2O_4 \longrightarrow M + 2\,CO_2\uparrow$ [77].

2.2 Formation de la matrice

2.2.1 Conditions d'imprégnation

Les deux opérations d'imprégnation (sels et soude) ont été optimisées en termes de quantité et de qualité de produit pour la préparation d'une phase hydrotalcite $Mg_2Al{-}CO_3$. Cette matrice présente l'avantage de pouvoir précipiter dans une gamme large de valeurs de pH (8-11) et ne nécessite pas des conditions de synthèse trop drastiques. Ceci est particulièrement intéressant pour mettre au point cette méthode qui ne permet aucun contrôle de pH, habituellement utilisé pour la synthèse des phases HDL.

Une solution 1M de sels métalliques avec un rapport M^{II}/M^{III}=2 avec M^{II}]=0,666 M et [M^{III}]=0,333 M) est préparée. Cette solution peut être purement aqueuse, mais afin d'abaisser la viscosité et donc d'améliorer l'infiltration au sein de l'empreinte, des solutions eau:éthanol (1:1) ont également été utilisées.

L'imprégnation est effectuée en introduisant des morceaux de cristal colloïdal de quelques millimètres de côté (∼1 g) dans la solution de chlorures (∼10 mL) et en laissant infiltrer pendant des durées allant de 3 à 40 h dans des flacons fermés. L'ensemble est ensuite filtré sur büchner pour évacuer l'excès de solution, avant d'être finalement séché à l'étuve (40 °C).

Dans une deuxième étape, le cristal imprégné des sels métalliques est trempé dans 10 mL de solution de soude 2M durant des périodes allant de 3 h à 40 h. Le composite est recueilli par filtration sur büchner.

Concernant la concentration des sels choisis, Holland et coll. [70] rapportent, dans le cas d'alkoxydes, qu'une diminution de la concentration en précurseur induit une diminution de la quantité de solide se formant dans les interstices. Ce qui se traduit par des parois plus fines et par l'augmentation de la taille des canaux entre les pores. Dans le cas de dilutions importantes, le cristal colloïdal peut se disperser dans le solvant, des défauts peuvent également être générés du fait de l'écartement des billes dans le solvant. Dans ces conditions, la quantité de matière étant moins importante, le squelette solide est parfois trop fragile pour maintenir un réseau bien structuré près élimination de l'empreinte.

Les expériences réalisées à partir de solutions de concentration en sels métalliques inférieures à 1M (0,1M) montrent effectivement une diminution importante de la quantité de

matière produite. Aussi une concentration de 1 mol.L^{-1} a été systématiquement employée pour les solutions de sels métalliques, et afin de respecter les rapports stœchiométriques la concentration de la solution de soude a été fixée à 2M.

La concentration des sels étant fixée, différents paramètres ont été étudiés : la nature du solvant, le temps d'imprégnation (Cf. Tableau II.5), et le nombre d'imprégnations .

Tableau II.5 – Différentes conditions expérimentales utilisées pour la formation des matrices HDL

Concentration (mol.L^{-1})		Solvant		Temps d'imprégnation (h)	
sels	soude	sels	soude	sels	soude
1	2	eau	eau	40	14
1	2	eau:éthanol	eau	40	14
1	2	eau:éthanol	eau:éthanol	40	14
1	2	eau:éthanol	eau	14	14
1	2	eau:éthanol	eau	3	14
1	2	eau:éthanol	eau	3	3
1	2	eau:éthanol	eau	14	3
1	2	eau:éthanol	eau	40	3
1	2	eau:éthanol	eau	40	40
1	2	eau:éthanol	eau	14	40
1	2	eau:éthanol	eau	3	40
1	2	eau:éthanol	eau	3	3

2.2.2 Influence des différents paramètres

Les solvants

L'étape importante dans l'obtention de la matrice est l'infiltration des précurseurs. Il est nécessaire que les solutions mouillent efficacement le cristal pour remplir au maximum les espaces entre les billes, d'où l'intérêt de moduler la nature du solvant. L'utilisation d'une solution de sels purement aqueuse ne permet pas d'immobiliser une quantité satisfaisante de précurseur. En effet, la quantité de produit recueillie est si faible qu'aucune analyse n'est possible. Le caractère très hydrophobe du cristal est défavorable à une pénétration et une diffusion de la solution aqueuse de précurseurs au sein du cristal. L'adsorption ne peut avoir lieu finalement qu'à la surface externe des morceaux du cristal 3D de billes de PS.

Afin de lever ce frein, un mélange eau:éthanol de rapport 1:1 en volume a été utilisé, permettant une meilleure mouillabilité du cristal. Le remplacement de l'air présent dans les

interstices du cristal par la solution de précurseurs se traduit visuellement par la chute des morceaux du cristal au fond du flacon, dans le cas de la solution aqueuse le cristal flotte à la surface quel que soit le temps de contact.

L'influence de la nature du solvant contenant l'agent précipitant a également été observé. Aussi, la soude a été dissoute soit dans l'eau pure soit dans un mélange 1:1 eau:éthanol. Les échantillons obtenus après précipitation des sels dans chacune des deux solutions présentent des spectres infrarouge et des diagrammes de diffraction des rayons X semblables, traduisant la présence conjointe du PS et de la phase HDL.

Sur les spectres d'absorption infrarouge (Cf. Figure II.22), les bandes les plus intenses sont celles du polystyrène, identiques à celles observées pour le cristal seul (Cf. Figure II.5 page 57).

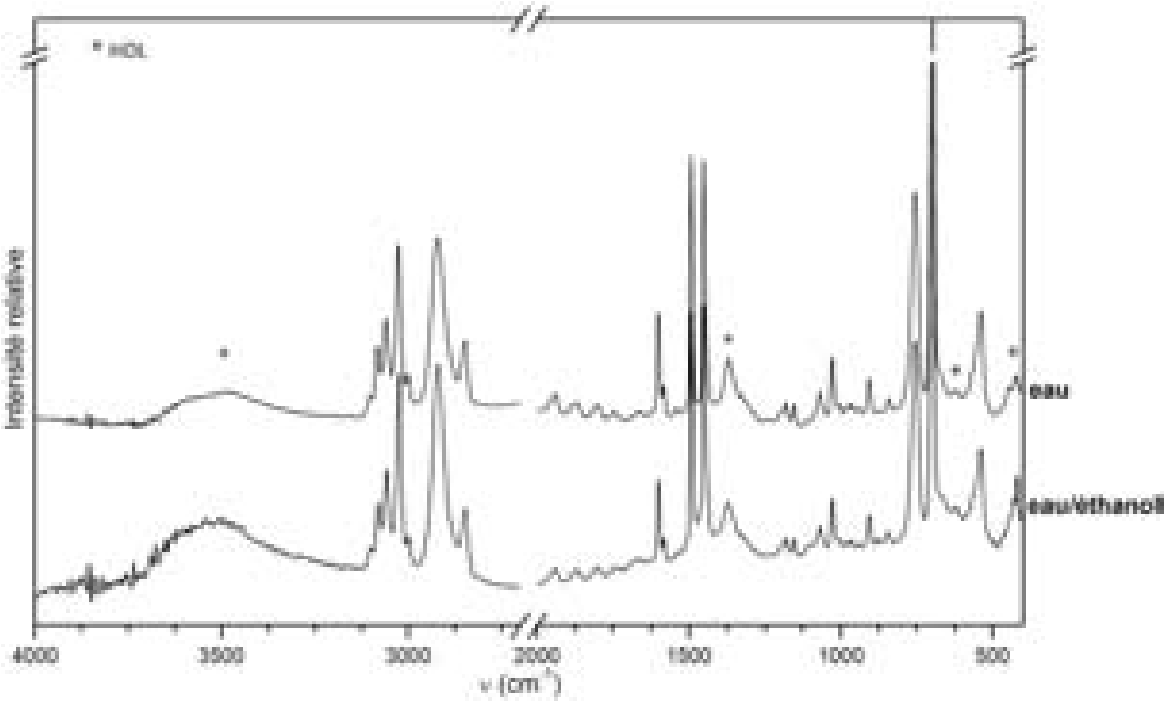


Figure II.22 – Spectres infrarouge d'échantillons obtenus par précipitation à partir de solutions de soude dans l'eau et dans un mélange eau:éthanol 1:1

La présence de la matrice s'exprime par les bandes de vibration du réseau attendues, les bandes de vibration de valence ν(O–M) à 618 cm^{-1} (E_u), et les bandes de vibration de déformation δ(O–M–O) à 420 cm^{-1} (E_u), auxquelles s'ajoute la bosse large vers 3000 cm^{-1} attribuée à l'eau adsorbée et la bande à 1365 cm^{-1} correspondant aux anions carbonate intercalés.

La faible proportion massique de phase HDL dans l'échantillon, ajoutée au signal intense attribué au polystyrène, rend cependant difficile l'identification des bandes de vibrations

dues à la matrice inorganique.

Sur les diffractogrammes des rayons X, les mêmes remarques peuvent être faites. La signature de la phase HDL est en grande partie masquée par la raie large du PS. Toutefois, les raies principales associées à la périodicité des feuillets (00ℓ) à 11,4° et 22,8° peuvent être distinguées, ainsi que les deux raies entre 60° et 63° en 2θ caractéristiques des phases HDL et correspondant à l'ordre au sein des feuillets (Cf. Figure II.23).

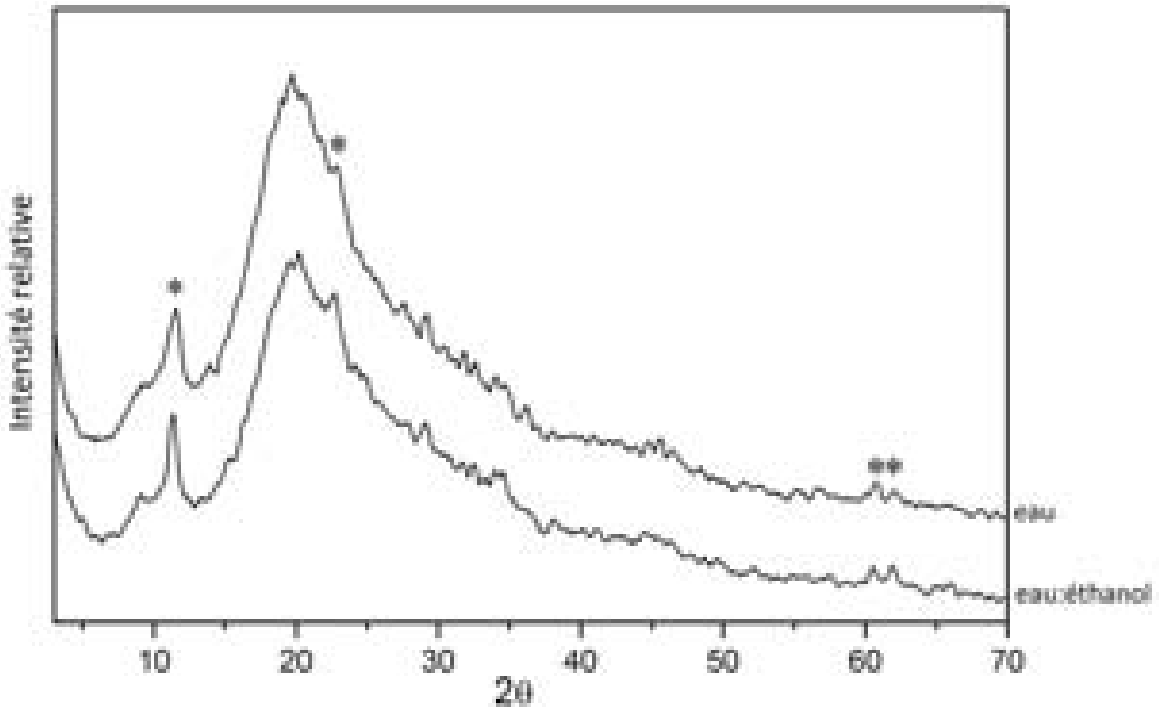


Figure II.23 – Diffractogrammes des rayons X d'échantillons obtenus par précipitation à partir de solutions de soude dans l'eau et un mélange eau:éthanol

Ces résultats confirment l'obtention d'un composite HDL/PS, quel que soit le solvant utilisé pour la soude, eau ou eau/éthanol. Toutefois, les morceaux de cristal se délitant fortement dans un mélange eau/éthanol, nous avons opté pour l'utilisation d'une solution aqueuse de soude. Le caractère hydrophobe du cristal est réduit suite à l'adsorption des sels et n'oppose plus d'obstacle à l'infiltration de la soude.

Influence des temps d'imprégnation

Une fois les solvants choisis, nous nous sommes intéressés à l'effet des différentes durées d'imprégnation dans la solution de chlorures métalliques (t_{sels}) et dans la soude (t_{soude}).

En conservant un temps constant, le second a été varié entre 3 h et 40 h. Ces paramètres ont été croisés, et la durée d'imprégnation de la soude a ainsi été variée pour différents temps de contact avec les sels.

Le suivi des échantillons a été effectué par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X. Par souci de clarté seuls les résultats aux temps minimum et maximum sont représentées sur les figures II.24 et II.25.

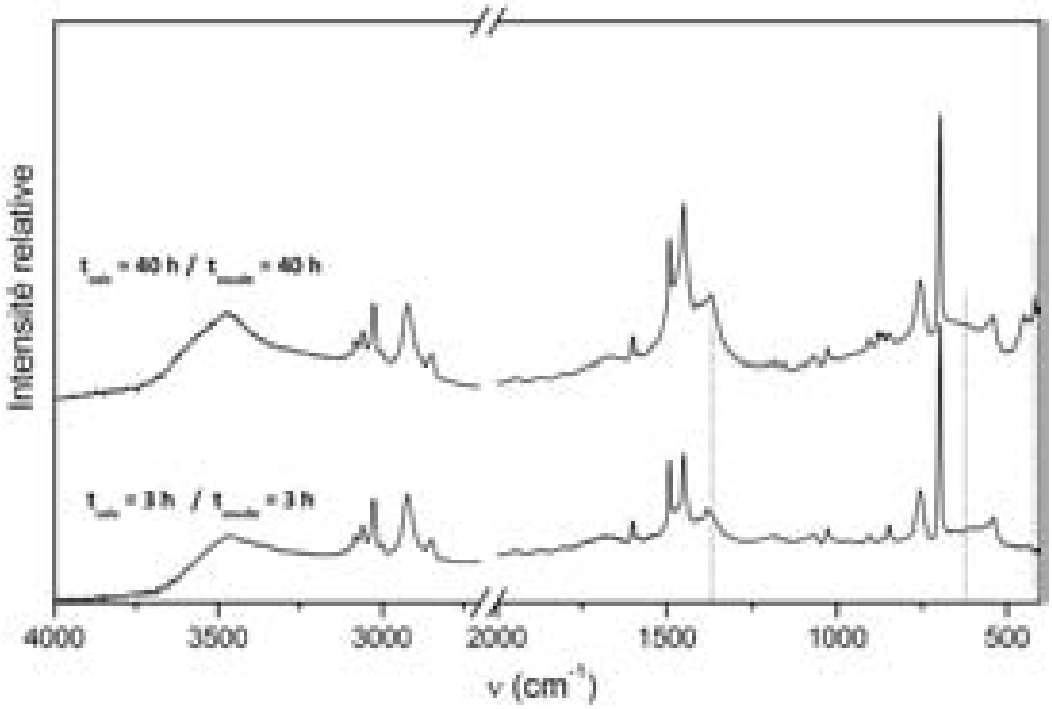


Figure II.24 – Spectres infrarouge d'échantillons obtenus à différents temps d'imprégnations

Les résultats montrent l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration liées au réseau inorganique sur les spectres infrarouge et une meilleure définition des raies caractéristiques sur les diffractogrammes des rayons X de la phase HDL lorsque tsels augmente de 3 h à 40 h. Cela traduit la formation de phases légèrement mieux cristallisées. L'utilisation d'un temps trop court pour l'infiltration de la soude (<9 h) pour différents tsels ne permet pas l'obtention de matrices bien cristallisées et la signature de ces phases est peu intense sur les diffractogrammes des rayons X et les spectres infrarouge.

L'augmentation de ce temps de contact se traduit par l'augmentation d'intensité des raies de la phase HDL sur les diffractogrammes des rayons X. Parallèlement, les bandes infrarouge associées à la matrice HDL présentent également des intensités plus élevées.

Alors que le temps d'imprégnation des sels n'influe que légèrement sur la cristallinité des phases HDL, tsoude a un effet plus important. L'imprégnation dans l'agent précipitant doit en effet être suffisamment longue (>14 h) pour obtenir une phase bien cristallisée.

Par diffraction des rayons X, il apparaît que des phases parasites, essentiellement NaCl et Na_2CO_3, sont parfois présentes.

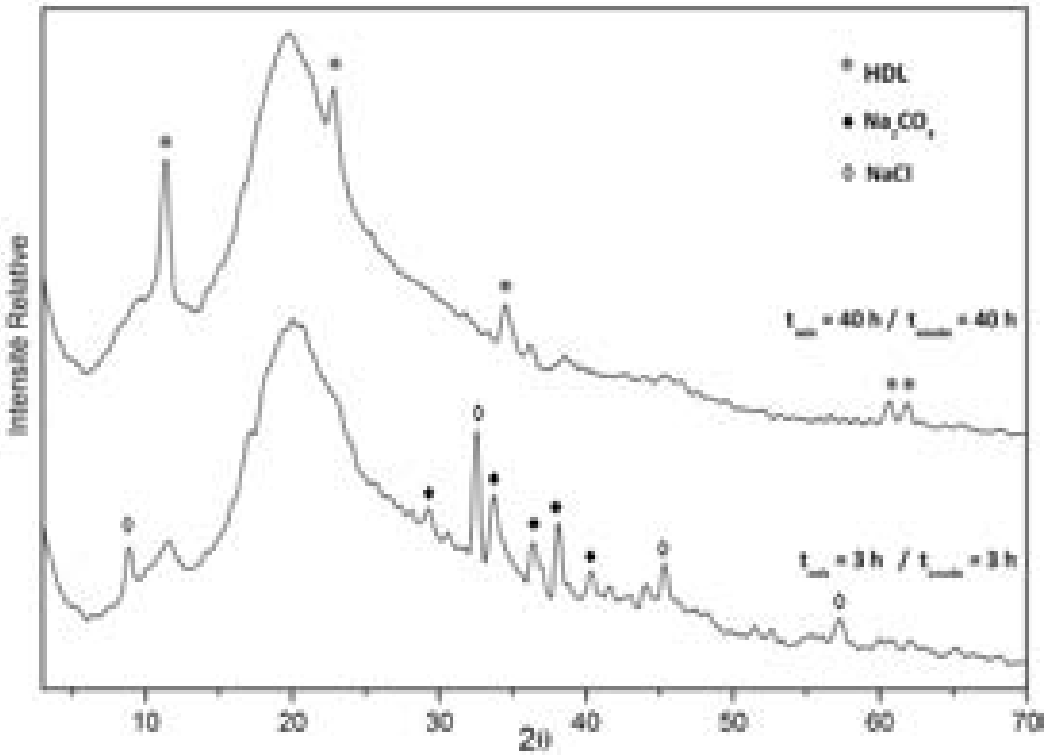


Figure II.25 – Diffractogrammes des rayons X d'échantillons obtenus à différents temps d'imprégnation

Celles-ci sont particulièrement observées pour les échantillons imprégnés par la soude pendant des temps courts. La présence de ces phases, solubles dans l'eau, peut s'expliquer par une précipitation causée par leur concentration élevée dans les interstices. Le fait qu'elle soient moins présentes pour des temps de contact (tsoude) longs laisse supposer qu'elles se dissolvent ensuite lorsque les concentrations entre les espaces interstitiels et l'extérieur du cristal sont rééquilibrées par un phénomène de diffusion.

Les résultats qui viennent d'être présentés ont permis d'optimiser les durées nécessaires d'imprégnation dans les sels et la soude. Un temps trop court passé en contact avec la solution de sels limite l'absorption des précurseurs, et afin de permettre la cristallisation de phase inorganique et limiter la présence de phases indésirables telles que Na_2CO_3 ou NaCl, il faut laisser la réaction de précipitation se dérouler sur une durée suffisante, supérieure à 14 h.

2.2.3 Effet du lavage

Afin de s'assurer de la dissolution complète des phases indésirables, NaCl et Na_2CO_3, les échantillons sont rincés avec de l'eau déionisée après l'étape de filtration de la soude. La disso-

lution de ces espèces est mise en évidence par la figure II.26 qui montre les diffractogrammes d'un composite ayant subit un lavage (A) ou non (B).

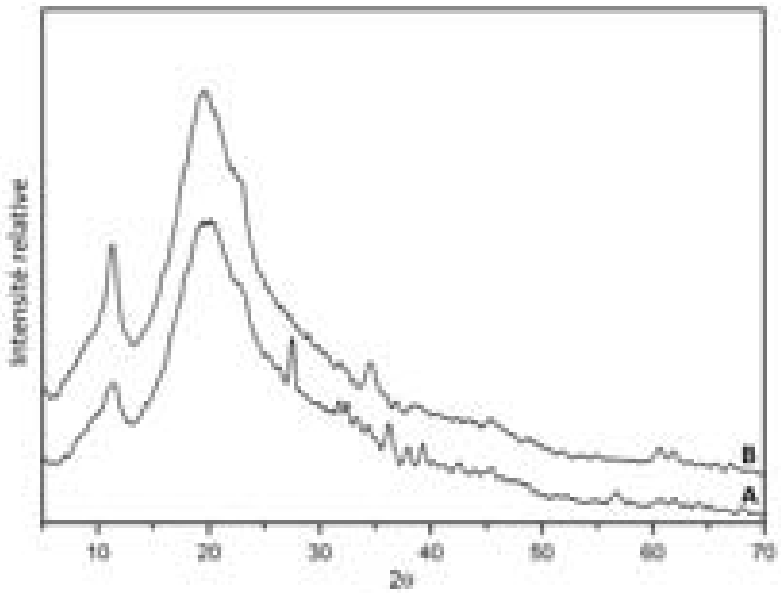


Figure II.26 – Diffractogrammes des rayons X d'échantillons non lavés (A) et lavés (B) après précipitation de la phase HDL

2.2.4 Effet du nombre d'imprégnations

En parallèle à l'optimisation des conditions de formation de la matrice HDL au sein du cristal en deux étapes, la répétition de ces étapes a été envisagée. Pour certains types de précurseurs, des auteurs répètent en effet les étapes d'infiltrations afin d'augmenter la quantité de matière dans les interstices [5].

Les diffractogrammes de la figure II.27 montrent que lorsque le procédé de formation (sel+soude) est répété trois fois (B), les proportions de Na_2CO_3 et NaCl sont très importantes et également que la phase HDL est mieux cristallisée que lors d'une seule séquence d'imprégnation (A).

Dans notre cas, la mise en contact répétée avec les solutions provoque la dégradation des échantillons, en particulier lors de l'immersion dans la solution eau/éthanol de sels métalliques. Cela conduit à la désagrégation des cristaux sous forme de poudre, aidée par l'écartement des billes dans le solvant. La quantité de matière produite n'étant pas supérieure, ce n'est pas une procédure qui a été retenue.

Par imagerie électronique, il s'avère que les échantillons présentent de nombreuses zones totalement recouvertes d'amas lisses (Cf. Figure II.28).

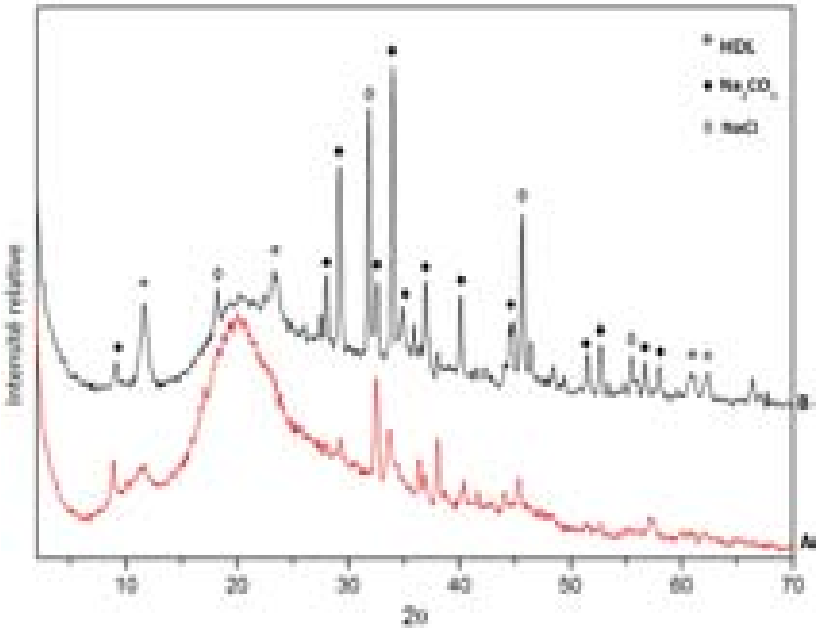


Figure II.27 – Diffractogrammes des rayons X d'échantillons imprégnés une fois (A) et trois fois (B) par les sels métalliques et la soude

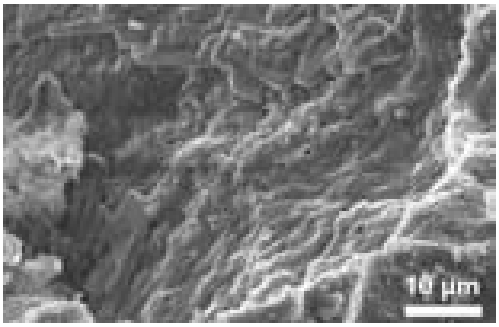


Figure II.28 – Clichés MEB d'un échantillon imprégné trois fois

Il semble donc qu'une fois la matrice HDL formée lors de la première séquence, elle occupe tout l'espace interstitiel et en bloque l'accès. Les interstices sont remplis et la précipitation des phases s'effectue alors à la surface externe des morceaux d'opale au cours des imprégnations suivantes. La cristallisation de la phase HDL n'étant pas confinée dans les interstices, elle est plus importante et se traduit par des raies plus fines et intenses sur les diffractogrammes.

Les observations précédemment effectuées nous ont permis de définir les meilleures conditions pour obtenir un cristal ordonné de billes de PS, et pour former une phase HDL dans les interstices de cette opale synthétique. Une solution de sels 1M eau/éthanol et une solution

aqueuse de soude 2M sont imprégnées une fois successivement pendant ∼40 h. Les composites sont finalement lavés à l'eau déionisée, avant d'être séchés à l'air libre.

L'analyse des composites HDL/PS par microscopie électronique (Cf. Figure II.29) ne permet pas réellement de discerner la présence de la phase HDL autour des billes de polystyrène. La matrice doit enrober les billes de polystyrène et adopter une forme globale arrondie difficilement perceptible.

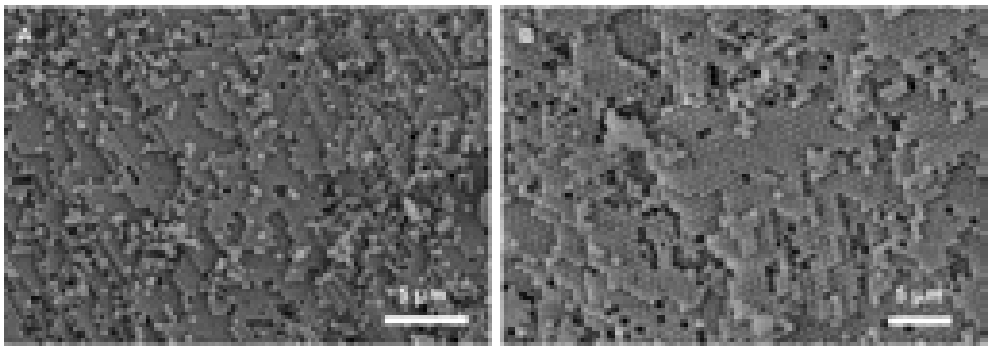


Figure II.29 – Clichés MEB du cristal (A) et du composite PS/HDL (B) après précipitation de la phase HDL dans les interstices du cristal colloïdal

2.3 Élimination de l'empreinte

Une fois la matrice HDL formée au sein du cristal de billes de PS, la porosité est libérée en éliminant l'empreinte en vue d'obtenir le matériau poreux, réplique de l'opale. Comme il a été précisé précédemment, dans le cas des billes de polystyrène cela peut être réalisé soit par dissolution dans un solvant organique soit par calcination. Ces deux techniques ont donc été envisagées.

2.3.1 Par dissolution

Dans un premier temps, l'élimination du polystyrène a été envisagée par dissolution. Dans la littérature, les auteurs réalisent cette étape, soit par simple immersion dans le solvant [5, 86, 288], ou bien via le procédé d'extraction Soxhlet [2, 70], avec comme solvant le toluène ou un mélange 1:1 en volume de tétrahydrofurane (THF) et d'acétone.

La méthode employée au laboratoire a consisté à immerger les morceaux de composite PS/HDL dans le solvant. Aucune agitation n'est appliquée, ceci afin d'éviter de détruire la structure poreuse.

Les deux solvants, toluène et mélange tétrahydrofurane/acétone, ont été testés pour l'élimination de l'opale de PS, sans qu'une différence notable ne soit relevée. Typiquement,

1 g de composite est plongé dans 15 mL de toluène pendant 24 h. Le liquide est ensuite séparé du solide par filtration ou centrifugation. Cette étape doit être répétée au moins trois fois afin de solubiliser la totalité du polystyrène.

La spectroscopie infrarouge est la méthode de choix pour suivre l'élimination progressive du polymère et confirmer sa dissolution complète (Cf. Figure II.30).

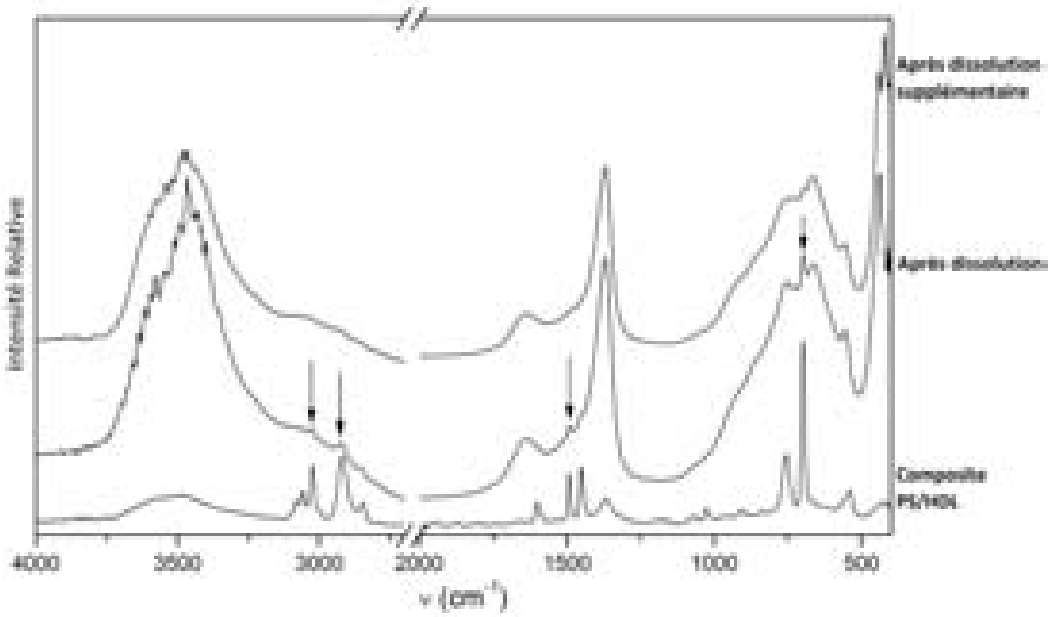


Figure II.30 – Spectres infrarouge d'échantillons obtenus après dissolution de l'empreinte de polystyrène

Aussi, après dissolution du polystyrène, les spectres infrarouge sont fortement modifiés. Ils présentent :

- un massif entre 3800 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} lié aux vibrations de valence des groupements hydroxydes des feuillets (OH···H_2O : 3470 cm^{-1}; OH···CO_3 : 3040 cm^{-1}) et des molécules d'eau
- une bande large peu intense à 1650 cm^{-1} correspondant à la bande de déformation de l'eau δH_2O
- une bande intense à 1365 cm^{-1} caractéristique de la vibration ν_3 des ions carbonate (liée à l'épaulement à ~950 cm^{-1} de la ν_s)
- un massif allant de 1150 cm^{-1} à 500 cm^{-1} regroupe les bandes de vibrations de valence du réseau νM–O (557 cm^{-1}) ainsi que la vibration de déformation plane des groupes hydroxydes (épaulement à 860 cm^{-1}, 664 cm^{-1})
- les bandes à plus bas nombre d'onde (440 cm^{-1}, 421 cm^{-1}) sont reliées aux vibrations de déformation δM–O–M dans le feuillet

Ces différentes bandes sont caractéristiques des matrices HDL [200]. Soulignons que toutes les bandes relatives au PS, très intenses dans le composite PS/HDL, ont disparu après le cycle de dissolution.

Parallèlement, les diffractogrammes des rayons X des produits obtenus suite à la dissolution du PS sont également typiques des phases de type hydrotalcite, présentant une série de raies (00ℓ) à faible θ donnant accès à la distance interlamellaire et à plus grand θ les raies de diffraction $(h0\ell)$, $(0k\ell)$ et $(hk0)$ qui confirment la structure du feuillet HDL, structure hexagonale de symétrie rhomboédrique $R\bar{3}m$ (Cf. Figure II.31).

La comparaison du diffractogramme de la phase HDL ainsi préparées avec celui d'une phase similaire obtenue par coprécipitation à pH constant met en évidence la similitude malgré un élargissement des raies et des intensités plus faibles. Cela peut s'expliquer par l'absence de contrôle du pH lors de la précipitation au sein des interstices, la réaction s'effectue dans un milieu sursaturé, et la cristallisation est diminuée. De plus le confinement ne permet pas aux cristallites de croître autant qu'en solution aqueuse classique.

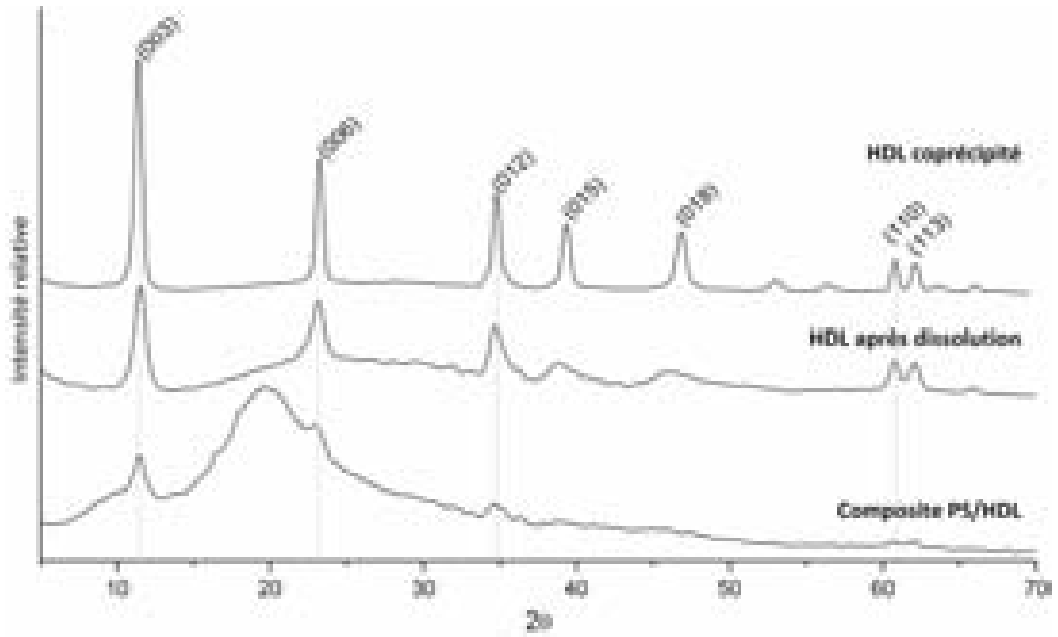


Figure II.31 – Diffractogrammes des rayons X du composite PS/HDL avant et après dissolution de l'empreinte de PS

Les diffractogrammes présentent également un fond amorphe qui traduit la présence de phases non cristallisées. Il est possible que ces phases soient des hydroxydes d'aluminium ou de magnésium amorphes. Les paramètres de maille déterminés graphiquement à partir du diffractogramme sont : $a = 2\mathrm{d}_{(110)} = 3{,}05$ Å et $c = 3\mathrm{d}_{(003)} = 23{,}2$ Å.

La valeur du paramètre c correspond à l'intercalation d'anions carbonate dans l'espace interlamellaire. Aucune précaution n'ayant été prise pour éviter leur présence au cours de la précipitation, ce sont ces anions qui sont préférentiellement intercalés dans les matrices préparées.

Ces résultats confirment qu'à l'issue de l'imprégnation, de la précipitation des sels et de la dissolution de l'opale de PS, une phase HDL est synthétisée.

La figure II.32 rassemble les clichés de microscopie électronique à balayage à différents agrandissements d'une phase produite après dissolution.

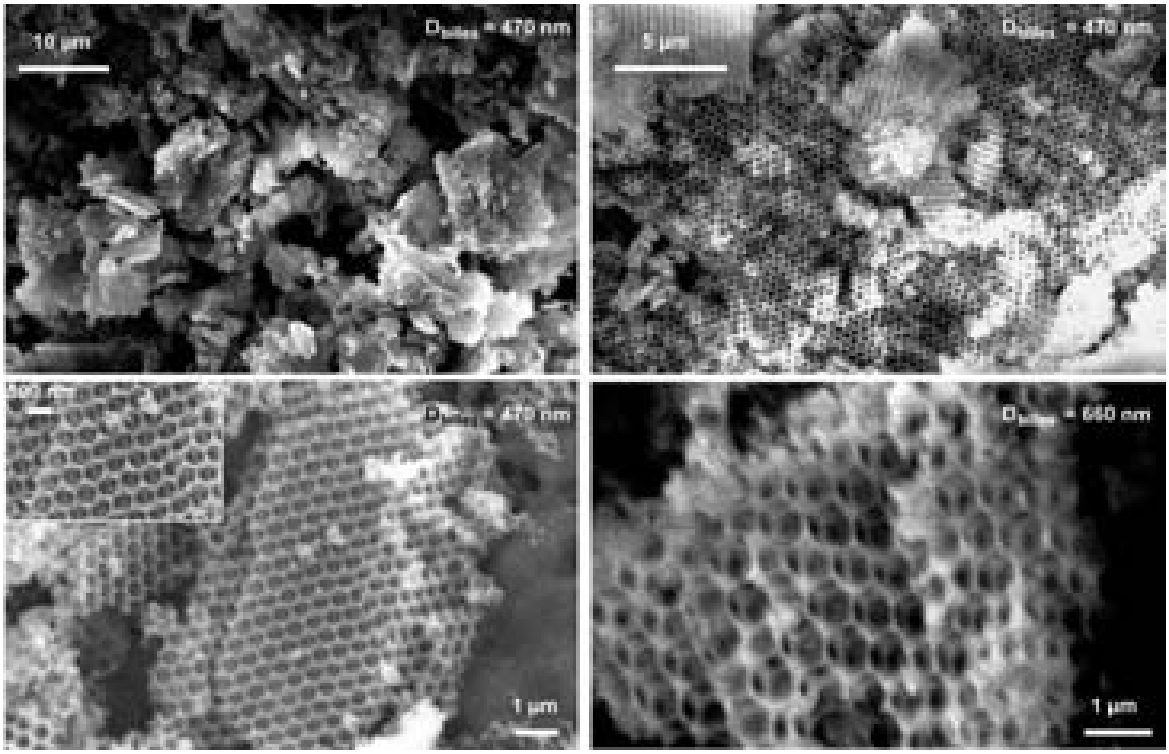


Figure II.32 – Micrographies MEB de matrices macroporeuses HDL obtenues après dissolution de l'empreinte de PS

À l'évidence, la matrice HDL présente bien la structuration espérée à l'issue des différentes étapes du procédé infiltration - précipitation - dissolution. En effet, les clichés montrent clairement l'obtention majoritaire d'un réseau ordonné de cavités sphériques, image inverse de l'opale synthétique, délimité par des parois constituées d'HDL, donnant lieu à une structure HDL macroporeuse. Les plans compacts hexagonaux de la structure cubique faces centrées sont bien visibles sur les clichés. Chaque sphère de PS est en contact avec douze autres [63]. Le matériau ne pouvant se former à l'emplacement correspondant aux points de contact entre les sphères de polystyrène du cristal. Il en résulte, après dissolution, la création d'ouverture entre les pores. Ainsi chaque pore possède idéalement douze canaux qui le relient

avec les douze pores voisins de l'opale inverse. Cette interconnectivité apparaît comme un avantage pour les phases HDL facilitant la diffusion au cœur du matériau. Le diamètre des macropores observé est plus faible que celui des billes de PS constituant le cristal de départ, comme classiquement observé dans la littérature. Les différents résultats obtenus pour des diamètres de billes variés sont reportés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 – Caractérisation de la morphologie de structures macroporeuses obtenues après dissolution de l'empreinte

ϕbilles (nm)	ϕpores (nm)	épmurs (nm)	ϕfenêtres (nm)	retrait (%)
670	505±15	90±10	200±20	25
470	310±25	90±30	120±30	35
470	350±15	75±15		26
375	290±20	60±15		23

Pour des billes de 460 nm de diamètre par exemple, les pores observés ont un diamètre de ∼310 nm, cela correspond à un retrait de 32 %. Le retrait observé après dissolution va de 23 % à 33 % selon les échantillons, et en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres matrices. Ces données sont des valeurs moyennes de mesures effectuées à partir des clichés de MEB. La diminution du diamètre des pores est à relier à une contraction des billes du cristal sous l'effet de la cristallisation de la matrice HDL ainsi qu'à un effrondrement partiel lors du départ de l'empreinte.

Les parois des pores sont fines, entre 60 et 90 nm, mais suffisamment résistantes pour maintenir l'édifice lors de la dissolution de l'opale. Par microscopie électronique à balayage, les particules individuelles ne sont pas discernables. Cela signifie qu'elles possèdent une taille relativement réduite et qu'elles s'agrègent fortement les unes aux autres pour épouser parfaitement la surface des billes. Le confinement de la précipitation limite la croissance cristalline, et oriente fortement l'agrégation. Cela confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X, suggérant des phases de faible cristallinité.

La taille moyenne des cristallites mesurée selon l'axe c a été calculée à partir de la raie (*006*) de diffraction des rayons X selon l'équation de Scherrer :

$$c = 0,94\lambda/B(\theta)cos\theta$$

Les valeurs obtenues (Cf. Tableau II.7) sont plus faibles que celles d'une phase $Mg_2Al{-}CO_3$ coprécipitée classiquement (37,3 nm), confirmant l'influence du confinement et l'obtention de nanoparticules d'HDL.

Tableau II.7 – Tailles des cristallites des phases macroporeuses obtenues après dissolution de l'empreinte de PS

D_{billes} (nm)	375	470	670
Taille des cristallites (nm)	13,8	13,3	13,2

2.3.2 Par calcination / reconstruction

La seconde voie d'élimination possible pour l'opale de billes de latex est la calcination [4]. Dans certains cas, le traitement thermique nécessaire à la combustion du PS peut induire des modifications au niveau du matériau présent en surface. La littérature rapporte par exemple le cas de l'oxyde de titane obtenu en opale inverse : amorphe quand il précipite, il cristallise sous forme de TiO_2 anatase suite au traitement thermique [70]. La calcination est donc à utiliser avec précaution pour les phases susceptibles de présenter des transformations structurales.

Ainsi, aux températures nécessaires à la combustion du PS (∼350-400 °C), la phase HDL est déjà partiellement décomposée (déshydratation-déshydroxylation). Toutefois, une propriété remarquable des HDL est précisément leur aptitude à retrouver, après un traitement thermique modéré, leur structure originale par simple réhydratation des oxydes mixtes pré-spinelles formés. Signalons toutefois que cette propriété ne s'applique pas à toutes les compositions. Alors que la matrice Mg–Al peut se reconstruire après avoir été calcinée à des températures proches de 500 °C [289]. Le traitement thermique d'une phase Zn–Al induit très rapidement la formation irréversible de ZnO cristallisé, limitant ainsi le phénomène de reconstruction. Pour la phase $Mg_2Al{-}CO_3$, un mécanisme a été proposé [290] dans lequel la décomposition de la phase HDL forme des oxydes lacunaires instables de type $Mg_{1\text{-}x}Al_{2x/3}\square_{x/3}O$ qui reforment rapidement la phase initiale par hydroxylation. Ce processus reste controversé ; décrit par certains comme une réaction topotactique procédant par l'insertion de protons ou d'ions hydroxyles dans les sites lacunaires de l'oxyde [291], ou au contraire par d'autres comme un processus de dissolution re-précipitation [292, 293]. Il a été montré qu'une partie des cations métalliques change d'environnement au cours du traitement thermique, passant en site tétraédrique. La qualité des phases reconstruites va donc en diminuant lorsque la température de calcination augmente [289].

Du fait de ce phénomène de reconstruction, l'élimination de l'empreinte par calcination a pu être envisagée par calcination.

Température de combustion

La calcination des billes de polystyrène a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) de manière à définir la température de combustion du PS (Cf. Figure II.33).

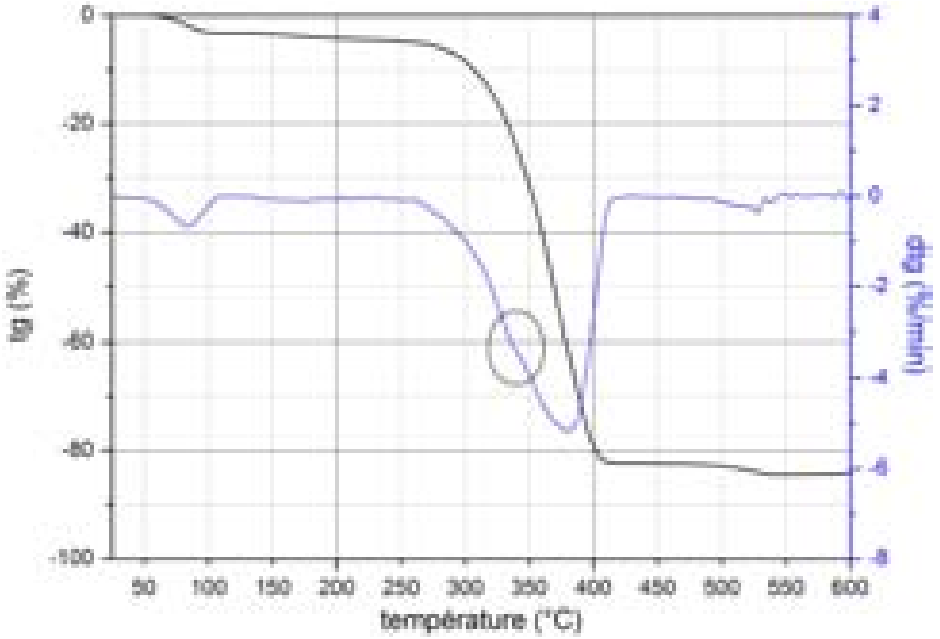


Figure II.33 – Analyse thermogravimétrique d'une opale de polystyrène de 25 °C à 600 °C

L'ATG permet de constater que l'élimination du polystyrène commence vers 275-300 °C et se poursuit jusqu'à 435 °C. À 600 °C, il reste environ 15 % en masse. Un épaulement présent sur la courbe dérivée de la perte de masse principale laisse penser à deux phénomènes distincts. Afin d'envisager une température de combustion du polymère modérée, un palier de 3 h à 315 °C a été effectué (Cf. Figure II.34).

Sur la courbe il apparaît que deux phénomènes sont distincts. Le palier à 300 °C pendant 3 h permet d'accomplir la première étape de décomposition (-74 %), mais pas la seconde, dont la température de départ est au-delà de ∼420 °C.

Afin de trouver un compromis entre la reconstruction de la matrice HDL et l'élimination complète des billes de PS, un traitement thermique à 420 °C a été utilisé, durant 12 h dans un four tubulaire. Pour faciliter la décomposition du polymère et évacuer les produits de combustion, la calcination est effectuée dans un tube en verre sous un flux d'air continu.

Il s'est avéré que la calcination des billes de polystyrène dans ces conditions provoque une perte de masse supérieure à 99,95%, donc une combustion complète du polymère.

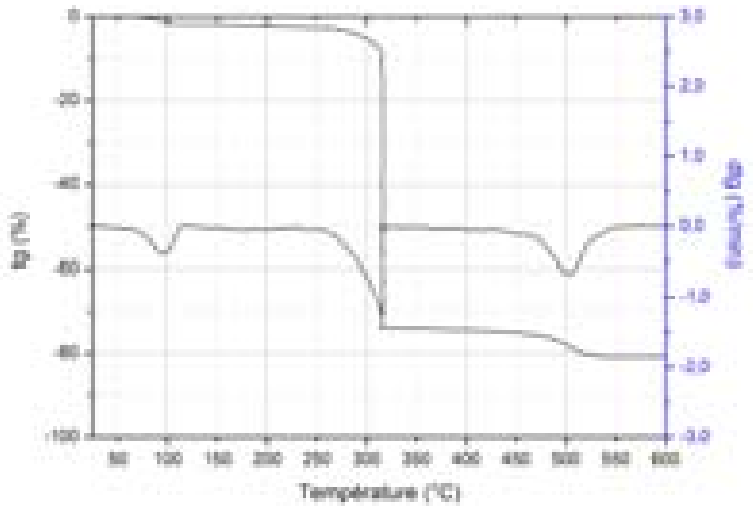


Figure II.34 – Analyse thermogravimétrique d'une opale de polystyrène avec un palier à 315 °C (3 h)

Oxydes mixtes formés

Typiquement, après calcination, les oxydes mixtes produits se présentent sous forme d'une poudre blanche, montrant souvent une iridescence. Leur signature infrarouge est caractérisée par deux bandes larges à 1636 cm^{-1} et 1394 cm^{-1}, et un massif en-dessous de 1000 cm^{-1} ayant des bandes intenses à 500, 468 et 436 cm^{-1} (νM–O et M–O–M) (Cf. Figure II.35). L'élimination de l'empreinte est confirmée par l'absence des bandes caractéristiques du PS.

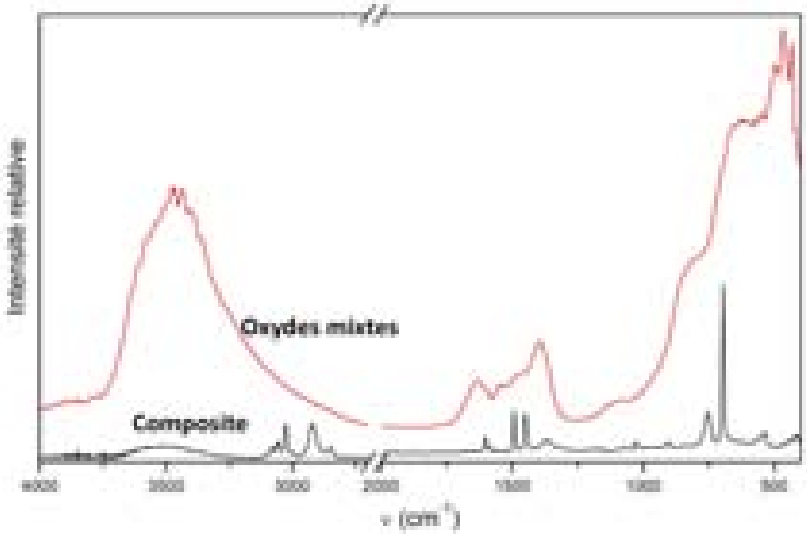


Figure II.35 – Spectres infrarouge du composite PS/HDL et des oxydes mixtes après calcination de l'empreinte de PS

En diffraction des rayons X, la formation des oxydes mixtes est caractérisée par l'appa-

rition de deux raies larges, une centrée vers 43,2° et une autre à 62,8° (Cf. Figure II.36 A).

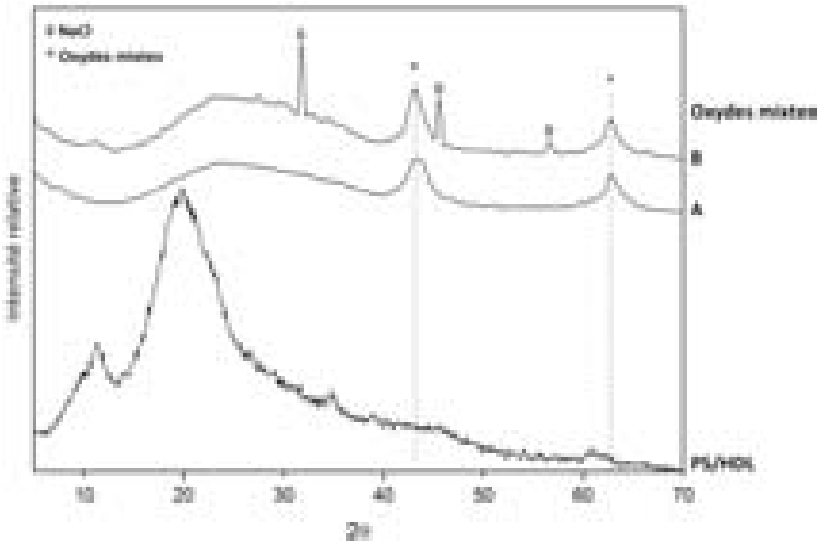


Figure II.36 – Diffractogrammes des rayons X du composite PS/HDL et des oxydes mixtes après calcination de l'empreinte de PS

Lorsque le composite contient des phases parasites (NaCl) celles-ci cristallisent lors du traitement thermique et deviennent facilement identifiables (B).

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage mettent en évidence l'obtention d'une architecture macroporeuse pour ces oxydes mixtes après combustion de l'empreinte polymère (Cf. Figure II.37).

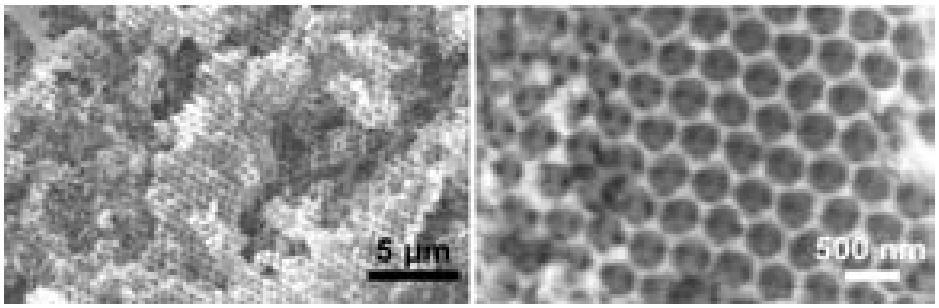


Figure II.37 – Micrographies MEB à différents grandissements des oxydes mixtes macroporeux après calcination de l'empreinte de PS

Les mesures moyennes des diamètres des macropores effectuées traduisent un retrait de l'ordre de 25-35 % par rapport à celui des billes composant le cristal de départ. Dans le cas de pores de 320±10 nm, l'épaisseur des parois est de 95±15 nm. À ce stade le retrait est globalement plus important que celui observé sur les HDL macroporeux obtenus suite à

la dissolution de l'empreinte, l'épaisseur des parois est proche mais légèrement supérieure. Les clichés de microscopie électronique à transmission montrent des particules de petites tailles enchevêtrées et courbées de sorte à suivre la forme des billes constituant l'empreinte sacrificielle (Cf. Figure II.38).

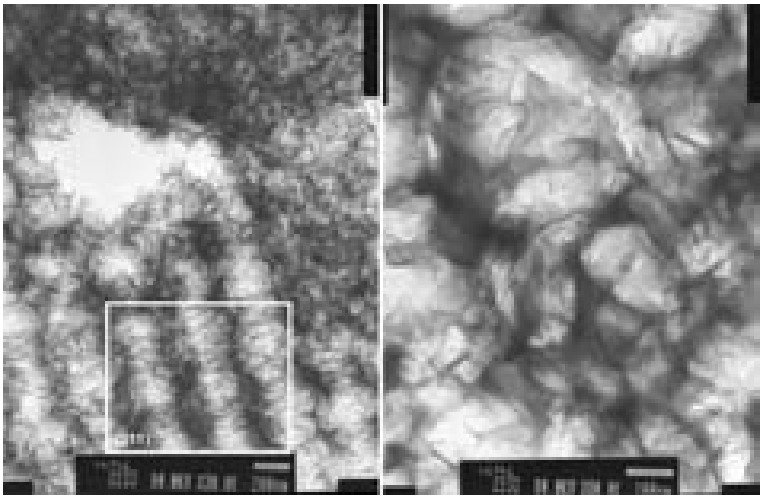


Figure II.38 – Clichés de microscopie électronique à transmission des oxydes mixtes macroporeux à différentes magnitudes

Parallèlement, des zones correspondant à l'ordre des pores crées lors de l'élimination des sphères de PS ont pu être observées (plan (*211*) de la structure CFC (en encart).

Reconstruction de la phase HDL

La formation de phases HDL macroporeuses nécessite la régénération de ces oxydes mixtes en présence d'eau. La régénération de la phase HDL a donc été envisagée par mise en suspension directement dans l'eau ou bien en plaçant les échantillons dans une enceinte où règne un taux d'humidité constant, afin de s'assurer d'un meilleur contrôle de la reconstruction.

Le suivi de la reconstruction des échantillons a été effectué *in-situ* par diffraction des rayons X. Les produits ont été placés dans une enceinte sous un flux d'air humide dès la fin du traitement thermique à 420 °C (12 h), selon le dispositif utilisé représenté en figure II.39. De l'air hydraté à 100 % d'humidité relative par un fort bullage dans l'eau à un débit de 20 mL/min, alimente l'enceinte contenant les échantillons calcinés (∼10 mg), favorisant ainsi leur reconstruction.

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons macroporeux et sur les échantillons coprécipités à pH constant pour comparaison.

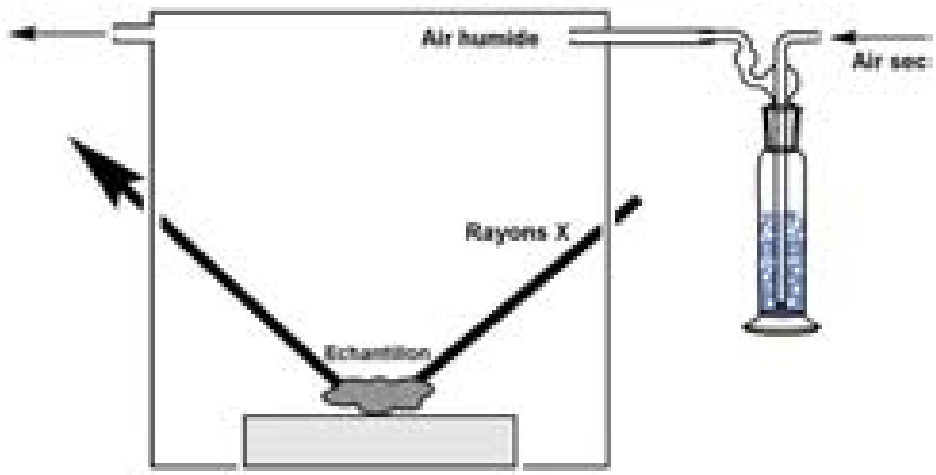


Figure II.39 – Schéma du dispositif d'analyses de DRX sous humidité contrôlée

Les diffractogrammes des phases macroporeuses (Cf. Figure II.40) montrent qu'à partir de 3 h d'hydratation les raies (*00ℓ*) à 11,5°, 23,0° et la (*012*) à 34,7° apparaissent. Au bout de 4 h, la raie large des oxydes mixtes à 62,8° montre un décalage vers les bas angles et un élargissement. Au-delà de 4h, les raies (*015*) et (*018*) apparaissent à 39,2° et 46,4° et les (*110*) et (*113*) (60,8° et 62,0°) remplacent la raie à 62,8° à 43,2°.

En ce qui concerne les phases coprécipitées, les diffractogrammes des rayons X montrent une évolution similaire à celle observée dans le cas d'échantillons macroporeux à des temps d'hydratation proches. Le comportement des phases macroporeuses face au processus de calcination/reconstruction est donc identique à celui observé dans les phases coprécipitées classiquement, la structuration n'induit pas de modification ni dans le processus, ni dans la cinétique.

La reconstruction des phases calcinées a été effectuée par de la vapeur d'eau pour pouvoir suivre le processus de reconstruction par DRX, mais elle a également été réalisée en immergeant directement les échantillons dans de l'eau. Quelle que soit la méthode, les diffractogrammes enregistrés sont identiques (Cf. Figure II.41), et présentent des positions et des largeurs de raies semblables, typiques des phases Mg_2AlCO_3 (Cf. Tableau II.8). Les paramètres de maille déterminés à partir de ces diffractogrammes sont : a=2 $*$ $d_{(110)}$=3,05±0,01 Å et c=3 $*$ $d_{(003)}$=23,1±0,01 nm.

Tableau II.8 – Position des raies de diffraction des phases HDL macroporeuses reconstruites

hkℓ	*003*	*006*	*012*	*015*	*018*	*110*	*113*
2θ (°)	11,5	23,0	34,7	39,2	46,4	60,8	62,0
d (nm)	7,70					1,52	

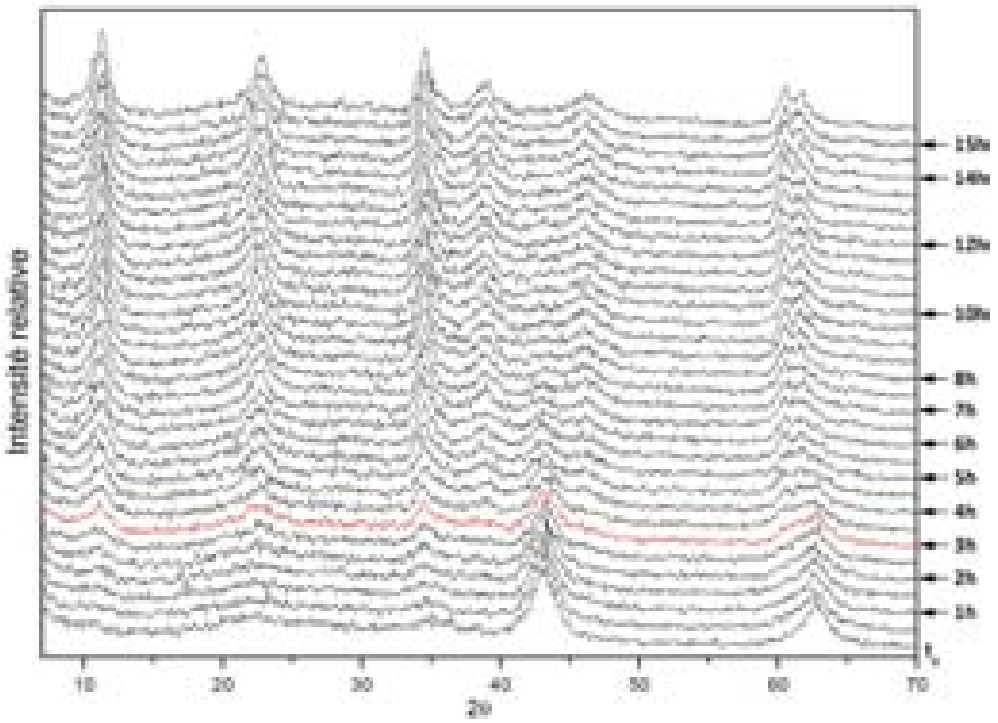


Figure II.40 – Suivi par DRX de la reconstruction des oxydes mixtes macroporeux sous 100 % d'humidité

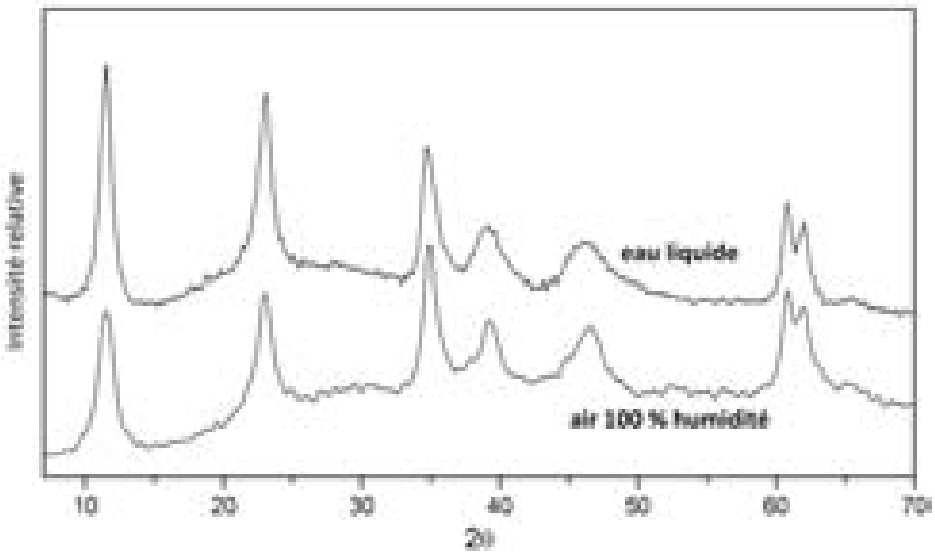


Figure II.41 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases HDL macroporeuses reconstruites dans l'eau liquide et l'air saturé à 100 % d'humidité

Les spectres infrarouge des phases obtenues sont identiques à ceux relevés pour les phases « classiques » (Cf. Figure II.42). L'attribution des bandes et leurs nombres d'onde sont reportés dans le tableau II.9.

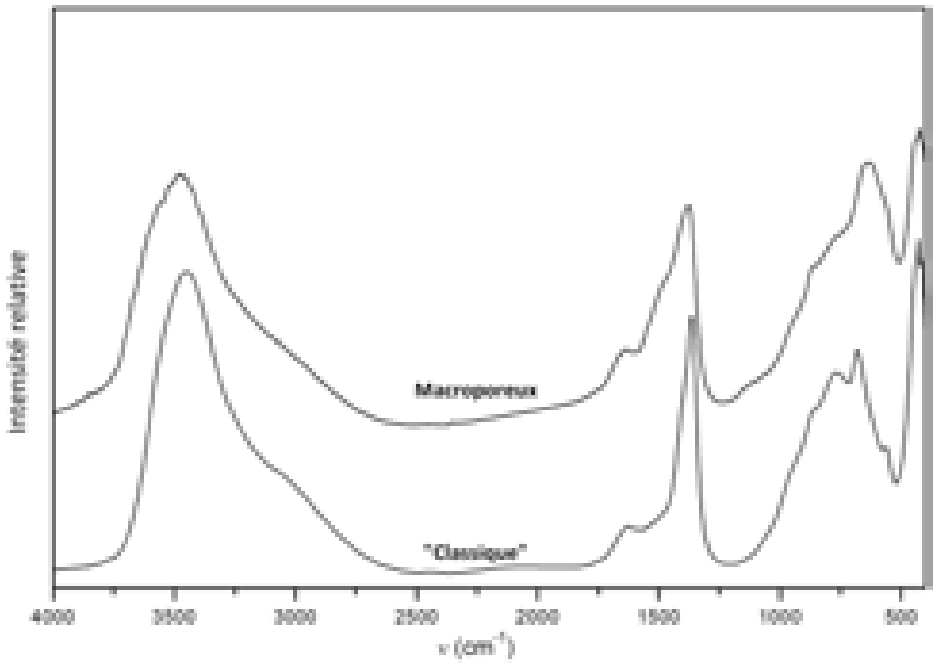


Figure II.42 – Spectres infrarouge des phases macroporeuses reconstruite et classique

Tableau II.9 – Position des bandes de vibrations d'une phase macroporeuse obtenue par calcination/reconstruction

ν **(cm^{-1})**	3800–3200	1640	1370; 950	1100–400		
				864; 665	557	425
Attributions	$\nu_a s$(OH)	δ(H_2O)	ν_{as}; ν_s(CO_3)	δ(OH)	ν(M-O)	δ(M-O-M)

À l'issue de la reconstruction, que ce soit dans l'eau ou bien dans l'air humide, les phases macroporeuses ont été observées par microscopie électronique. Les clichés obtenus (Cf. Figure II.43) confirment que les deux voies de régénération conduisent à une phase HDL macroporeuse. La morphologie observée sur les phases calcinées reste inchangée après le phénomène de reconstruction (Cf. Figure II.38). Cela signifie que le processus de calcination/reconstruction ne conserve pas seulement la structure lamellaire comme le rapportent Sato et coll. [291], mais également le type d'agrégation.

Cette observation est importante pour la compréhension du phénomène de calcination/reconstruction. En effet, des travaux récents indiquent que la régénération des phases HDL procède via un processus de dissolution-reprécipitation [294].

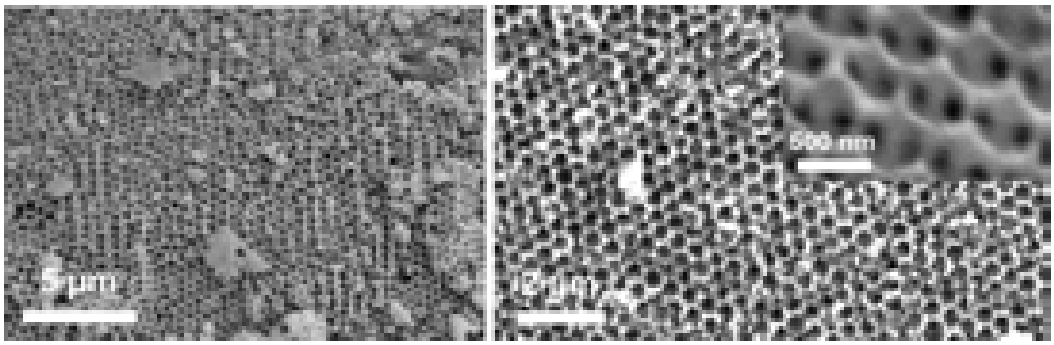


Figure II.43 – Micrographies MEB des phases HDL macroporeuses reconstruites sous air humide (50 %) (gauche) et dans l'eau (droite) après calcination de l'empreinte de PS (ϕ_{billes}=600 nm)

Le fait que l'architecture poreuse soit préservée implique alors que ce processus s'effectue à une échelle locale, via un front de diffusion, à la surface des oxydes Mg/Al.

Il nécessite alors un pH local ainsi qu'un gradient de concentration favorable à la formation de la phase HDL.

La taille moyenne des cristallites suivant l'axe c est plus faible que celle calculée pour les phases préparées par dissolution (Cf. Tableau II.10). Une diminution de la taille des cristallites a également été mise en évidence pour des phases HDL classiques au cours du processus de régénération [295].

Tableau II.10 – Caractérisation de la structure macroporeuse des phases obtenues par calcination de l'empreinte suivie de la reconstruction en présence d'eau

Eau	ϕbilles (nm)	ϕpores (nm)	e(murs) (nm)	Retrait (%)	Cristallites (nm)
liquide	470	280±30	90±30	40	13,8
liquide	660	435±20	110±20	34	13,3
vapeur	590	390±20	85±15	34	13,2

La calcination altère la périodicité de la matrice, après la reconstruction la longueur de cohérence est donc plus faible qu'avant traitement. La diminution de la périodicité et l'apparition de craquelures dans le cristal sont principalement dues au retrait observé lors de la calcination.

Sur les échantillons reconstruits, celui-ci est compris entre 35 % et 40 %, il est en moyenne légèrement supérieur à celui relevé sur les oxydes mixtes. Cela se traduit par des parois un peu plus épaisses et des pores un peu plus petits mais toujours ouverts et interconnectés les uns avec les autres (Cf. Figure II.43).

La diminution du diamètre des pores est supérieure lors de l'élimination de l'empreinte par calcination comparativement à la dissolution (Δ=10 %). Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature pour d'autres phases (ex : TiO_2 [70]).

Les échantillons peuvent être vus comme un cristal de sphères d'air séparées par la matrice HDL. À l'exemple des travaux effectuées par Stein et coll. [296], des clichés de microscopie électronique à transmission sur un échantillon obtenu par calcination reconstruction, ont permis de retrouver différents plans cristallographiques de la structure cubique face centrée des sphères d'air, remplaçant la structure solide de l'opale initiale. Ces plans sont schématisés en figure II.44.

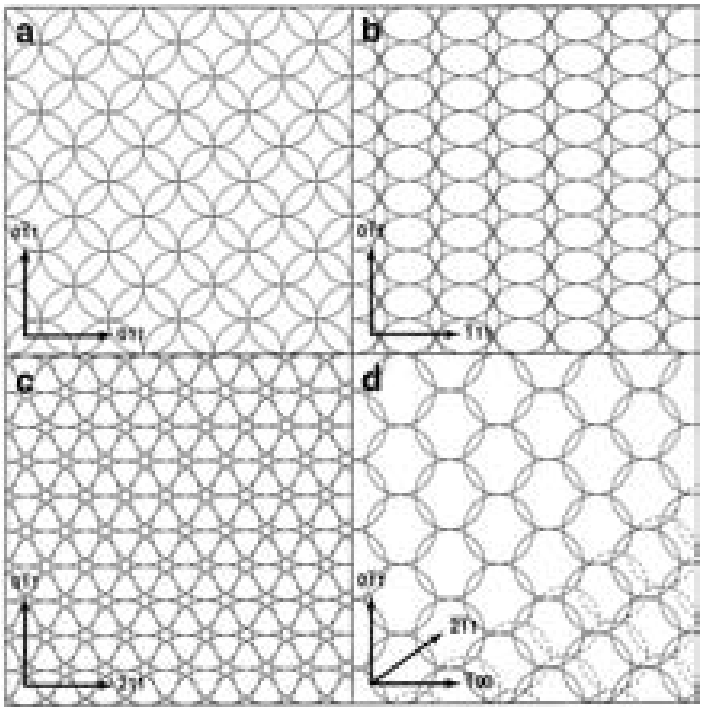


Figure II.44 – Projection 2D d'un arrangement cubique faces centrées de sphères uniformes selon les axes (**a**) (100), (**b**) (211), (**c**) (111), et (**d**) (011) [296]

Les clichés de microscopie électronique à transmission de la figure II.45 mettent en évidence certains de ces plans, soit les plans (*211*), (*100*) et (*111*) de la structure CFC du réseau poreux. Les vides apparaissent en blanc et la phases HDL en noir.

La microscopie électronique à transmission a également permis d'examiner l'aspect des feuillets constitutifs de la matrice HDL après reconstruction (Cf. Figure II.46).

Les particules individuelles sont difficilement observables comme pour la dissolution et semblent fortement agrégées les unes aux autres. Sur les clichés, les particules apparaissent très fines (10-20 nm) et semblent se courber au niveau des parois pour former le contour des sphères creuses.

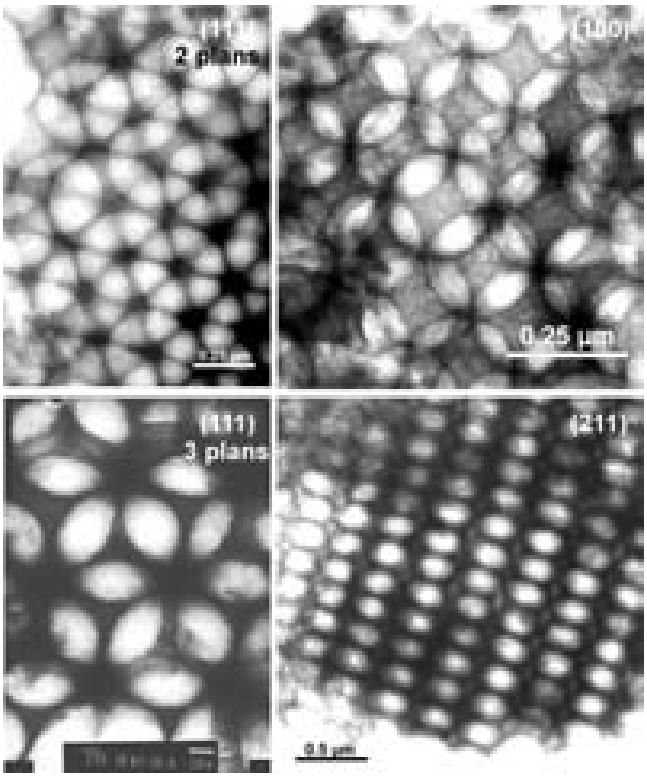


Figure II.45 – Clichés de microscopie électronique à transmission mettant en évidence les plans cristallographiques CFC du réseau macroporeux

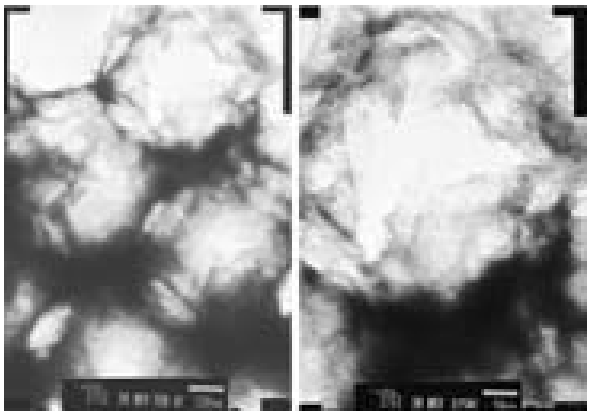


Figure II.46 – Clichés de microscopie électronique à transmission des matrices HDL macroporeuses obtenues par calcination de l'empreinte suivie de la reconstruction en présence d'eau

2.4 Suivi du procédé par RMN ^{27}Al

Afin d'évaluer, le cas échéant, l'influence du confinement lors de la synthèse, l'évolution de l'environnement local de l'aluminium au cours des différentes étapes du procédé a été suivie par résonance magnétique nucléaire ^{27}Al du solide en conditions polarisation croisée et rotation à l'angle magique (Cf. Figure II.47).

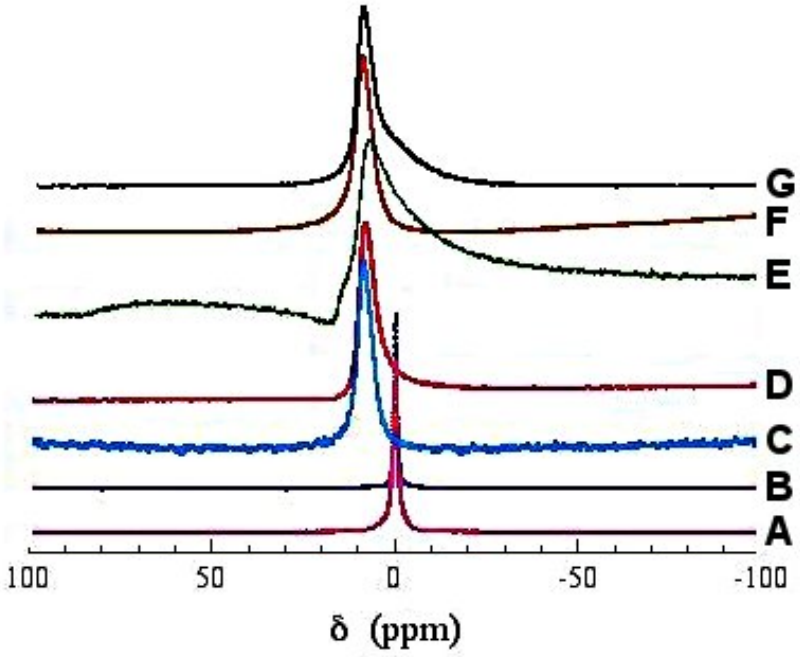


Figure II.47 – Spectres RMN ^{27}Al des matériaux lors des différentes étapes : $AlCl_3$ (A), opale+$AlCl_3$ (B), opale+HDL (C), HDL macroporeux après dissolution (D), oxydes mixtes après calcination (E), HDL macroporeux après reconstruction (F), HDL « classique »(G)

Le pic de résonance à 0 ppm pour $AlCl_3$ (A) correspond aux cations Al^{3+} en environnement octaédrique. Le spectre des sels imprégnés au sein de l'opale (B) ne montre pas de différence, il n'y a pas de changement d'environnement des noyaux d'Al après adsorption à la surface des billes de PS. Après précipitation de la phase HDL par immersion dans la solution de soude, le singulet affiche un décalage vers les bas champs (C), et est centré à 8,6 ppm. Ce déplacement chimique, toujours caractéristique d'un Al en environnement octaédrique, est comparable à celui observé pour les phases obtenues par coprécipitation « classique » (G). L'élargissement du pic de résonance peut être expliqué par une modification de la structure locale entourant les cations d'aluminium. En effet, dans la référence et le composite résultant de l'imprégnation des sels, les noyaux isolés d'Al, dans un environnement à haute symétrie, se trouvent dans une phase quasi-liquide permettant des mouvements moléculaires chaotiques (« tumbling »).

Au contraire, dans le composite PS/HDL les noyaux d'Al sont liés à la structure rigide lamellaire. Cela provoque une forte augmentation de la composante anisotrope du déplacement chimique, l'interaction dipolaire hétéronucléaire ^{27}Al ^{1}H, et l'interaction quadrupolaire. Alors que ces contributions sont moyennées dans le premier cas, les conditions MAS (*Magic Angle Spinning*) ne sont plus suffisantes une fois la structure anisotrope HDL adoptée.

Les spectres des phases HDL obtenues après élimination de l'empreinte par dissolution (D) ou calcination (F) de l'empreinte de PS sont identiques, traduisant un environnement local des cations Al similaire dans les deux cas. Après calcination du composite PS/HDL, le spectre RMN montre quelques différences (E). Un pic très large centré à 50 ppm est observé, ainsi que l'élargissement de la contribution à 8,6 ppm. La première contribution est associée à des noyaux Al en sites tétraèdriques. Ce changement de coordination est connu et correspond à la diffusion d'une partie des cations Al en dehors des feuillets hydroxylés suite à un traitement thermique modéré provoquant une déshydroxylation partielle de la matrice HDL [297]. L'élargissement du pic à 8,6 ppm peut s'expliquer par l'augmentation des interactions (déplacement chimique, couplage hétérodipolaire, Q1, Q2) ou bien la présence de sites de l'aluminium non équivalents due à la déshydroxylation et la formation de phases de type spinelle. Cette seconde hypothèse est la plus probable et permet d'expliquer le décalage du pic comme l'apparition d'un épaulement. Ces changements structuraux sont réversibles à l'échelle locale puisque le spectre après régénération est identique à celui de la phase classique.

2.5 Propriétés de surface et porosité

La connaissance approfondie des propriétés de surface, de la porosité, et de la morphologie d'un solide est importante afin de pouvoir comprendre et moduler ses propriétés.

La surface spécifique des hydroxydes doubles lamellaires, comme cela a été également montré pour la morphologie, dépend fortement des conditions de synthèse utilisées. Ainsi des phases synthétiques de type hydrotalcite présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 85 $m^2.g^{-1}$ selon les paramètres de synthèse employés. L'utilisation d'un traitement hydrothermal afin d'améliorer la cristallinité des phases induit une diminution importante de la surface spécifique (12-14 $m^2.g^{-1}$). Quelles que soit les valeurs mesurées, les isothermes d'adsorption sont du type II ou IV dans la classification de l'IUPAC. Aucune microporosité n'étant mesurée, les échantillons présentent essentiellement de la mésoporosité interparticulaire (pores compris entre 2 et 50 nm), souvent traduite par la présence d'une boucle d'hystérésis liée à la condensation capillaire ayant lieu aux plus hautes pressions. Les courbes de distribution de pores indiquent l'existence d'une mésoporosité polydisperse.

Sur la figure II.48 est représentée l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote me-

surée sur une phase macroporeuse Mg_2Al-CO_3 obtenue après calcination de l'empreinte. La courbe obtenue présente l'allure caractéristique d'un matériau mésoporeux. La forme de l'hystérèse de type H3 est caractéristique de composés lamellaires.

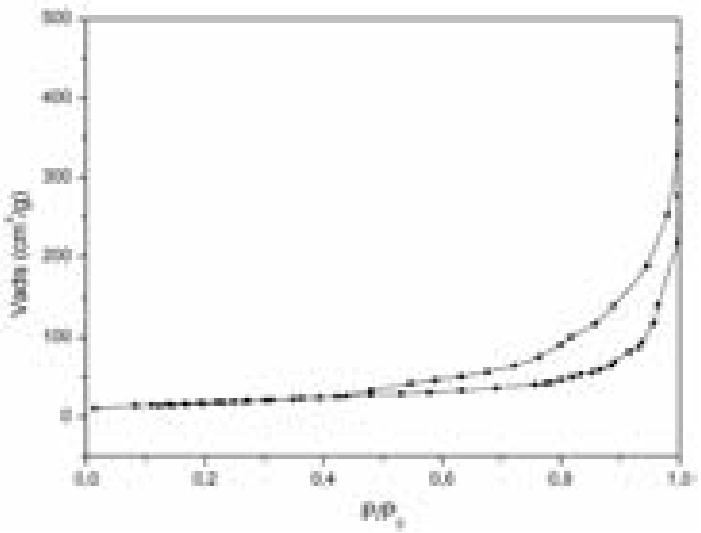


Figure II.48 – Isotherme d'adsorption d'une phase Mg_2Al macroporeuse obtenue après élimination de l'empreinte par calcination

Les différents paramètres, calculés par la méthode Brunauer, Emett et Teller (B.E.T.), des phases macroporeuses obtenues après élimination de l'empreinte par calcination ou dissolution, sont rassemblés conjointement avec ceux d'une phase classique pour comparaison dans le tableau II.11.

Tableau II.11 – Paramètres BET des phases macroporeuses et classiques

Échantillons	Macro calciné	Macro dissout	« classique »
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	67	40	70
CBET	62,3	26,4	73,4
Volume monocouche Vm ($cm^3.g^{-1}$)	15,3	9,6	16,7
Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	0,43	0,17	0,45

La surface spécifique de l'hydrotalcite « classique » est de 70 $m^2.g^{-1}$, mais comme le souligne Malherbe et coll. [240] cette valeur dépend du prétraitement préalable à la mesure d'adsorption d'azote. Dans notre étude, les échantillons sont dégazés une nuit à 100 °C sous vide. Les valeurs obtenues pour les phases macroporeuses sont un peu plus faibles que celles de la phase coprécipitée. En effet, l'échantillon dissout affiche 40 $m^2.g^{-1}$ comparé à 70 $m^2.g^{-1}$, et l'échantillon issu de la calcination présente une surface spécifique de 67 $m^2.g^{-1}$.

Comme l'adsorption d'azote des phases HDL s'effectue principalement au niveau des extrémités des feuillets, l'agrégation des plaquettes nécessaire à la structuration de la matrice à la surface des billes du cristal de PS peut expliquer cette diminution de surface spécifique. La macroporosité n'est pas mesurable par adsorption d'azote car les pores créés ont des diamètres trop grands. Il conviendra d'envisager à cet effet de réaliser des mesures de porosimétrie à intrusion de mercure.

Les matériaux sont majoritairement mésoporeux, mais ils présentent également des macropores correspondant aux pores intergranulaires du matériau. Les matrices macroporeuses affichent des pores plus petits et dans une distribution plus fine que les phases classiques.

Ainsi, la structuration d'une matrice HDL en architecture macroporeuse ne semble que peu influencer la mésoporosité intrinsèque de la matrice, liée à sa structure lamellaire. Les matrices ainsi préparées présentent donc une porosité hiérarchisée bimodale méso- et macro-.

2.6 Conclusions

Dans cette partie, il a été montré que la structuration des phases HDL par l'utilisation de billes de latex comme empreinte sacrificielle est possible.

La préparation des sphères de polystyrène a été étudiée et la difficulté de contrôler le diamètre des billes a été constatée. La formation de l'opale synthétique a été envisagée par différentes techniques, et la centrifugation s'est avérée être le moyen le plus rapide et le plus avantageux en terme de quantité de produit.

La précipitation de la phase HDL est effectuée en deux infiltrations successives, de sels métalliques (1M) et de soude (2M).

La précipitation de la phase HDL dans les interstices du cristal a nécessité une optimisation importante des paramètres tels que la nature du solvant et le temps d'imprégnation.

Dans une ultime étape, l'empreinte polymère peut être éliminée aussi bien par dissolution que par calcination. Dans ce dernier cas, l'aptitude des phases HDL à se régénérer suite à la formation d'oxydes mixtes est mise à profit. Les matrices macroporeuses conservent l'arrangement adopté par les billes de départ, elles sont constituées d'un réseau de cavités interconnectées les unes avec les autres. Les observations par microscopie électronique à transmission montrent des particules fines et de petite taille qui sont agrégées à la surface des pores ordonnés. À partir des diffractogrammes des rayons X, nous avons également pu montrer la formation de cristallites de faibles dimensions.

Il convient toutefois de souligner que la principale limitation de cette technique par ailleurs relativement facile à mettre en œuvre est la faible quantité de matière produite, due à un remplissage incomplet des interstices par les précurseurs et aux défauts présents dans le cristal.

Troisième partie

Propriétés des opales inverses d'hydrotalcite

La partie précédente a montré qu'il est possible d'adapter la méthode des opales inverses à la préparation de phases HDL $Mg_2Al{-}CO_3$ macroporeuses. Les chapitres suivants vont décrire les résultats obtenus suite à l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matrices. En particulier, la conservation de la flexibilité de composition en cations, la possibilité d'intercaler des anions de natures différentes dans ces matrices, la tenue en température, et la possibilité d'étendre cette méthode de synthèse à d'autres compositions que l'hydrotalcite $Mg_2Al{-}CO_3$ sont présentées dans la suite.

Chapitre 1

Variation du rapport Mg/Al

Dans ce chapitre, la possibilité de faire varier le rapport entre cations divalents et trivalents dans la phase Mg–Al macroporeuse a été étudiée. Expérimentalement, le rapport Mg^{II}/Al^{III} dans les solutions de chlorures métalliques (r_{sels}) a été varié de 2 à 5. Comme défini précédemment, le temps d'imprégnation utilisé est de 40 h pour les sels et pour la soude (2M). 1 g de cristal est immergé dans 10 mL de solution. Dans cette partie, l'empreinte de polystyrène est éliminée par calcination et la matrice est reconstruite dans de l'eau déionisée.

1.1 Les analyses chimiques

Les compositions théoriques des phases HDL attendues en fonction des conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 – Compositions chimiques théoriques d'une phase MgAl attendues pour les différents rapports

r	$x_{\text{théo}}$	Compositions chimiques théoriques
2	0,33	$Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,5H_2O$
3	0,25	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$
4	0,20	$Mg_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(CO_3)_{0,100} \cdot 0,5H_2O$
5	0,17	$Mg_{0,83}Al_{0,17}(OH)_2(CO_3)_{0,085} \cdot 0,5H_2O$

L'analyse chimique a été effectuée pour les rapports théoriques r_{sels}=2 et r_{sels}=5. Les rapports cationiques calculés à partir des analyses sont respectivement de 2,9 et 5,2. Alors que les résultats sont en bon accord avec les rapports des solutions utilisée pour r_{sels}=5, il apparaît que pour un rapport plus faible, r_{sels}=2, une phase plus riche en magnésium est précipitée, probablement du fait du manque de contrôle (pH) lors de la précipitation.

1.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR enregistrés pour les différentes phases obtenues sont globalement similaires à ceux décrits dans la partie précédente (2)(Cf. Figure III.1).

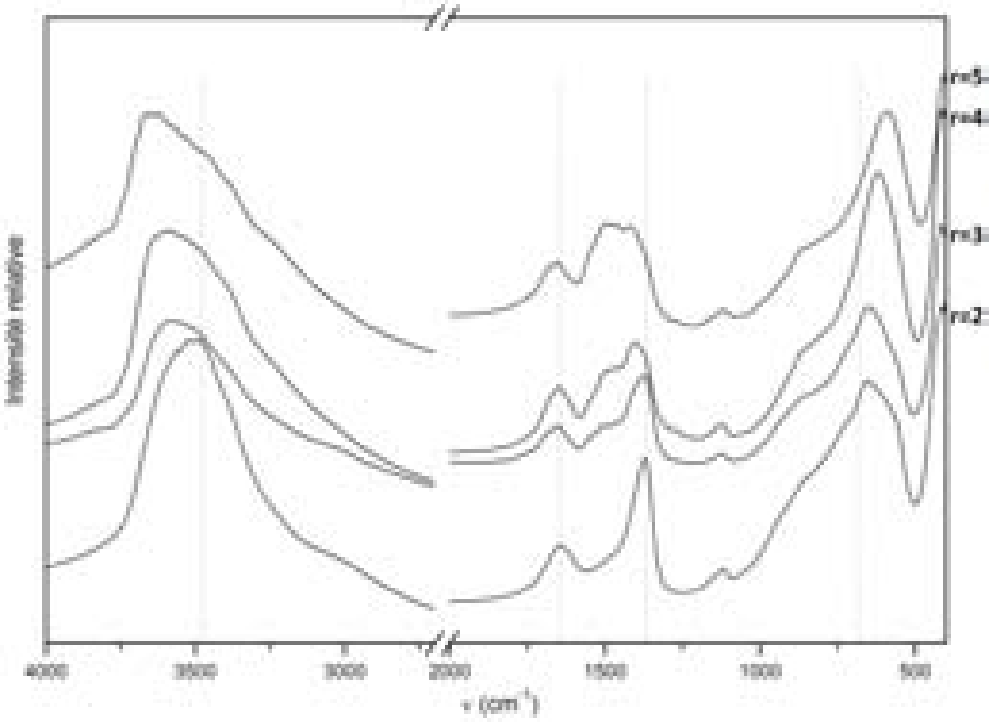


Figure III.1 – Comparaison des spectres IR des phases MgAl préparées à différents rapports M^{II}/M^{III}

Notons cependant certaines modifications :

- un décalage progressif de la bande large et intense située à 3500 cm^{-1} pour r=2, jusqu'à 3650 cm^{-1} pour r=5. Le déplacement de cette bande caractéristique des ν(OH) est effectivement observé dans la littérature [200] pour des rapports M^{II}/M^{III} croissants ; il est corrélé au changement de l'espace interfeuillet et à la présence des groupements OH très basiques.
- un épaulement vers 3000 cm^{-1} surtout visible pour r=2, peut être attribué aux liaisons hydrogène entre l'eau et l'anion dans l'espace interlamellaire.

- les bandes de vibration des anions carbonate à 1350-1380 cm^{-1} et 858-880 cm^{-1} sont toujours présentes, la première se déplace lorsque r augmente. À $r \geq 3$, elle se sépare en deux bandes à 1486 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}, traduisant un changement de la configuration de l'anion. Un dédoublement de cette bande pourrait s'expliquer par un changement de symétrie des ions carbonate, passant d'une symétrie D3h à une symétrie C2v du à la présence d'anions plus faiblement liés à la matrice.
- la bande attribuée aux vibrations δOH se déplace également vers les bas nombres d'onde quand le ratio Mg/Al augmente, cette bande est centrée vers 655 cm^{-1} pour r=2 et 590 cm^{-1} pour r=5.
- un décalage des bandes de vibration du réseau, en-dessous de 500 cm^{-1}, vers de plus faibles valeurs de nombres d'ondes peut être lié à la fois à l'effet de substitution mais également à l'existence d'un désordre supérieur dans la matrice du fait de leur largeur.

1.3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés figure III.4 ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro muni d'un détecteur proportionnel ponctuel PW3011/20 et d'une anticathode au Cu dans les conditions suivantes : largeur des fentes incidentes et réceptrices de 1/4°, pas de 0,03° (2θ) et un temps de comptage de 10 sec/pas.

L'ensemble des raies est indexé dans le groupe d'espace R$\bar{3}m$ généralement observé pour les composés HDL. Un élargissement des raies est observé avec l'augmentation du rapport théorique de synthèse, souvent attribué à une diminution de la taille des cristallites. D'autre part, un déplacement de la raie d'indice (*110*) vers les bas angles, donc une augmentation du paramètre de maille a (a=2*$d_{(110)}$), est constaté. En effet, $d_{(110)}$ renseigne sur la distance inter-cations dans le feuillet, fonction du rayon de ces cations, or le rayon ionique des ions Mg^{2+} (0,720 Å) étant plus élevé que celui des ions Al^{3+} (0,535 Å) [298], l'augmentation du paramètre a est attendue avec l'augmentation du rapport $r = Mg^{2+}/Al^{3+}$. De la même façon, une augmentation du paramètre c donc de la distance interlamellaire $d_{(003)}$ (c = 3*$d_{(003)}$) est prévue, liée à la diminution de la densité de charge du feuillet donc des interactions électrostatiques inter-feuillets.

La cristallinité des poudres a permis de réaliser un affinement des paramètres de maille et de la structure par la méthode de Rietveld (programme Fullprof) à partir des diagrammes de diffraction X. Avant de mener ces affinements, le profil des raies de diffraction a d'abord été examiné par la méthode de Williamson-Hall afin de faire apparaître les différentes contributions à l'élargissement des raies, notamment la taille des domaines cohérents et les imperfections structurales/microcontraintes.

Ces deux effets ne possédant pas la même dépendance angulaire, ils peuvent être différenciés en traçant le diagramme de Williamson-Hall décrit par la relation suivante :

$$\text{HWFH}(2\theta) \cdot cos\theta \approx \frac{\lambda}{L_m} + 2\varepsilon sin\theta$$

HWFH : largeur à mi-hauteur de la raie à l'angle 2θ, calculée à partir d'une fonction de pseudo-Voigt HWFH^2_{instr}=U$\tan^2\theta$+V$\tan\theta$+W
θ : angle de Bragg
L_m : taille moyenne des domaines cohérents
ε : coefficient de distorsion du réseau (= contraintes internes)
Remarque : la largeur instrumentale a été déterminée pour un échantillon de Silicium très bien cristallisé (U : 0,064902; V : -0,369403; W : 0,095556)

Trois cas peuvent se présenter comme illustré sur la figure III.2 : l'élargissement des raies de diffraction est du soit (a) uniquement à la petite taille des domaines cohérents (ε=0), soit (b) uniquement à des micro distorsions du réseau ($L_m \mapsto \infty$) ou (c) à l'effet des deux.

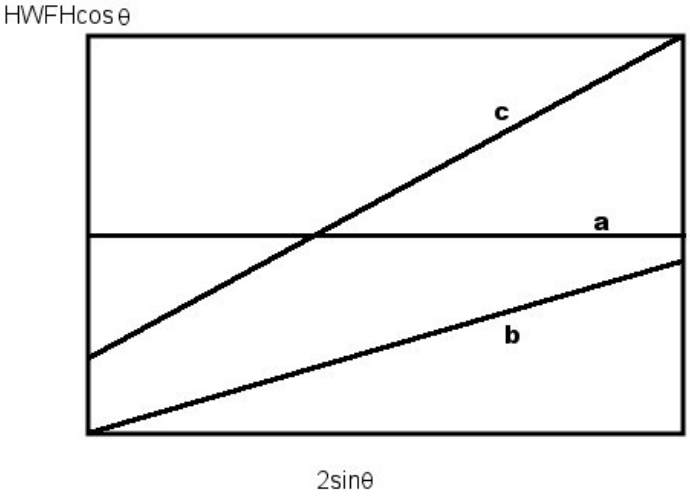


Figure III.2 – Diagramme de Williamson-Hall : HWFH (2θ)· cosθ= f(2sinθ)

À la vue du diagramme de Williamson-Hall obtenu pour la phase de rapport r_{sels}=2 (Cf. Figure III.3), il est possible de considérer trois familles de raies : les raies (00ℓ), ($0k\ell$) et ($hh\ell$).

L'élargissement des raies (00ℓ) est principalement lié à la taille des domaines cohérents (pente ≈0) alors que celui des raies ($0k\ell$) et ($hh\ell$) est du à la fois à des effets de taille et à la présence de microcontraintes.

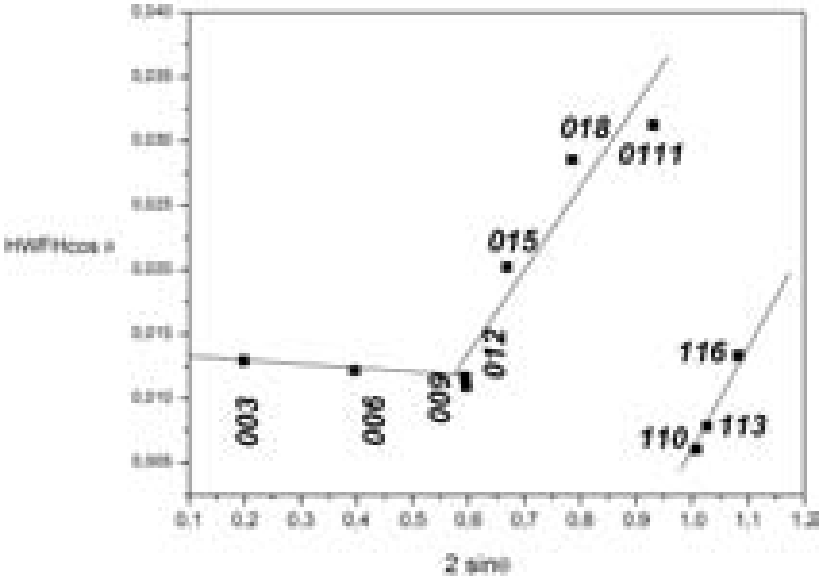


Figure III.3 – Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour la phase à r_{sels}=2

Le diagramme de Williamson-Hall montre également une anisotropie de la forme des domaines cristallisés avec une ordonnée à l'origine différente pour chaque ensemble de raies. Compte-tenu de ces résultats, les affinements des diagrammes X devraient être menés en considérant des formes de cristallites et microcontraintes anisotropes. Seul l'effet de taille a ici été pris en compte, effet majeur sur l'élargissement des (00ℓ) ; le taux de microcontrainte n'a pas pu être affiné correctement en raison de la cristallinité « moyenne » des matériaux.

L'effet de l'anisotropie de forme des cristallites sur l'élargissement des raies a été traité en considérant un modèle d'harmoniques sphériques [299, 300].

Les résultats des affinements sont donnés en figure III.4 et dans le tableau III.2.

Les paramètres structuraux obtenus pour la phase à r=3 sont reportés dans le tableau III.3 et la structure correspondante est représentée en figure III.5.

Les résultats des affinements, notamment l'évolution du paramètre de maille a est en accord avec la variation du rapport r=Mg^{2+}/Al^{3+}. Il a été difficile d'affiner le taux d'occupation du site des cations, cependant, les affinements tentés avec des rapports différents de ceux de la synthèse ont conduit à de moins bons facteurs de reliabilité, sauf dans le cas du rapport théorique (r_{sels}) de 2 pour lequel l'affinement était en faveur d'un rapport 3, ce même rapport est obtenu par analyse chimique. Dans cette étude, les paramètres issus de l'affinement de la phase « classique » obtenue par coprécipitation standard ont été utilisés comme paramètres de référence pour un rapport 2.

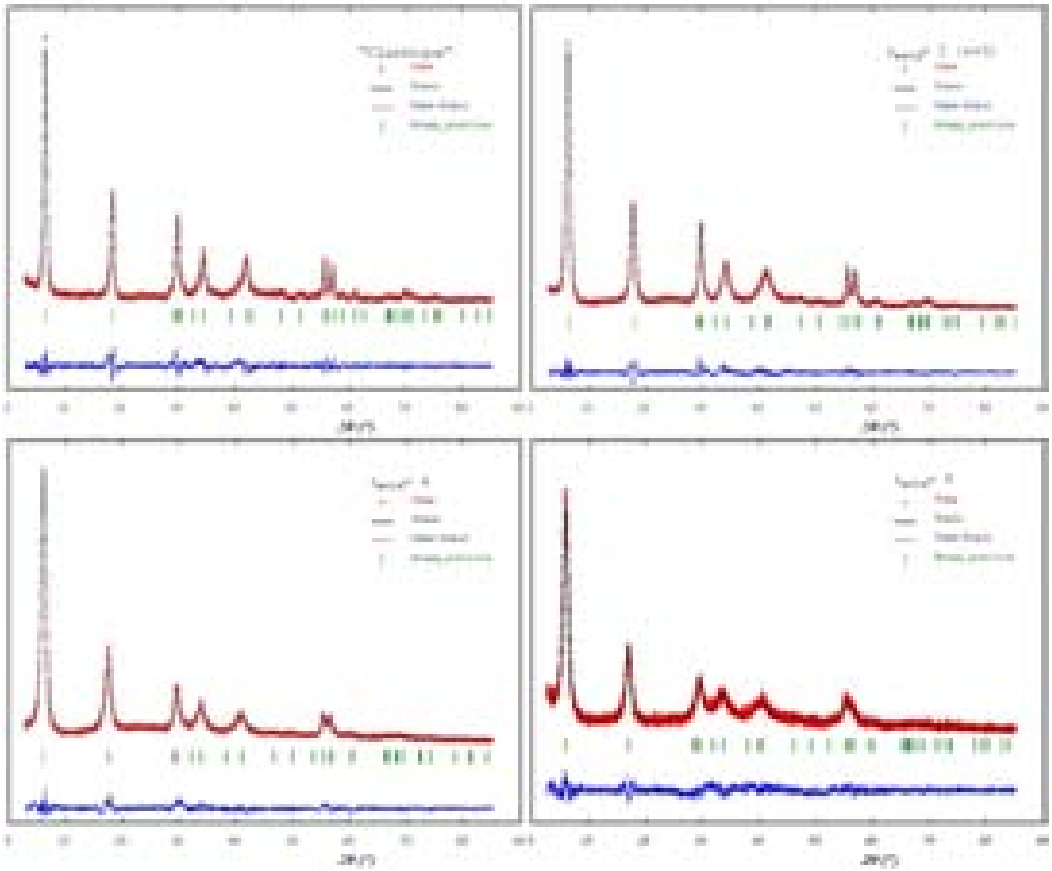


Figure III.4 – Diffractogrammes des rayons X des phases préparées pour différents rapports Mg^{2+}/Al^{3+} et leurs affinements (Méthode Rietveld, Programme Fullprof)

Tableau III.2 – Paramètres d'affinement des phases préparées à différents rapports Mg^{2+}/Al^{3+}

Échantillons	« classique » (r=2)	r_{sels}=2 (r=3)	r_{sels}=4	r_{sels}=5
Paramètres de maille (Å)	3,0497(1) 22,850(2)	3,0592(1) 23,358(2)	3,0681(2) 23,707(4)	3,0747(5) 24,203(6)
d(M-OH) (Å)	2,016(3)	2,044(2)	2,057(2)	2,069(4)
ép(feuillet) (Å)	1,96(1)	2,060(8)	2,09(1)	2,13(2)
n(H_2O)	0,65	0,78	0,59	0,77
Taille des domaines cohérents (Å) (anisotropie)	100 (40)	75 (40)	55 (30)	40 (15)
Dimension suivant (*00ℓ*) et (*110*)	140 190	90 190	65 135	65 70
Rp/Rwp	11,9/15,5	7,2/9,6	7,4/9,9	10,0/13,2
R-Bragg/χ^2	4,1/1,7	3,8/1,8	6,3/1,6	5,2/2,0

Tableau III.3 – Coordonnées atomiques pour la phase $Mg_3Al(OH)_6(CO_3^{2-})_{0.5}$, $2{,}3H_2O$

Atomes	Multiplicité, Position de Wycoff	x	y	z	Facteur de déplacement atomique (B)
Mg Occ : 0.75	3a	0	0	0	2,000
Al Occ : 0.25	3a	0	0	0	2,000
O (OH)	6c	0	0	0,3774(2)	1,800
C	6c	1/3	2/3	1/2	7,936
O (CO_3^{2-})	18h	-0,083(5)	1,083(5)	1/2	7,936
O(H_2O)	18h	-0,10324	1,10324	1/2	7,936

Occ : taux d'occupation

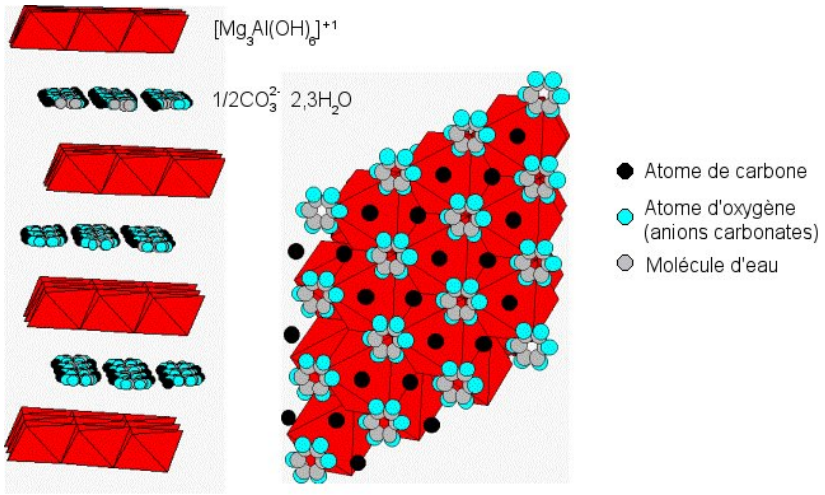


Figure III.5 – Structure de la phase $Mg_3Al(OH)_6(CO_3^{2-})_{0.5}$, $2{,}3H_2O$ déterminée suite à l'affinement

Il est intéressant de constater que les paramètres déterminés dans le cas des autres phases s'alignent exactement en fonction du rapport suivant une loi de Végard (Cf. Figure III.6). La variation du rapport en accord avec les conditions de synthèse se trouve ainsi confirmée.

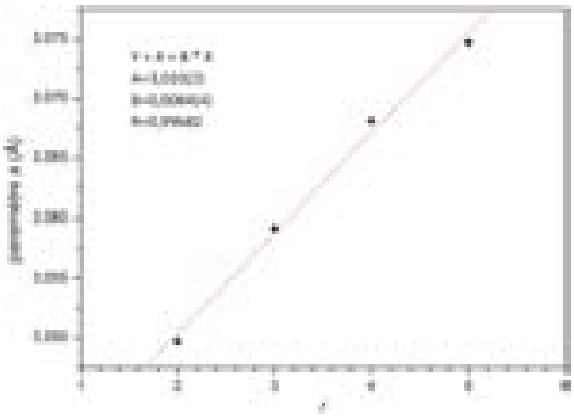


Figure III.6 – Évolution du paramètre a des phases macroporeuses Mg_rAl en fonction de r=M^{II}/M^{III}

Comme attendu, une augmentation du paramètre de maille c est observée avec la diminution de la densité de charge des feuillets, qui ne s'accompagne pas d'une augmentation nette du nombre de molécules d'eau interlamellaires.

L'élargissement des raies est effectivement associé à une diminution de la dimension des domaines cohérents. La forme de ces domaines peut être reconstruite à partir des paramètres affinés (Cf. Figure III.7).

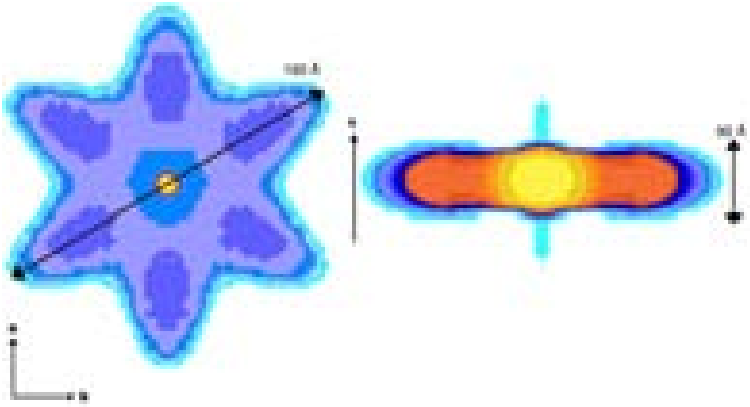


Figure III.7 – Visualisation 2D des domaines cristallisés suivant la direction d'empilement c des feuillet et dans le plan (a,b) pour une phase Mg_3Al macroporeuse

La géométrie hexagonale et plaquettaire obtenue est en excellent accord avec la morphologie des phases HDL. Soulignons que le pic qui apparaît de part et d'autre du plan de la plaquette s'explique par des résidus électroniques non attribués.

1.4 Microscopie électronique à balayage

Les observations réalisées par imagerie électronique à balayage des échantillons obtenus à partir de billes de latex de 630 nm de diamètre confirment l'obtention de matrices macroporeuses quel que soit le rapport (Cf. Figure III.8). Aussi, lors des réactions de précipitation mises en œuvre dans ce procédé, des architectures macroporeuses sont obtenues pour les phases HDL.

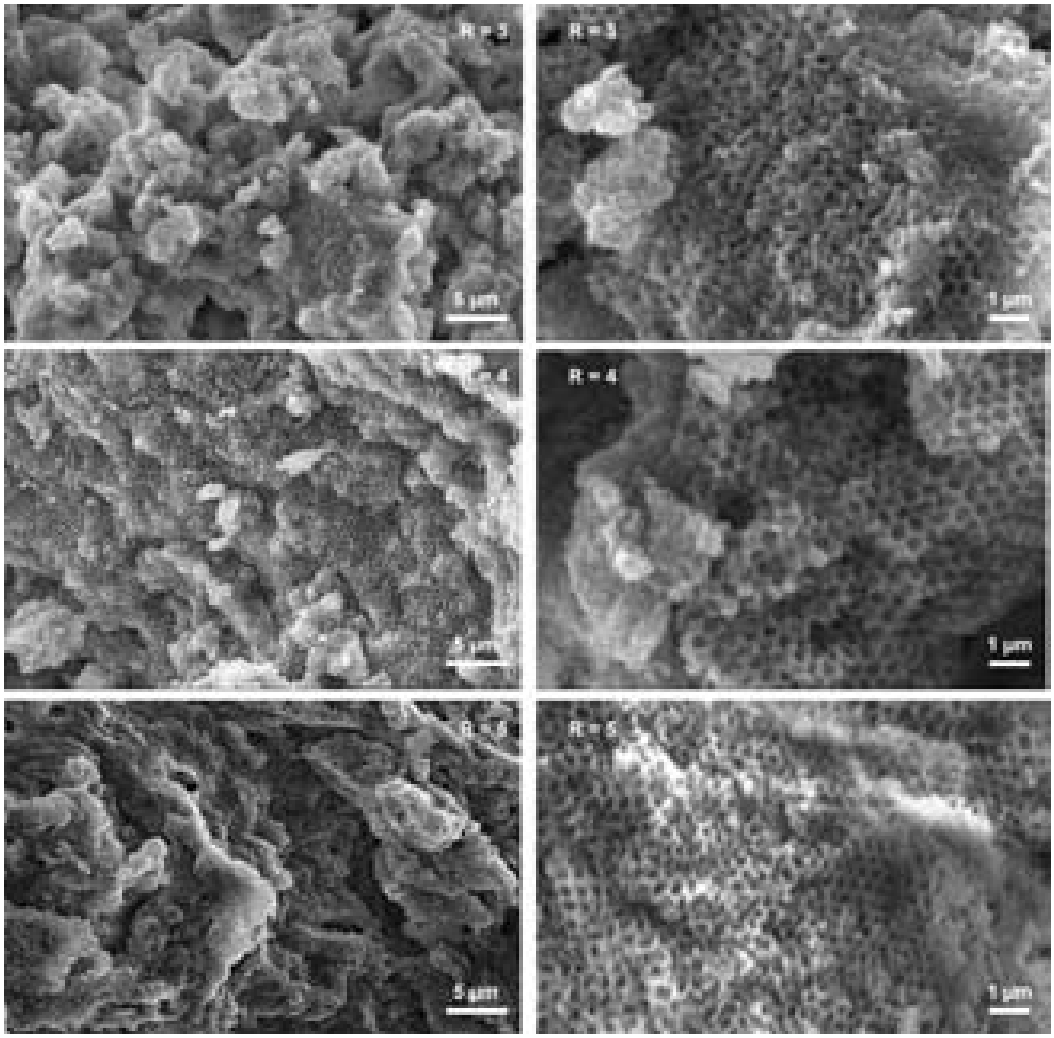


Figure III.8 – Micrographies MEB des phases Mg_r-Al macroporeuses préparées pour différents rapports à deux grandissements

Chapitre 2

Propriétés d'intercalation

Les phases hydroxydes doubles lamellaires sont particulièrement connues pour leurs propriétés d'échange anionique et leur capacité à pouvoir intercaler une grande variété d'anions. Il était donc intéressant d'étudier l'aptitude des phases macroporeuses à intercaler des anions variés.
Expérimentalement, les matrices sont préparées en utilisant les paramètres optimisés dans la deuxième partie. L'élimination de l'empreinte se fait par décomposition thermique. Les oxydes mixtes alors formés sont régénérés dans 50 mL d'une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler à 0,1 M, pendant 24 h. La solution est soumise à un bullage d'azote au préalable pour éviter la contamination par les anions carbonate. L'atmosphère neutre est maintenue tout au long de l'intercalation. La solution est finalement séparée du solide par filtration sur büchner, les échantillons sont lavés à l'eau déionisée et séchés à l'étuve (40 °C).

Dans ce procédé, l'effet enthalpique constitue une force motrice importante. Ainsi, en utilisant cette voie de calcination/reconstruction, des anions organiques généralement volumineux présentant de faibles affinités avec les matrices HDL ont pu être intercalés.

Des anions de nature variée ont été testés. Ainsi l'intercalation d'anions inorganiques mais également organiques portant des fonctions carboxylate, sulfonate ou sulfate a été réalisée. Les formules des différents anions sont rassemblés dans la figure III.9.

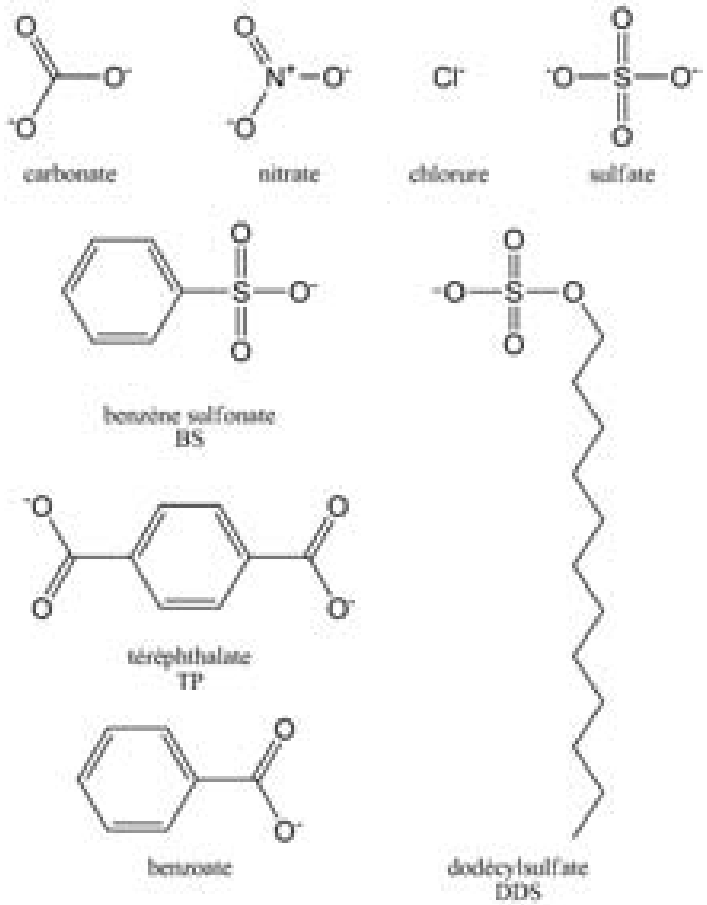


Figure III.9 – Structure des différents anions étudiés

2.1 Diffraction des rayons X

La figure III.10 regroupe les diffractogrammes X des phases après régénération. Dans tous les cas, la diffraction des rayons X confirme la reconstruction de phases HDL à partir des oxydes mixtes.

Les diffractogrammes font apparaître des raies élargies, traduisant une diminution des domaines de cohérence et donc de la cristallinité. La raie (*110*), propre à l'ordre intrafeuillet est conservée à la même distance pour tous les échantillons, alors que la raie (*113*) est très atténuée lorsque la qualité de l'ordre décroît et pour les matériaux hybrides associant feuillets inorganiques et anions organiques.

Les valeurs des distances interlamellaires déterminées à partir de ces diffractogrammes sont reportées en fonction des anions dans le tableau III.4.

La comparaison de ces valeurs avec celles de la littérature pour des phases Mg–Al classiques confirment l'intercalation d'anions tels que les ions chlorure, nitrate, sulfate, mais également celle du benzène sulfonate ou encore du dodécylsulfate.

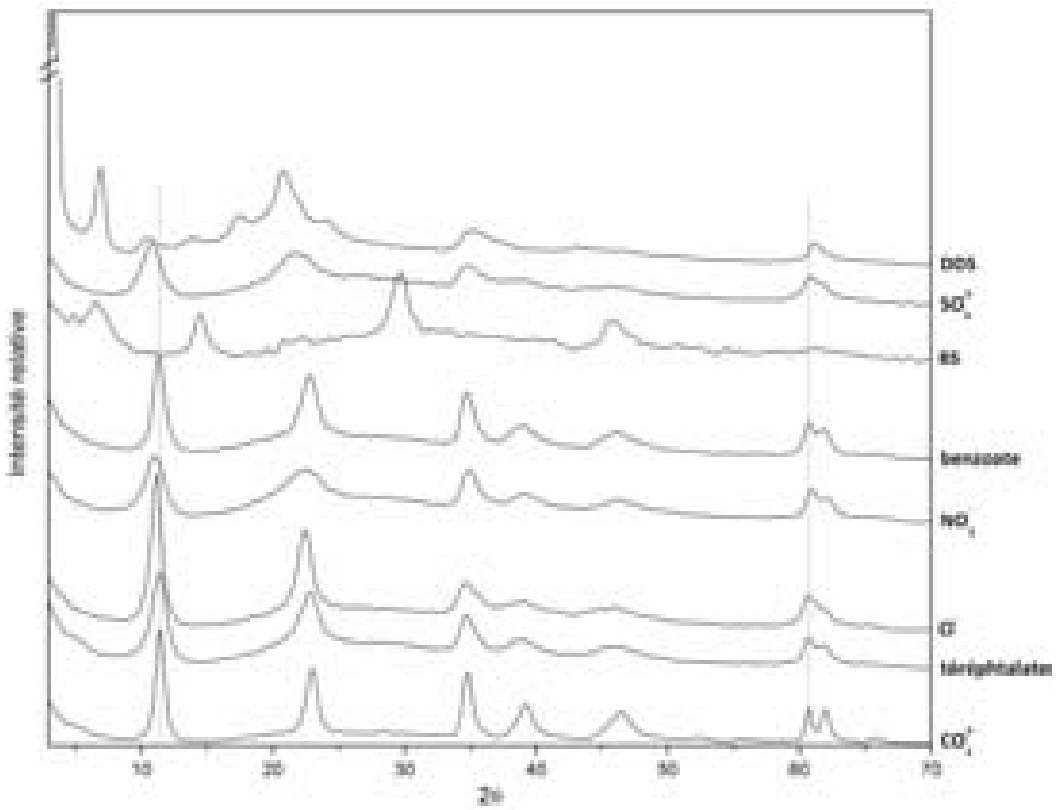


Figure III.10 – Diffractogrammes des rayons X des phases macroporeuses obtenues par reconstruction des oxydes mixtes macroporeux dans différentes solutions d'anions

Tableau III.4 – Valeurs de la distance interlamellaire des phases intercalées

Anions	d (nm)	littérature [301]	
carbonates	0,77	0,76	
chlorures	0,79	0,78	
nitrate	0,81	0,83	
sulfonate	0,82	0,89	
benzoate†	0,77	1,54	[302, 303]
benzène sulfonate	1,23	1,59	
téréphtalate†	0,77	1,42	[302–304]
dodécylsulfate	2,54	2,64	[305]

† Les phases intercalées ne sont pas formées

Alors que les anions organiques à tête anionique sulfonate ou sulfate s'intercalent facilement lors du processus, nos résultats montrent que les anions carboxylates (benzoate ou téréphtalate) ne sont pas intercalés dans la matrice HDL. Une meilleure affinité des matrices HDL pour les groupements sulfonates par rapport aux groupements carboxylate a déjà été soulignée dans la littérature [306].

2.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge présentés en figure III.11 présentent toutes les bandes caractéristiques des phases HDL (Cf. Chapitre 2), confirmant les résultats de diffraction des rayons X et la reconstructions des matrices.

Des bandes additionnelles caractéristiques des anions utilisées sont également présentes. L'attribution de ces bandes est regroupée dans le tableau III.5.

Tableau III.5 – Attribution des bandes des différents anions utilisés

Anions	Bandes cm^{-1}
Cl	X
TP	νCO_2 : 1654, 1571
NO_3^-	ν_1 : 1110 ; ν_2 : 838 ; ν_3 : 1385,1630 ; ν_4 : 617
benzoate	Φ : 1598, 718 ; $CO_{2\,as}$: 1555
BS	Φ : 1635, 760-690 ; $\nu(SO_3)$: 1190 ; $CO_{2\,s}$: 1393
SO_4^{2-}	ν_1 : 1117 ; ν_2 : 617 ; S–Φ : 1130 ; $\nu(SO_3)$: 1040, 1020, 997
DDS	ν(C−H) : 2957, 2919, 2851 ; $\nu(SO_4)$: 1250,1200 ; $\nu(CH_2)$: 1080-810

L'intercalation des ions chlorure est clairement mise en évidence par la nette diminution de la bande des ions carbonate. Dans le cas des phases obtenues après régénération dans le benzoate, ainsi que le téréphtalate, la bande due aux ions carbonates (1373 cm^{-1}) est toujours présente avec une intensité non négligeable par rapport aux bandes de réseau. En considérant les résultats de DRX, les bandes des anions organiques (benzoate, téréphtalate) observées sur les spectres IR sont à reliés à la présence d'espèces adsorbées à la surface des HDL plutôt qu'intercalées.

Notons que sur la majorité des spectres infrarouge, la bandes des ions carbonate est souvent présente, à une intensité moindre, en raison d'une pollution des phases et à la présence d'ions carbonate adsorbés. En effet, les oxydes mixtes produits lors de la calcination sont très réactifs et captent rapidement les anions carbonate de l'air, il est donc souvent difficile d'obtenir des phases intercalées pures par la méthode de calcination-reconstruction, même en prenant les précautions nécessaires.

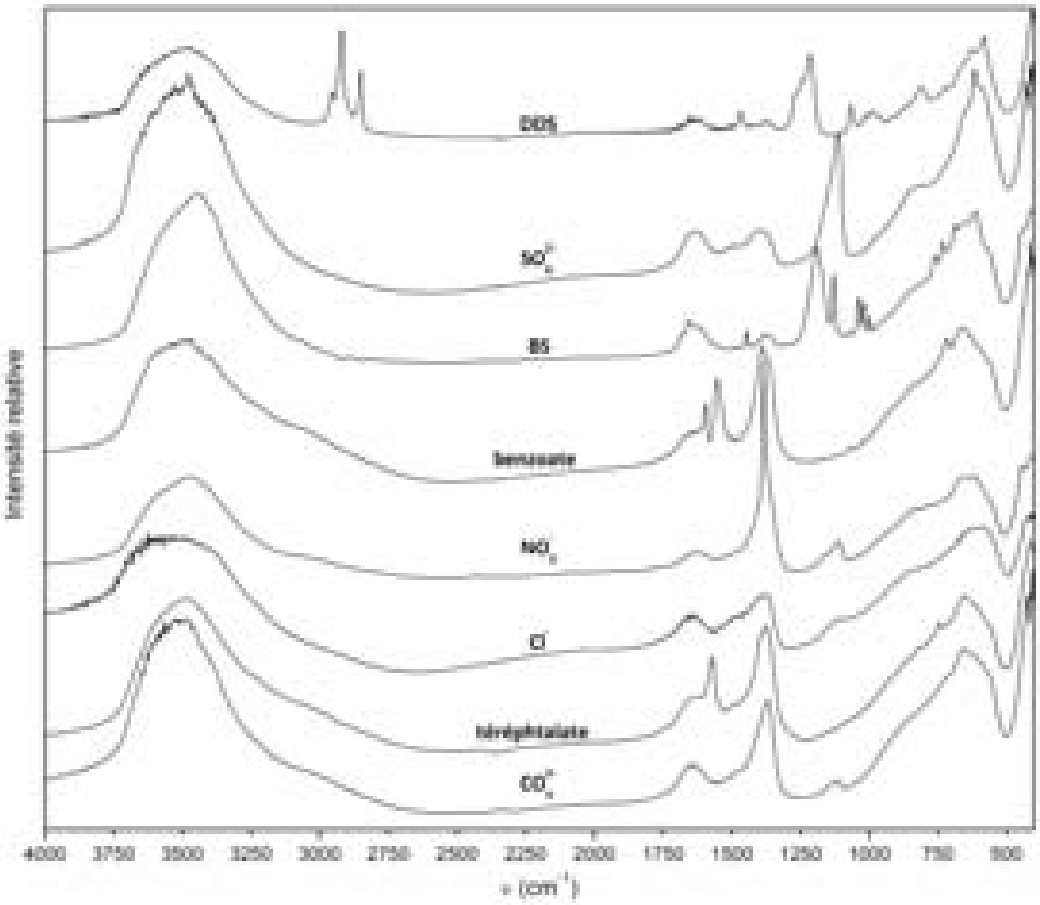


Figure III.11 – Spectres IR des phases macroporeuses obtenues par reconstruction des oxydes mixtes macroporeux dans différentes solutions d'anions

2.3 Microscopie électronique

Les différentes phases intercalées ont été observées par microscopie électronique à balayage (Cf. Figure III.12). Les morphologies diffèrent fortement en fonction de l'anion intercalé.

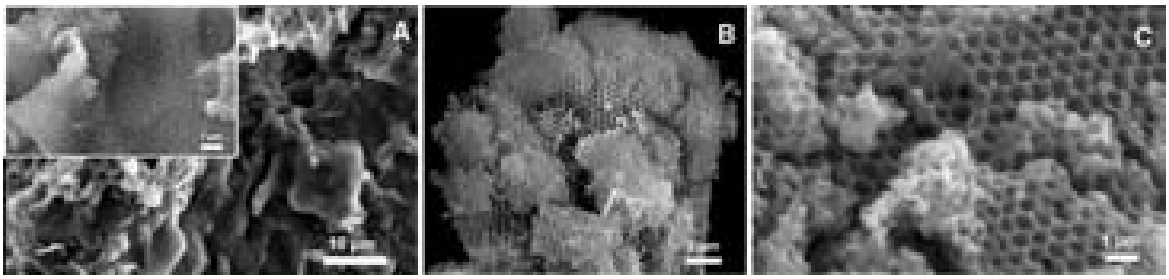


Figure III.12 – Micrographies MEB d'une phase macroporeuse intercalée par les anions nitrate (A), chlorure (B), dodécylsufate (C)

Ainsi, pour des anions tels que les ions nitrate (A) ou benzène sulfonate , à l'issue de la régénération, la structure macroporeuse des oxydes mixtes a complètement disparue, remplacée par des agrégats lisses ou encore la formation de plaquettes agencées en châteaux de cartes. Ces résultats montrent que pour ces anions, lors de la régénération, le processus de dissolution-reconstruction a donné lieu à des matrices de morphologies très différentes.

Il est intéressant de souligner que pour les matrices HDL classiques, la nature des anions interlamellaires modifie fortement la morphologie des plaquettes, leur dimension, et leur état d'agrégation.

L'obtention de matrices hybrides donne généralement lieu à des agrégats dans lesquels les particules individuelles sont difficilement discernables. La présence d'une partie organique confère généralement à l'ensemble un aspect « fondu » [307, 308].

Les observations réalisées sur les phases intercalées par les autres anions : Cl^-, SO_4^{2-}, et DDS indiquent qu'au cours du processus de régénération la structure macroporeuse est cette fois maintenue (Cf. Figure III.12)

Le cas du dodécylsulfate est plus particulièrement intéressant du fait de la taille de cet anion et de l'expansion importante que son intercalation induit dans la structure lamellaire (0,76 Å à 2,54 Å). Or les clichés réalisés montrent la présence de pores sphériques ordonnés. Le retrait est de l'ordre de 30 % et les parois ont une épaisseur approximative comprise entre 80 nm et 110 nm.

Il est difficile d'appréhender les facteurs influençant le maintien ou non de la structure macroporeuse. La réactivité locale et l'affinité des anions avec les oxydes mixtes doivent jouer un rôle important, mais la qualité du matériau de départ semble être également un facteur crucial.

2.4 Conclusions

Les résultats obtenus montrent que certains anions peuvent être intercalés dans les matrices HDL macroporeuses grâce au processus de calcination-reconstruction, la structure macroporeuse étant conservée ou non selon la nature des anions.

L'intercalation au cours de la régénération semble moins triviale que pour les phases HDL MgAl– obtenues classiquement, cependant les conditions (temps, température, concentrations, solvant) n'ayant pas été optimisées, nous pouvons espérer que certains anions non intercalés lors de ces premiers essais pourraient l'être en affinant les paramètres.

Chapitre 3

Comportement avec la pression, le solvant

Face à de telles structures macroporeuses, il est important de connaître leur résistance face à l'action combinée de différents traitements en solution et plus particulièrement de la pression et de la température. Aussi, différents traitements ont été appliqués à un échantillon macroporeux (Cf. Figure III.13) obtenu après dissolution de l'empreinte dans des conditions identiques à celles décrites dans la partie II.

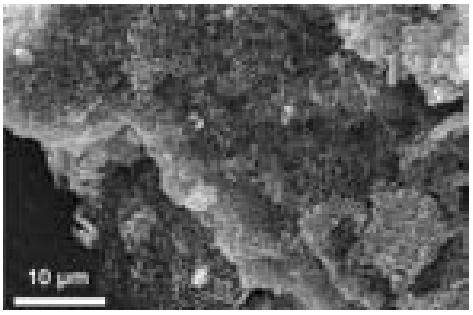


Figure III.13 – Échantillon macroporeux de départ

5-8 mg d'échantillon sont mis en suspension dans 20 mL d'eau et placés en autoclave pendant 24 h à 40 °C ou à 120 °C. Parallèlement, 7 mg de la même matrice sont également mis en suspension dans de l'eau ou de l'éthanol (30 mL) à reflux pendant 24 h.

La figure III.14 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à l'issue des différents traitements. Dans tous les cas, la structure HDL est préservée lors du traitement, seules les largeurs et intensités des raies sont modifiées. Les traitements à reflux dans l'éthanol et en autoclave à 40 °C induisent une diminution de cristallinité des phases alors que parallèlement des raies plus fines et plus intenses sont observées après un traitement à 120 °C.

Ce dernier résultat est en accord avec l'utilisation de ce procédé, afin d'améliorer la cristallinité des phases HDL. En effet, un traitement sous pression autogène est connu pour permettre l'augmentation de la solubilité de la phase et le transport du soluté vers des zones de cristallisation.

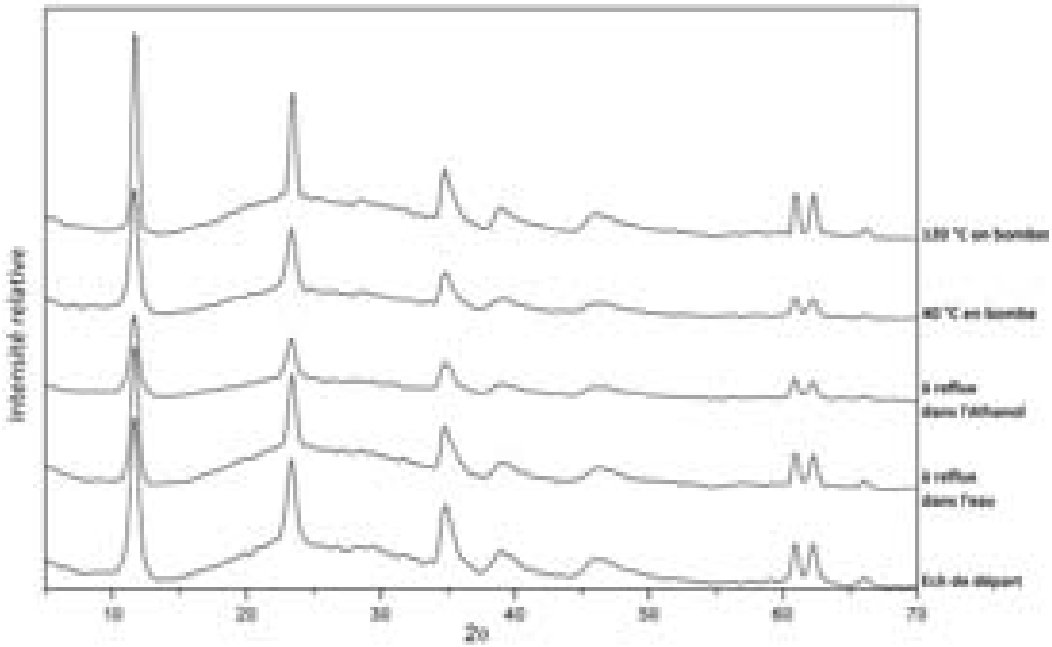


Figure III.14 – Diffractogrammes des rayons X d'une phase MgAl macroporeuse après différents traitements : à reflux dans l'eau et dans l'éthanol, en autoclave à 40 °C et 120 °C

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage mettent en évidence le maintien de la structure macroporeuse de l'échantillon pour les traitements à reflux dans l'eau et l'éthanol, ainsi qu'en autoclave à 40 °C (Cf. Figure III.15).

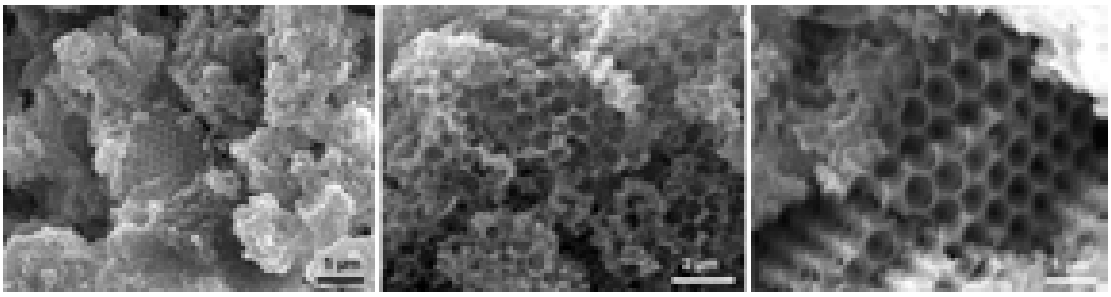


Figure III.15 – Micrographies MEB de la phase MgAl macroporeuse traitée à reflux dans l'eau

De nombreuses zones macroporeuses sont toujours présentes, toutefois une partie de l'échantillon semble effondrée, les pores étant comblés par la matrice. La périodicité de la structure macroporeuse est également diminuée.

Une hypothèse possible dans le cas de ces trois traitements est la désagrégation d'une partie des particules par l'action combinée de la température et des solvants, suivie de la formation d'agglomérats qui vont obstruer les pores ou former des grains.

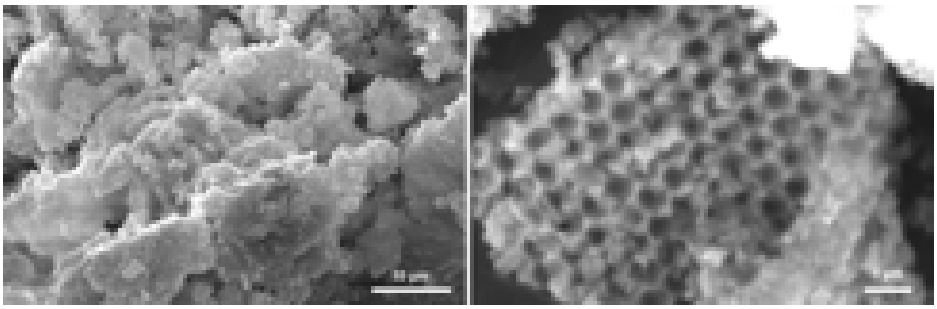


Figure III.16 – Micrographies de MEB de la phase MgAl macroporeuse traitée à reflux dans l'éthanol

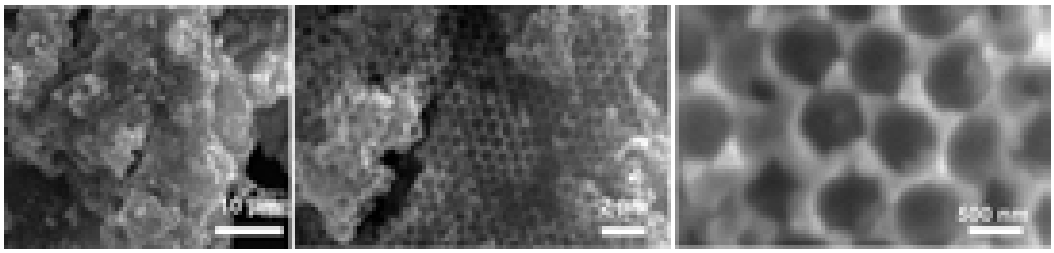


Figure III.17 – Micrographies de MEB de la phase MgAl macroporeuse traitée en bombe à 40 °C

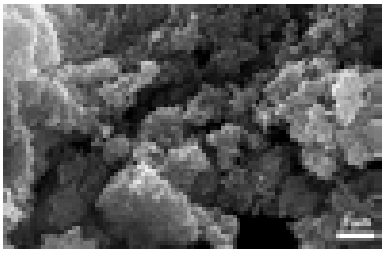


Figure III.18 – Micrographies MEB de la phase MgAl macroporeuse traitée en bombe à 120 °C

Concernant le traitement en autoclave à 120 °C, les observations réalisés indiquent clairement la perte complète de la structure macroporeuse. Ce résultat est à corréler avec l'augmentation de la cristallinité de la phase observée en diffraction des rayons X. Il se peut que les parois de la structure soient brisées sous la contrainte liée à l'augmentation de la taille des particules induite par le traitement. Une autre hypothèse serait que l'augmentation de la solubilité de la phase dans ces conditions génère un processus de dissolution-reprécipitation ne conservant aucune mémoire de la morphologie initiale, et donnant lieu à une re-précipitation présentant une agrégation classique des particules d'HDL.

Chapitre 4

Comportement thermique

4.1 Analyse thermogravimétrique et effet de la calcination

Afin de déterminer les domaines de stabilité des matrices HDL préparées par la méthode des opales inverses mais également ceux de la structure macroporeuse, l'évolution de la phase $Mg_2Al{-}CO_3$ en fonction de la température a été étudiée.

4.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique nous permet de déterminer les différents événements thermiques au cours du chauffage (Cf. Figure III.19). D'une manière générale, l'évolution thermique des phases HDL met en jeu trois événements principaux :

- déshydration
- déshydroxylation
- départ de l'anion interlamellaire

La courbe de perte de masse obtenue respecte le comportement décrit pour une phase $Mg_2Al{-}CO_3$ classique [200, 209, 309]. De 25 °C à 225 °C, un premier phénomène endothermique a lieu. Il correspond à une première perte de masse (A) de 13,6 % causée par le départ de l'eau adsorbée à la surface des cristallites et de l'eau interlamellaire, les deux processus étant confondus dans le cas présent. Il est suivi par un deuxième phénomène exothermique (B) de 225 °C à ∼600 °C lié à la décomposition de l'anion carbonate présent dans l'espace interlamellaire, volatilisé sous forme de CO_2. La déshydroxylation des feuillets sous forme de vapeur d'eau est concomitante à cette décomposition. Puisque ces phénomènes se recouvrent, un seul pic sur la courbe dérivée est présent. La perte de masse associée à ces deux étapes est de 24 %. Ainsi, une perte de masse totale de ∼38% à 1000 °C est observée.

Il est important de noter l'absence totale de phénomènes thermiques liés au PS, soulignant ainsi la pureté de la phase macroporeuse.

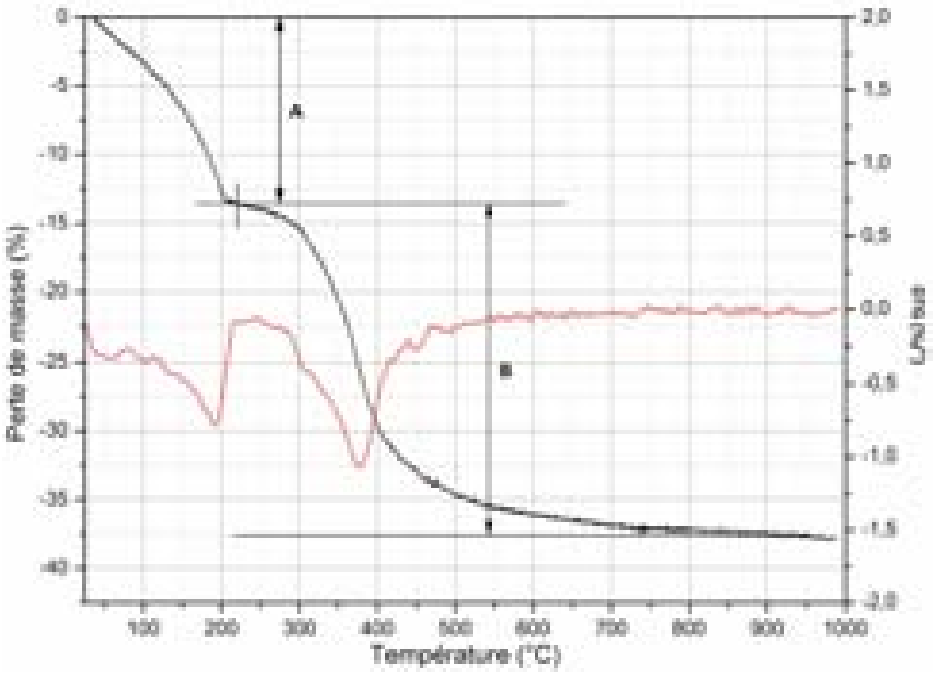


Figure III.19 – Analyse thermogravimétrique de la phase Mg_2Al macroporeuse de 25 °C à 1000 °C

4.1.2 Diffraction des rayons X

L'évolution structurale des phases macroporeuses a également été suivie *in-situ* en fonction de la température par diffraction des rayons X (Cf. Figure III.20). Une chambre haute température (Anton Paar HTK-16) a été installée sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro.

Les résultats sont en accord avec le schéma de décomposition décrit dans la littérature pour les phases $Mg_2Al{-}CO_3$ [309] :

- De 100 °C à 300 °C se produit une contraction de la distance interlamellaire et une déshydroxylation partielle. Cela se traduit par une baisse d'intensité et un décalage vers les hauts angles des raies de diffraction (*00ℓ*) liés à la séquence d'empilement des feuillets. La raie (*003*) passe de 11,4° (7,76 Å) à 13,6° (6,51 Å) et la (*006*) de 22,9° (3,88 Å) à 27,4° (3,26 Å). Cette contraction de la distance interlamellaire correspond à un greffage des anions carbonate par substitution de groupes hydroxyles des feuillets par des oxygènes des anions carbonate [200]. L'élargissement des raies traduit la création d'un désordre partiel de la structure.
- À 350 °C les raies correspondant à la séquence d'empilement sont quasiment éteintes. Les raies (*110*) et (*113*) liées à la structure interne des feuillets s'atténuent. Une phase principalement amorphe est alors formée. À des températures supérieures, les raies larges des oxydes mixtes apparaissent à 43,0° et 62,2° en 2θ traduisant la formation d'une solution solide de magnésium et d'aluminium.

– Au-delà de 800 °C, la raie à 62,2° se décale vers les bas angles (61,6°) et deux autres raies apparaissent à 36,6° et 64,7° traduisant la formation de MgO et de phases spinelles $MgAl_2O_4$.

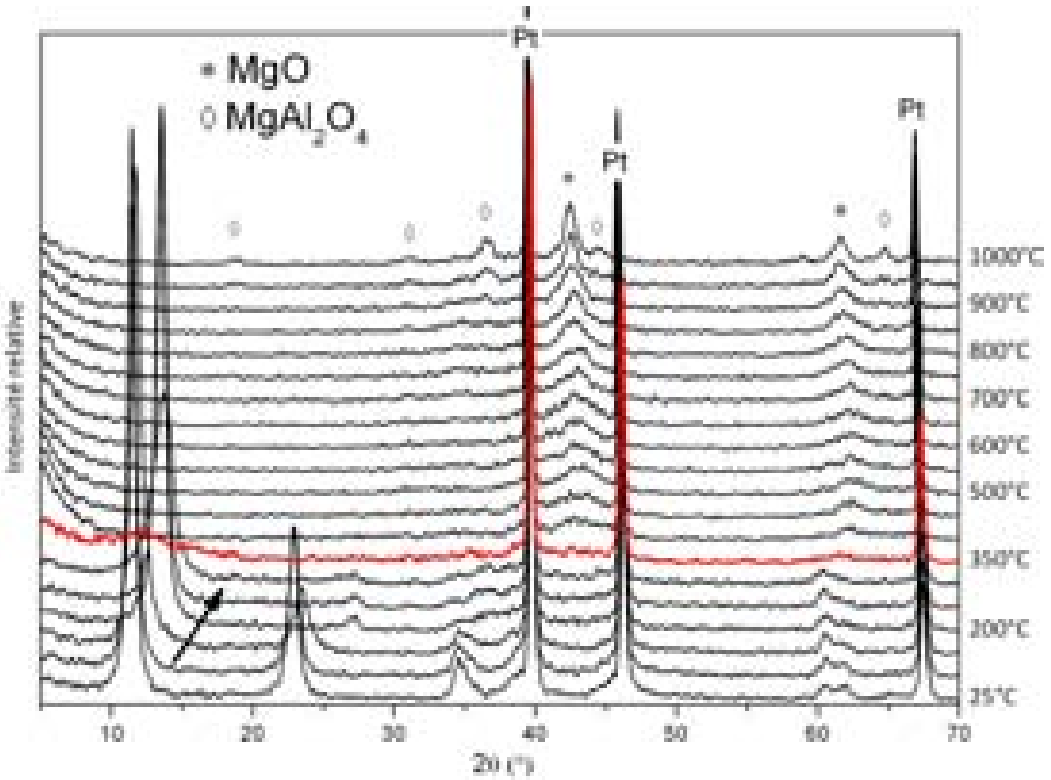


Figure III.20 – Diffractogrammes des rayons X de la phase macroporeuse Mg_2Al–CO_3 en fonction de la température

4.1.3 Spectroscopie infrarouge

Des spectres infrarouge de la matrice macroporeuse ont été acquis à différentes températures de calcination (Cf. Figure III.21).

La bande de vibration des ions carbonate intercalés, à 1365 cm^{-1}, subit un décalage entre 25 °C et 300 °C. Elle se sépare en deux autres bandes à 1537 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} attribuées à un changement de symétrie des ions carbonate, de D3h (plan) à C3v (pyramidal) ou C2v et donc à une orientation différente dans la structure. À partir de 350 °C, cette bande disparaît progressivement du fait du départ des ions de la structure lamellaire mis en évidence en ATG.

À cette température, les bandes de réseau sont également fortement modifiées. En effet, la déshydroxylation de la matrice permet la création de ponts Mg–O–Mg entre les feuillets adjacents, les contributions du réseau (*Eu*) s'expriment alors entre 450 cm^{-1} et 550 cm^{-1}.

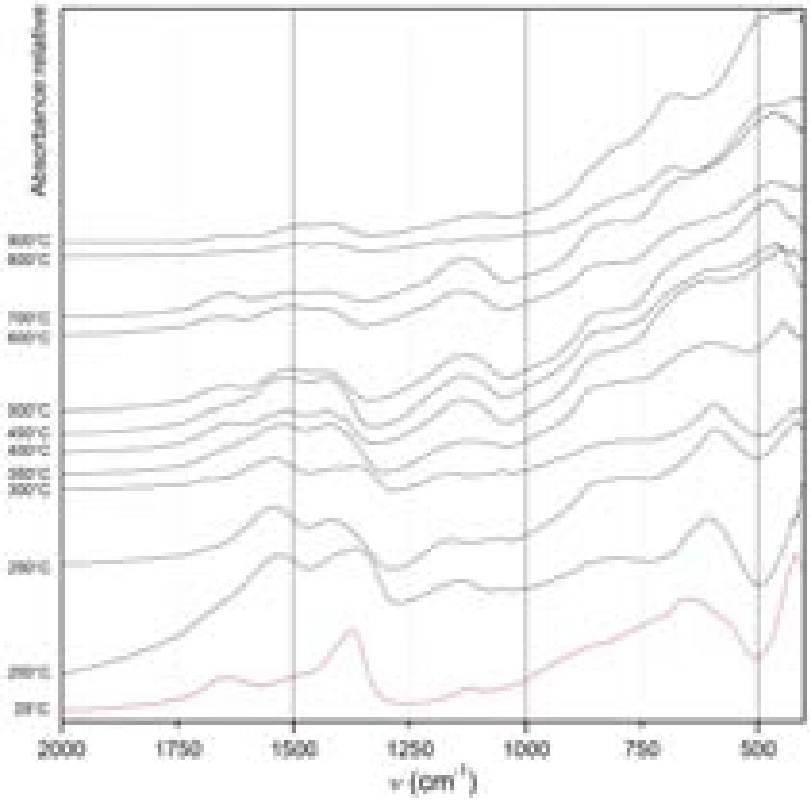


Figure III.21 – Spectres IR de la phase macroporeuse $Mg_2Al–CO_3$ en fonction de la température

4.2 Morphologie

Les produits calcinés à des températures croissantes ont été observés par microscopie électronique à balayage (Cf. Figure III.22). Sur les clichés, des structures macroporeuses sont observées quelle que soit la température de traitement. Bien que la matrice subisse des modifications structurales importantes impliquant 40 % de perte de masse globale et la cristallisation d'oxydes (MgO et $MgAl_2O_4$), la structure en macropores ordonnés est conservée. D'un retrait de ∼35 % du diamètre des pores à 220 °C, la valeur passe à 40-45 % à 900 °C. Une diminution est également observée sur l'épaisseur des parois qui passe de 90±20 nm à 80±15 m.

4.3 Propriétés de surface et porosité

Ainsi, il apparaît clairement que les phases HDL macroporeuses obtenues suivent un schéma de décomposition identique à celui des phases préparées classiquement, tout en conservant une architecture poreuse pour les oxydes alors formés. Parallèlement à l'évolution structurale et morphologique des phases en fonction de la température, les propriétés de surface ont également été étudiées.

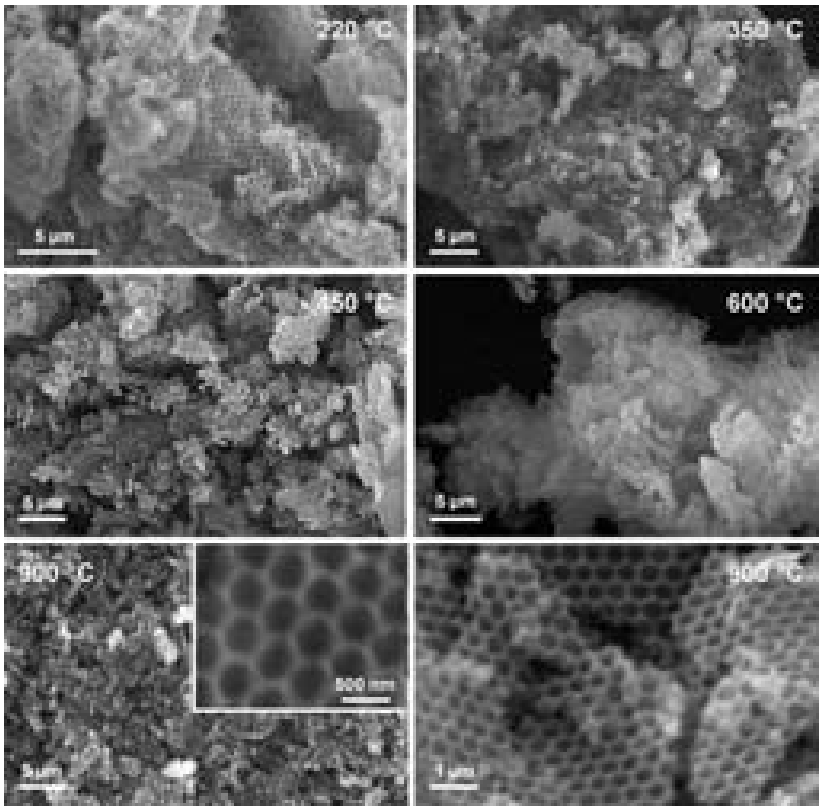


Figure III.22 – Images de microscopie électronique à balayage de la phase macroporeuse Mg_2Al–CO_3 en fonction de la température

Il est connu que pour les phases HDL, la calcination s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique, optimale à 450 °C (de 83 $m^2.g^{-1}$ elle passe à 165 $m^2.g^{-1}$), suivie lors de la cristallisation des oxydes à des températures supérieures, d'une diminution de cette surface spécifique (124 $m^2.g^{-1}$).

Une évolution similaire est observée pour les phases macroporeuses (Cf. Tableau III.6). Cependant l'optimum en terme de surface spécifique semble se prolonger pour des températures supérieures, probablement du fait de la structuration en macropores qui doit limiter l'effondrement et l'agrégation des particules.

Tableau III.6 – Surfaces spécifiques des phases macroporeuse et classiques Mg_2Al–CO_3 en fonction de la température ($m^2.g^{-1}$)

Température (°C)	macro	classique
25	67	73
450	168	165
600	179	124

Quatrième partie

Extension à d'autres compositions

Un des atouts des phases HDL repose sur leur versatilité de composition entre autre pour des applications dans des domaines tels que la catalyse. Aussi la généralisation de la méthode des opales inverses pour des compositions en cations métalliques variées a été envisagée.

1.1 Préparation

a) Compositions simples

Lors de synthèse par coprécipitation classique, chaque composition nécessite des conditions de préparation spécifiques. En particulier concernant le pH de synthèse, il a été montré au laboratoire qu'une relation existe entre le pH de précipitation des hydroxydes métalliques simples et celui des hydroxydes doubles [310].

Les pH de précipitation optimisés en synthèse classique des différentes phases HDL préparées sont reportés dans le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1 – pH de synthèse des phases préparées

Matrices	pH de synthèse
Ni_2Al	10
Co_2Al	10,5
Zn_3Al	8,5
Zn_2Cr	6,5
MgFe	9,5

Des phases de compositions simples $M^{II}_2M^{III}-CO_3$, avec M^{II}=Mg, Zn, Ni et Co et M^{III}=Al, Fe, Cr, ont été préparées par précipitation des sels métalliques respectifs dans les mêmes conditions que la phase Mg_2Al-CO_3 (Cf. Partie 2). Les chlorures métalliques (1M) avec un rapport M^{II}/M^{III} voulu, sont dissous dans un mélange eau:éthanol 1:1, ils sont ensuite imprégnés à la surface des billes de PS pendant 40 h (1 g/10 mL). Par souci de comparaison avec des études antérieures, un rapport M^{II}/M^{III} de 3 est employé pour la phase Zn–Al, pour les autres compositions, un rapport égal à 2 est utilisé. La phase HDL est ensuite précipitée par mise en contact avec une solution de soude pendant 40 h.

Pour la préparation des phases Ni_2Al, Co_2Al, et Mg_2Fe, une solution de concentration 2M est utilisée. Dans le cas des phases Zn_3Al et Zn_2Cr, précipitant à des pH plus faibles, des solutions dont le pH est ajusté au pH de synthèse (respectivement 8,5 et 6,5) sont employées.

b) Compositions mixtes

L'obtention de matrices contenant plus de deux cations métalliques dans le feuillet a également été envisagée par la méthode des opales inverses, ce type de composition étant particulièrement attractif dans le domaine de la catalyse.

Aussi, une série de matrices contenant trois cations métalliques différents Mg^{II}–M–Al^{III} avec M=Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II} a été synthétisée dans les mêmes conditions que celles des compositions simples. Dans les solutions de précurseurs les rapports utilisés pour les cations Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} sont tels que M^{II}/M^{III}=2, M^{II}/Mg=1 et Fe^{III}/Al=1. L'élimination de l'empreinte est effectuée par dissolution.
La calcination de ces phases à des températures modérées, comparativement à la phase Mg_2Al-CO_3, entraîne souvent la formation irréversible d'oxydes, l'élimination de l'empreinte de PS par le procédé de calcination–reconstruction n'est donc pas adéquat pour toutes ces compositions. Les billes de latex ont par conséquent été éliminées systématiquement par dissolution dans le toluène.

1.2 Diffraction des rayons X

a) Compositions simples

La figure IV.1 rassemble les diffractogrammes des rayons X des phases de compositions différentes préparées.

Les positions des pics de diffraction correspondent à celles obtenues pour des phases identiques précipitées, elles sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 – Positions des raies de diffraction et paramètres a et c des différentes phases synthétisées

$(hk\ell)$	(*003*)	(006)	(*012*)	(*015*)	(*018*)	(*110*)	(*113*)	a (Å)	c (Å)
Ni_2Al	11,4	23,2	35,1	39,4	46,8	61,2	62,3	3,030	23,1
Co_2Al	11,7	23,6	34,9	39,7	46,3	60,5	61,9	3,062	22,7
Mg−Fe	11,4	23,0	34,3	38,8	46,1	59,7	60,9	3,099	23,3
Zn_3Al	11,6	23,2	34,5	39,0	46,5	60,0	61,5	3,085	23,0
Zn_2Cr	11,5	23,6	34,3	38,8	46,4	59,7	60,9	3,099	23,1

Les diffractogrammes des rayons X des phases Ni_2Al et Co_2Al confirment la précipitation de phases pures (Cf. Figure IV.1). Les raies sont larges et peu intenses, reflétant une cristallinité assez faible.

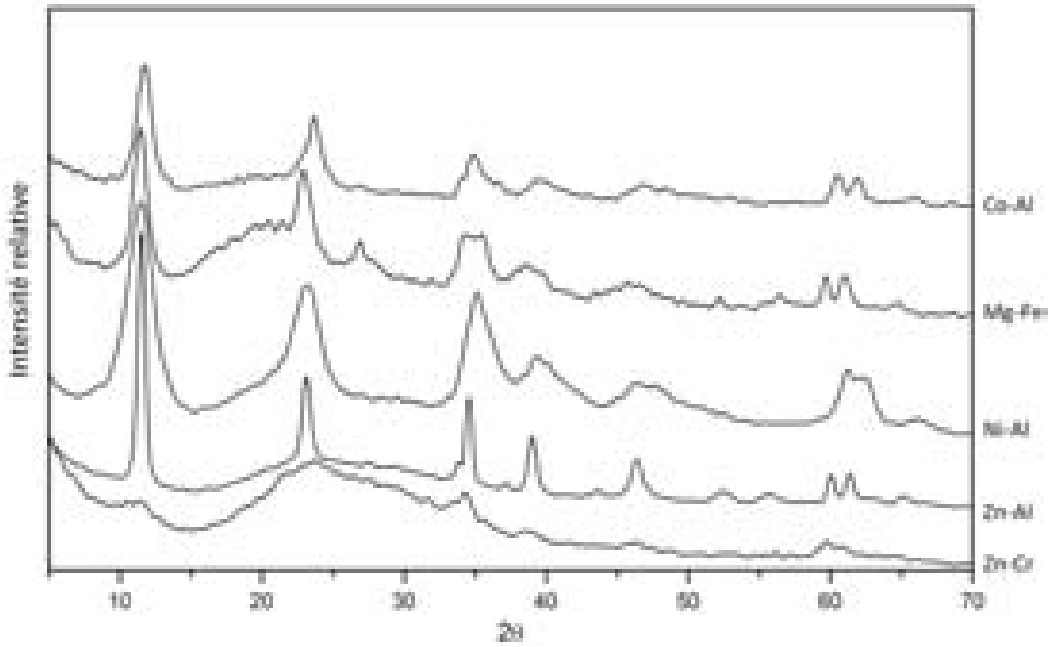


Figure IV.1 – Diffractogrammes des rayons X des phases synthétisées pour des compositions différentes

La matrice Mg_2Fe présente un diffractogramme caractéristique d'une phase assez bien cristallisée, possédant des raies relativement fines. La large attribuée au polystyrène résiduel est également observée. La même observation est faite pour la phase Zn_3Al. Le diffractogramme des rayons X obtenu pour la phase à base de Zn et de Cr présente des raies très larges et très peu marquées qui ne permettent pas de conclure catégoriquement à la formation d'une phase HDL. L'échantillon est peu cristallisé et contient une forte proportion de phase amorphe. En faisant subir à l'échantillon un traitement hydrothermal en autoclave à 120 °C (50 mg/20mL), la cristallinité a pu être améliorée de façon sensible, comme l'indiquent les diffractogrammes de la figure IV.2. Les raies sont alors plus intenses et se distinguent mieux du fond amorphe, bien que celui-ci reste encore important, et confirme la formation d'une phase HDL.

b) Compositions mixtes

L'analyse par diffraction des rayons X fait apparaître que les diffractogrammes des différentes phases présentent les raies caractéristiques des phases HDL. Pour comparaison, le diagramme d'une phase $Mg_2Al{-}CO_3$ est ajouté. La présence d'une raie large centrée vers 25° peut être attribuée au polystyrène résiduel et à la formation de phases amorphes.

Les paramètres de maille calculés (programme d'affinement par la méthode des moindres carrés) pour les différentes phases sont reportés dans le tableau IV.3.

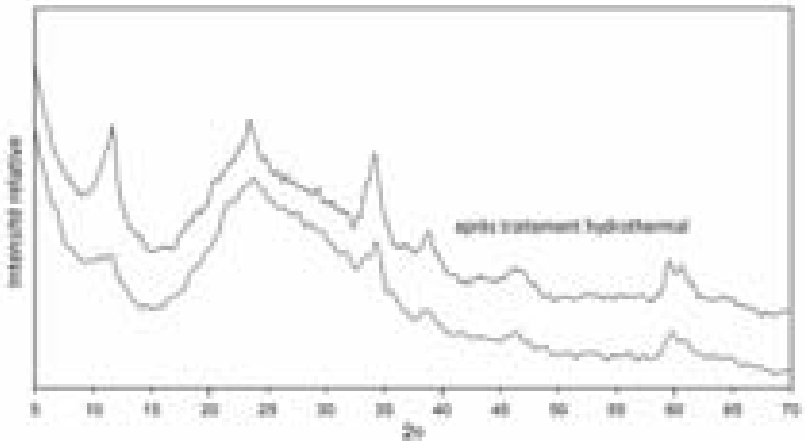


Figure IV.2 – Diffractogrammes des rayons X de la phase Zn_2Cr avant et après traitement hydrothermal

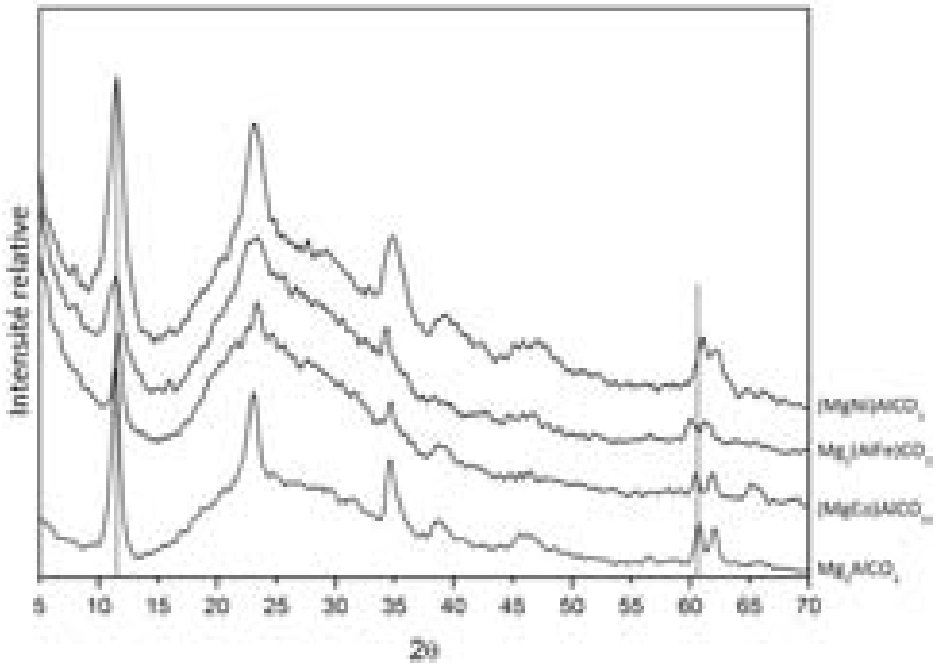


Figure IV.3 – Diffractogrammes des rayons X des phases de compositions mixtes Mg–M–Al–CO_3

Tableau IV.3 – Positions des raies de diffraction des phases de compositions mixtes Mg–M–Al–CO_3

M	Fe	Ni	Co	Mg_2Al
a	3,083	3,038	3,062	3,051
c	23,30	23,10	22,85	23,07

Alors que pour les raies (*00ℓ*) la position reste identique, les raies liées à la structure interne des feuillets, en particulier (*110*) et (*113*), montrent un décalage vers les bas ou hauts angles suivant que la substitution soit effectuée par un anion plus volumineux ou plus petit.

Al^{3+} (0,54 Å) par Fe^{3+} (0,65 Å)

Mg^{2+} (0,72 Å) par Co^{2+} (0,75 Å) et Ni^{II} (0,69 Å)

Ces résultats sont en accord avec la formation de phases mixtes, en considérant l'influence sur le paramètre de maille a d'une telle substitution dans le feuillet.

Toutefois, il convient de rester prudent concernant l'obtention effective de solution solide dans le cas présent [311]. Des caractérisations complémentaires seraient effectivement nécessaire afin d'être plus catégorique.

1.3 Spectroscopie infrarouge

a) Compositions simples

Les spectres infrarouge des phases montrent les bandes de vibrations attendues pour des phases HDL. Ils font apparaître principalement les bandes de vibration du réseau en-dessous de 1000 cm^{-1}, la bande liée à la présence des anions carbonate à 1365 cm^{-1} et les bandes de vibrations des groupements hydroxydes.

Sur les spectres infrarouge, les bandes caractéristiques du polystyrène sont toujours présentes, montrant que les étapes de dissolution, bien que répétée au minimum 5 fois, ne permettent pas la dissolution complète du PS. Comparativement aux phases MgAl, son élimination est nettement plus difficile. Cette observation concerne particulièrement la phase Mg–Fe pour laquelle la quantité de polystyrène résiduel est importante, malgré un nombre important d'étapes de dissolution.

b) Compositions mixtes

Sur les spectres infrarouge, le signal des phases HDL se traduit effectivement par une bande assez large de 650 à 500 cm^{-1}. La présence des ions carbonate dans les phases s'exprime par la bande à 1365 cm^{-1}. La dissolution incomplète du polystyrène est indiquée par la présence des bandes les plus intenses du polymère sur les spectres infrarouge (Cf. Figure IV.5).

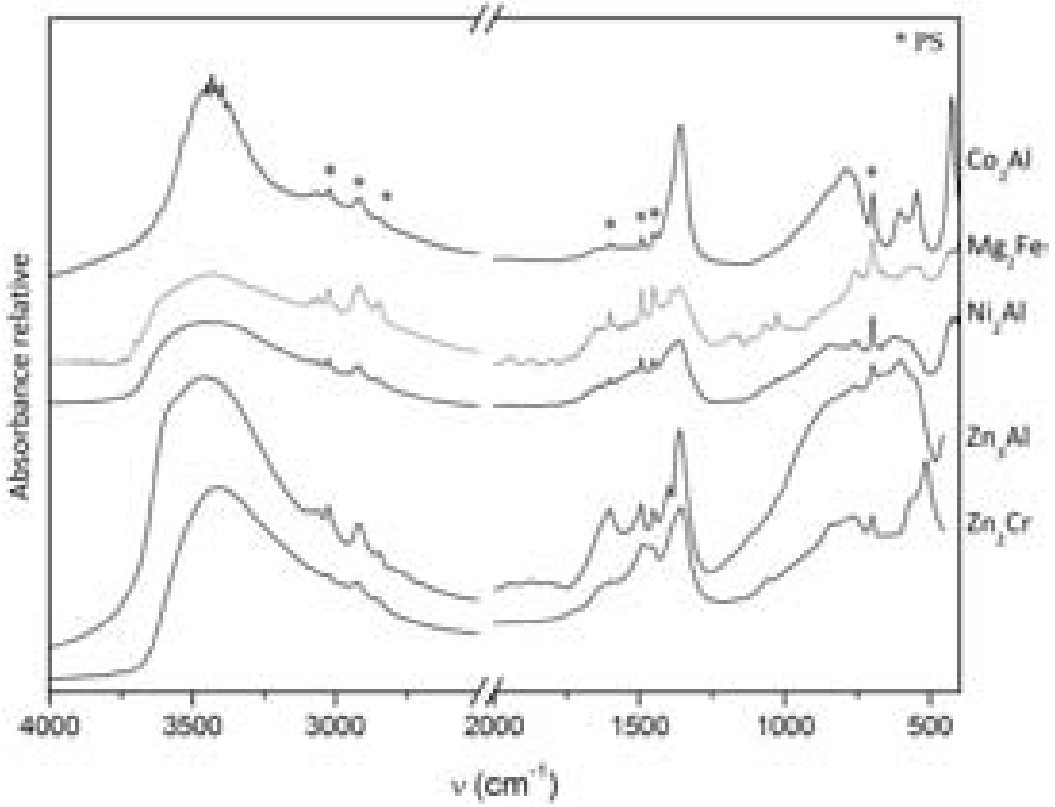


Figure IV.4 – Spectres infrarouge des phases synthétisées pour différentes compositions

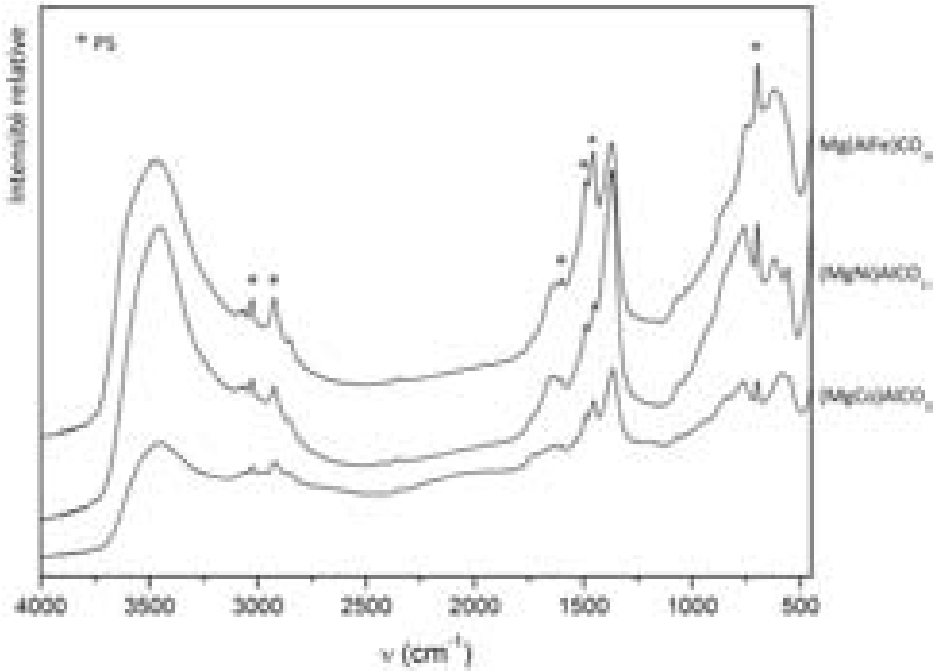


Figure IV.5 – Spectre IR des phases mixtes Mg–M–Al–CO_3

1.4 Microscopie électronique

a) Compositions simples

La caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage a mis en évidence des morphologies très différentes selon les compositions synthétisées (Cf. Figure IV.6).

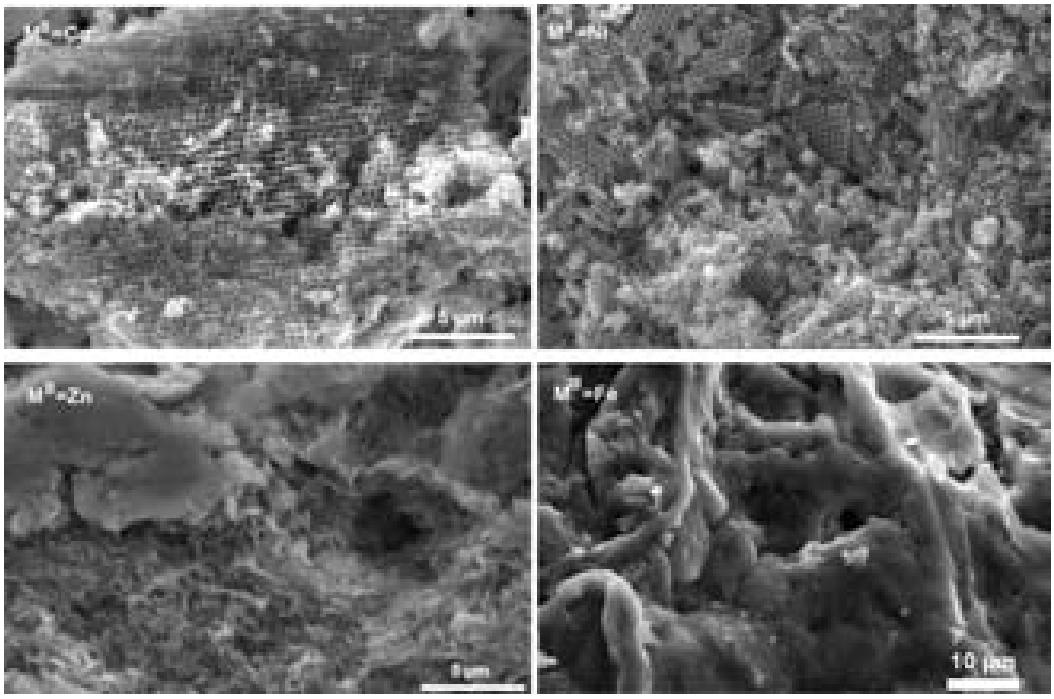


Figure IV.6 – Micrographies MEB des phases mixtes M_2Al (M=Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) et Mg_2Fe

Des structures constituées de macropores, à l'image de celles déjà observées dans le cas de la phase Mg_2Al sont effectivement obtenues pour les phases Ni_2Al et Co_2Al.

Au contraire, la phase Mg_2Fe ne présente aucune morphologie spécifique, les particules sont fortement agrégées donnant lieu à des assemblages très compacts.

Les observations effectuées sur la phase Zn_3Al indiquent que les échantillons ne présentent pas la macroporosité attendue. Ils sont constitués de particules bien cristallisées, agencées en châteaux de cartes de manière similaire aux échantillons coprécipités classiquement. Cette morphologie est à relier avec le diffractogramme des rayons X correspondant, indiquant l'obtention d'une phase bien cristallisée.

Les microscopies électroniques à balayage et transmission (Cf. Figures IV.7 et IV.8) font apparaître que la matrice Zn_2Cr présente une macroporosité très bien définie. Les pores sont interconnectés et réguliers à longue distance. Les parois sont fines, constituées de feuillets qu'il est possible de distinguer.

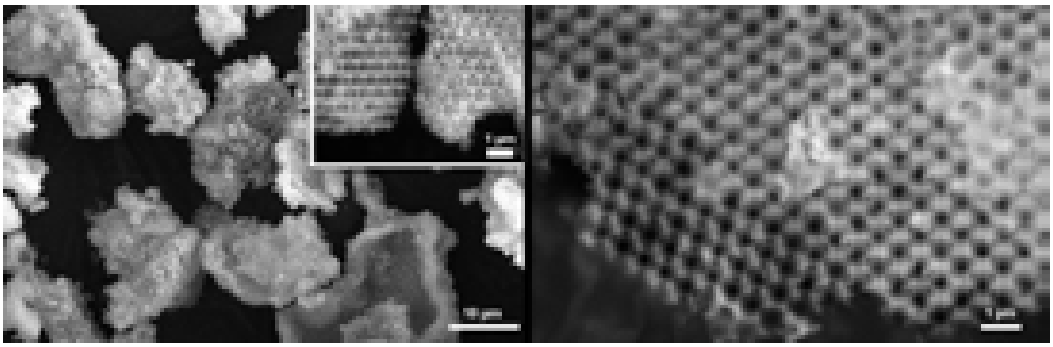


Figure IV.7 – Micrographies MEB de la phase Zn_2Cr

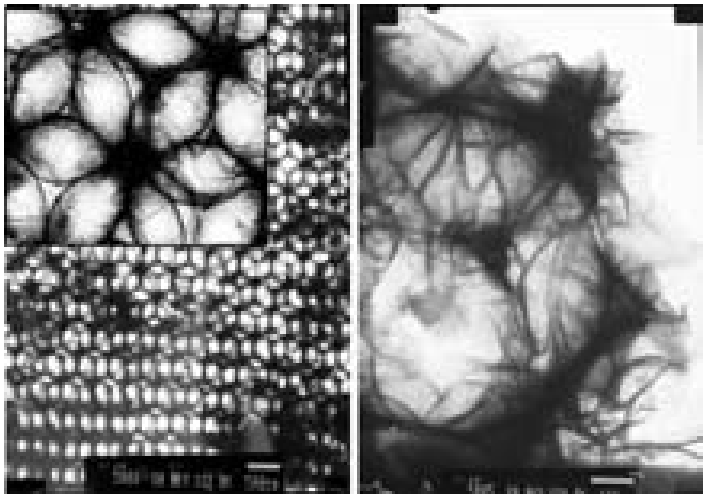


Figure IV.8 – Micrographies MET de la phase Zn_2Cr

b) Compositions mixtes

L'observation des composés par imagerie électronique à balayage montre l'obtention de phases macroporeuses pour les trois compositions (Cf. Figure IV.9). Il semble donc que dans une certaine gamme de rapports, des phases HDL macroporeuses de compositions intrafeuillet variées puissent être préparées.

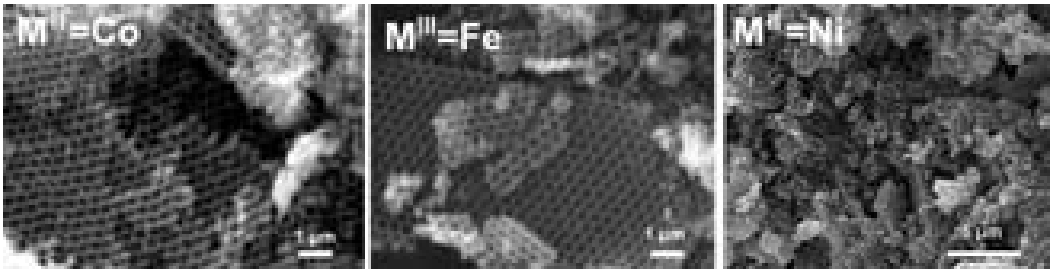


Figure IV.9 – Micrographies MEB des phases mixtes

1.4.1 Étude de la structure locale

Il était intéressant de caractériser l'environnement local des cations dans les feuillets de ces phases macroporeuses. Aussi, elles ont été étudiées par absorption des rayons X aux seuils K du nickel, du cobalt, du zinc et du chrome. Les mesures ont été effectuées à Elletra (Italie) à partir du rayonnement synchrotron.

Dans le cas d'un modèle structural ordonné, et pour un rapport M^{II}/M^{III} égal à 2, les contributions observées pour chaque distance caractéristique peuvent être attribuées en fonction de la nature et du nombre de voisins de l'atome absorbeur (Cf. Figure IV.10).

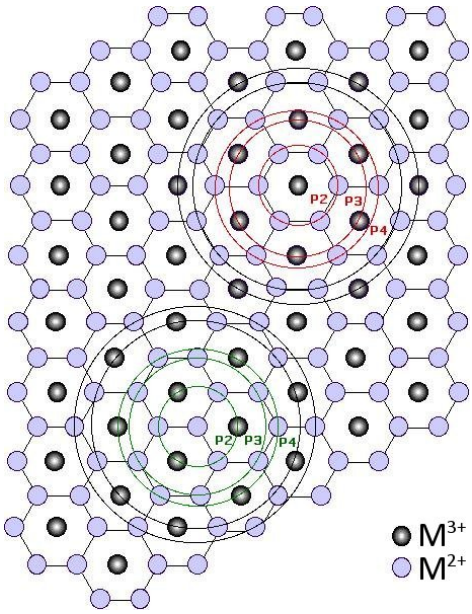


Figure IV.10 – Modèle de l'ordre local idéal autour des cations divalents et trivalents pour une phase HDL de rapport $M^{II}/M^{III} = 2$

Pour le cation divalent (M^{2+}) :

- P2 correspond à 3 M^{2+} et 3 M^{3+}
- P3 correspond à 6 M^{2+}
- P4 correspond à 3 M^{2+} et 3 M^{3+}

Pour le cation trivalent (M^{3+}) :

- P2 correspond à 6 M^{2+}
- P3 correspond à 6 M^{3+}
- P4 correspond à 6 M^{2+}

Les transformées de Fourier des spectres obtenus pour le nickel sont reportées en figure IV.11.

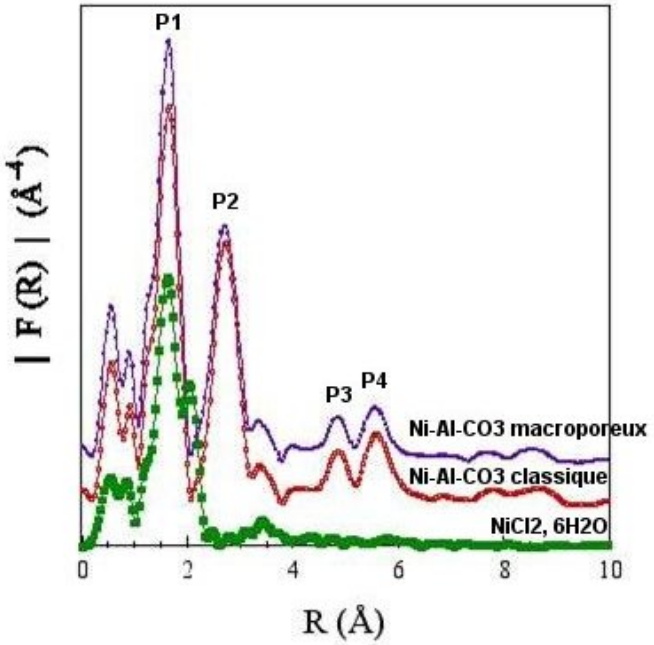


Figure IV.11 – Modules des transformées de Fourier au seuil K du Ni. Les distances ne sont pas corrigées du déphasage atomique.

Le spectre des sels de référence ne présentent qu'un seul pic P1 lié à l'environnement octaédrique des cations métalliques. La conservation de ce pic dans les matrices HDL confirment le maintien de cet environnement des cations dans les feuillets, constitué d'atomes d'oxygène.

Les phases HDL se distinguent de la référence par les contributions P2 et P3-P4. Ces contributions correspondent aux différentes sphères de coordination des atomes métalliques avec le cation étudié, à des distances respectives de a, $a\sqrt{3}$ et $2a$. L'amplitude plus élevée de la contribution P4 comparée à celle de P3, pourtant plus proche, est souvent observée dans les phases lamellaires. Elle s'explique par la présence de 6 atomes à une distance $2a$, ces 6 atomes sont colinéaires aux 6 autres à la distance a (P2) et à l'atome absorbeur, cet effet est appelé « *focusing effect* ». Dans ce cas, la rétrodiffusion π est exaltée, et l'observation de P4, dans notre cas, révèle que les cations métalliques divalents sont bien alignés au sein du feuillet,

La présence du pic (P4) signifie que l'ordre à longue distance est similaire à celui observé dans les phases classiques. L'ordre est par conséquent conservé dans les matrices macroporeuses. Donc localement, l'intégrité du feuillet est conservée.

Des résultats comparables sont obtenus aux seuils K du cobalt pour une phase Co_2Al alors que l'étude menée sur la phase Zn_2Cr montre une structure très différente.

Les échantillons de la phase Zn_2Cr ont été caractérisés par EXAFS au seuil K du zinc, mais également du chrome. Les modules des transformées de Fourier des spectres des phases

macroporeuses au seuil K du Zn possèdent des intensités plus faibles que celles des phases coprécipitées classiquement (Cf. Figure IV.12). Le traitement hydrothermal augmente un peu ces intensités mais n'a pas d'effet sur l'ordre local des cations. La comparaison des pseudo-fonctions de distribution radiale (module de TF) entre les phases macroporeuses et le composé ZnO permet de conclure à l'absence de cette phase dans les phases macroporeuses préparées.

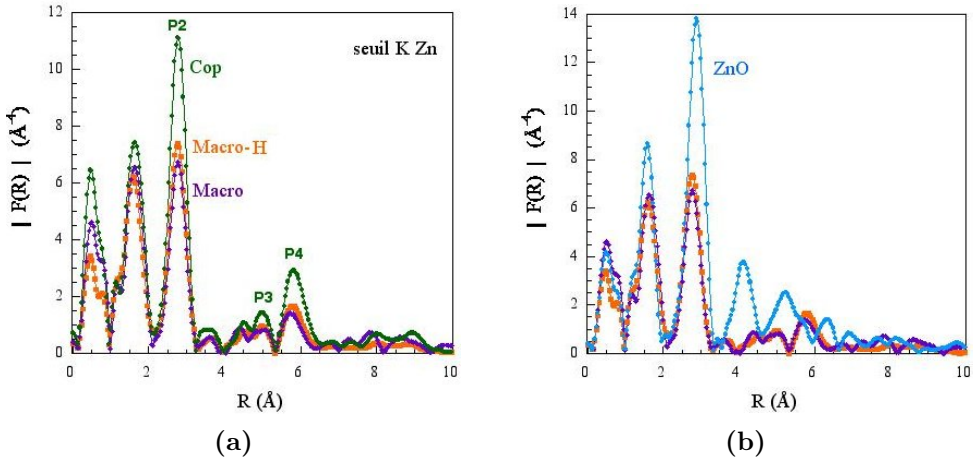


Figure IV.12 – Module de la transformée de Fourier au seuil K du Zn pour les phases Zn_2Cr préparées par coprécipitation classique (cop), par structuration macroporeuse suivie ou non d'un traitement hydrothermal (macro et macro-SH) (a). Les distances ne sont pas corrigées des déphasages atomiques. À droite (b), les phases Zn_2Cr macroporeuses sont comparées au composé ZnO

Au seuil K du Cr, les modules des phases macroporeuses sont également d'intensités plus faibles (Cf. Figure IV.13). Les différentes contributions apparaissent en plus avec des différences importantes d'intensité entre les deux types de matrices (macroporeuse et classique). La diminution des intensités des modules des phases macroporeuses par rapport aux phases coprécipitées classiquement peut s'expliquer par des effets de bord et de taille de domaine au sein des phases préparées. Cependant, cela ne suffit pas pour expliquer la différence qui existe entre les intensités des pics associés aux modules des TF entre les deux seuils d'absorption. Ces observations amènent donc à formuler des hypothèses pour expliquer ces changements d'environnements locaux.

Le pic P4 est très intéressant à comparer car il est lié à la planéité des feuillets. Dans la situation de trois atomes colinéaires, la rétrodiffusion π se trouve exaltée et le pic présente une forte intensité, comme mentionné précédemment. Lorsque l'alignement est altéré, cela se traduit par la perte de cet effet et une diminution très sensible de l'intensité de ce pic P4 [312]. Ce phénomène a permis de s'assurer de la présence de phases HDL dans certains cas et de la discrimination dans d'autres (phases contenant des cations tétravalents) [313].

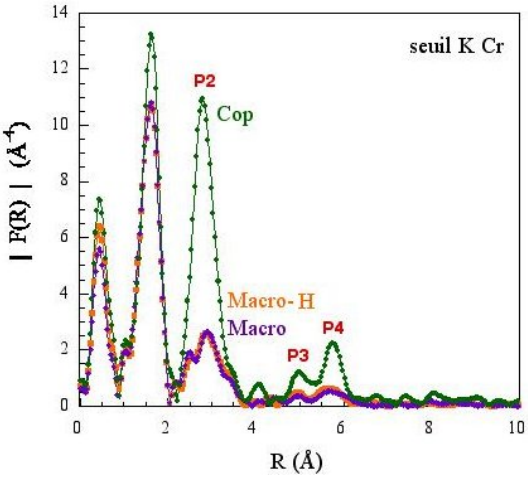


Figure IV.13 – Module de la transformée de Fourier au seuil K du Cr de la phase Zn_2Cr macroporeuse. Les distances ne sont pas corrigées des déphasages atomiques

Les courbes des phases macroporeuses, au seuil K du Cr, ne possèdent pas le pic P4 (intensité beaucoup plus faible) à la différence des phases « classiques ». L'environnement P4 attendu dans le cas d'un modèle ordonné est de 6 Zn^{2+} autour des atomes trivalents Cr^{3+}. La quasi absence de cette contribution suggère que les cations Cr^{3+} ne se trouvent pas rigoureusement dans le même plan que les cations Zn^{2+}. Le pic P3 est également quasiment éteint au seuil K du Cr, celui-ci étant attribué à la présence de 6 Cr^{3+} (à la distance $a\sqrt{3}$), cela signifie que les cations Cr^{3+} ne se « voient » pas de façon collective et régulière à cette distance. Au seuil K du Zn (Cf. Figure IV.12a), il apparaît que le pic P4 dans les phases macroporeuses est d'intensité moindre tout en restant important. Le « focusing effect » n'est donc pas totalement perdu dans ce cas. Cette contribution est liée à la présence de cations Zn^{2+} et de cations Cr^{3+} en nombre égal (3). Comme le « focusing effect » est perdu pour les cations Cr^{3+}, l'intensité de ce pic semblerait donc être liée aux cations Zn^{2+}.

Le pic P3 est d'intensité proche de celle des phases classiques. Traduisant la présence de 6 cations Zn^{2+}, il semble que les cations Zn^{2+} se « voient » de façon collective et se trouvent par conséquent dans un même plan.

De précédents travaux ont montré que le plissement des feuillets se traduisait au niveau local par une distorsion au niveau de l'environnement des cations trivalents [314, 315]. Dans ces études, la déformation se traduit par la présence de deux contributions P2 du cation trivalent, expliquées par l'existence de deux distances différentes M^{2+}–M^{3+}. Pour une phase Ca–Fe–chromate, l'observation directe de deux sites différents du Fe a été confirmée par l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer. D'un point de vue structural, ce phénomène est possible avec un léger déplacement des cations trivalents de part et d'autre du plan médian, allongeant ou raccourcissant la distance M^{2+}–M^{3+}, et par conséquent diminuant

et/ou modifiant la rétrodiffusion sur les corrélations P2, P3 et P4.

Cette modification est observée au seuil K du Cr dans la phase macroporeuse Zn–Cr. Au seuil K du Zn, le pic P2 perd de l'intensité en raison de la perte pondéré d'amplitude Zn–Cr. Compte-tenu de ces observations, la comparaison qualitative de différents modules P2, P3 et P4 semble indiquer un phénomène de plissement qui se traduit par un déplacement des cations trivalents, compensé au niveau des cations divalents. Les atomes de Cr se trouvent décalés en dehors du plan médian formé par les atomes de Zn, et décalés entre eux (P3) (au-dessus et au-dessous du plan). Ces modifications structurales locales doivent induire un abaissement de symétrie de l'ensemble. De fait, l'incorporation d'anions chromates dans la phase Ca_2Fe-Cl provoque un abaissement de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}$ à $P\bar{3}$ [314]. Malheureusement, les diagrammes de diffraction des rayons X ne permettent pas un affinement de bonne qualité pour les phases Zn_2Cr macroporeuses.

Il convient de remarquer que la phase HDL Zn_2Cr préparée par coprécipitation est une phase chlorure. La texturation des phases macroporeuse et peut-être la nature de l'anion (carbonate), peuvent expliquer ces résultats. Cela pourrait être également le cas pour les autres compositions, entre autre les phases Mg-Al, mais nous n'avons pas d'informations sur l'ordre local autour de l'aluminium, la RMN renseigne seulement sur la première cage atomique.

1.4.2 Étude en température

Le comportement thermique des phases Ni_2Al et Co_2Al a été plus particulièrement étudié, ces phases étant des précurseurs d'oxydes intéressants dans le domaine de la catalyse (décomposition de NO_2 [316]). Ces phases présentent, en analyse thermogravimétrique, les étapes de décomposition attendues pour les phases HDL : déshydratation, déshydroxylation et départ de l'anion interlamellaire (Cf. Figures IV.14 et IV.15).

Les différents événements thermiques observés sont regroupés dans le tableau IV.4. Les

Tableau IV.4 – Événements thermiques des phases Ni_2Al et Co_2Al macroporeuses se déroulant lors d'une calcination sous air

Matrice	Déshydratation	Déshydroxylation	Départ des anions carbonates	% perte totale
Ni_2Al	25-225 °C	220-370 °C	370-450 °C	52
Co_2Al	25-225 °C	250-450 °C	450-620 °C	51

deux matrices montrent des pertes similaires, cependant, alors qu'un seul phénomène est visible en-dessous de 200 °C pour la phase Co_2Al, deux évènements se distinguent pour la phase Ni_2Al.

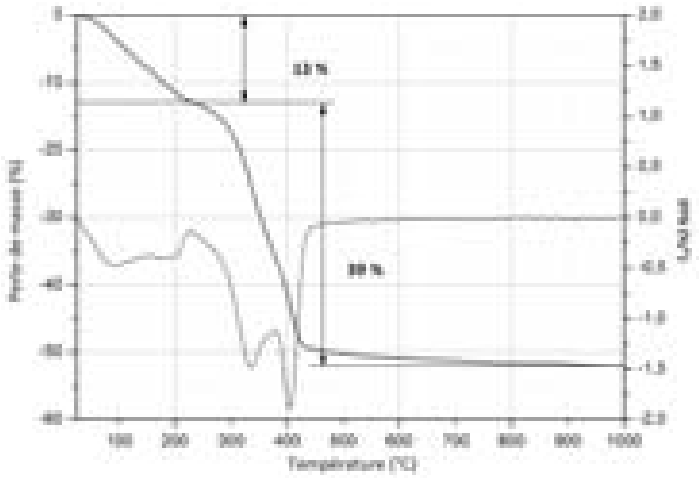


Figure IV.14 – Analyse thermogravimétrique de la phase Ni–Al macroporeuse de 25 °C à 1000 °C

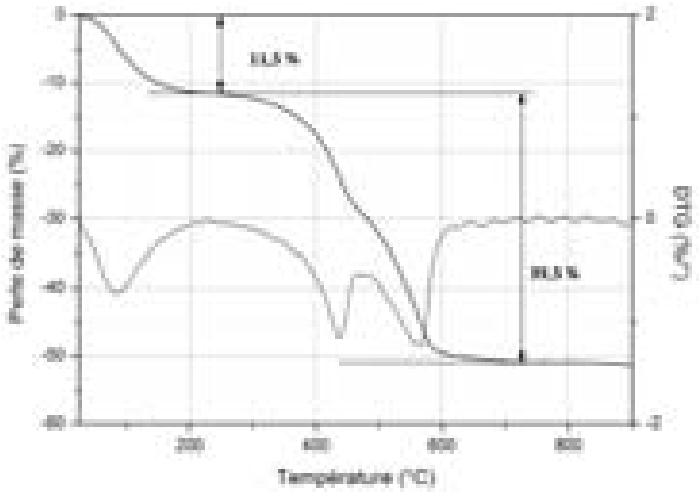


Figure IV.15 – Analyse thermogravimétrique de la phase Co–Al macroporeuse de 25 °C à 1000 °C

Ces évènements correspondent au départ de l'eau d'hydratation, et de l'eau physisorbée. Il convient de noter également que la phase Co_2Al macroporeuse présente un retard important de l'étape de déshydroxylation par rapport à une phase coprécipitée, qui se décompose dès 200 °C.

Les diagrammes des rayons X des phases en température mettent en évidence les phénomènes attendus pour des phases HDL, déjà décrits pour la matrice Mg–Al. Les raies 00ℓ se décalent vers les hauts angles (courtes distances) en raison de la contraction de l'espace lamellaire. Entre 200 °C et 300 °C, il y a formation de phases amorphes, qui à plus haute température, cristallisent en oxydes (et oxydes mixtes), Co_3O_4 (et $CoAl_2O_4$) et NiO (et $NiAl_2O_4$), respectivement (Cf. Figures IV.16 et IV.17).

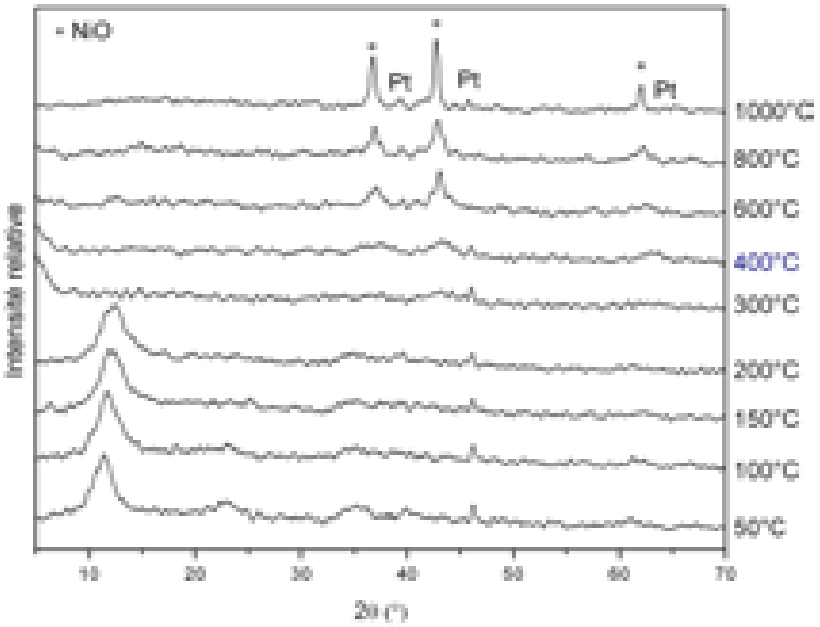


Figure IV.16 – Étude par diffraction des rayons X *in-situ* de la phase Ni_2Al macroporeuses en fonction de la température

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent, comme cela a été observé pour la phase $Mg_2Al{-}CO_3$, que la phase $Ni_2Al{-}CO_3$ conserve sa structure macroporeuse au cours de sa décomposition thermique et de la formation des oxydes correspondants, et ce jusqu'à 900 °C (Cf. Figure IV.18).

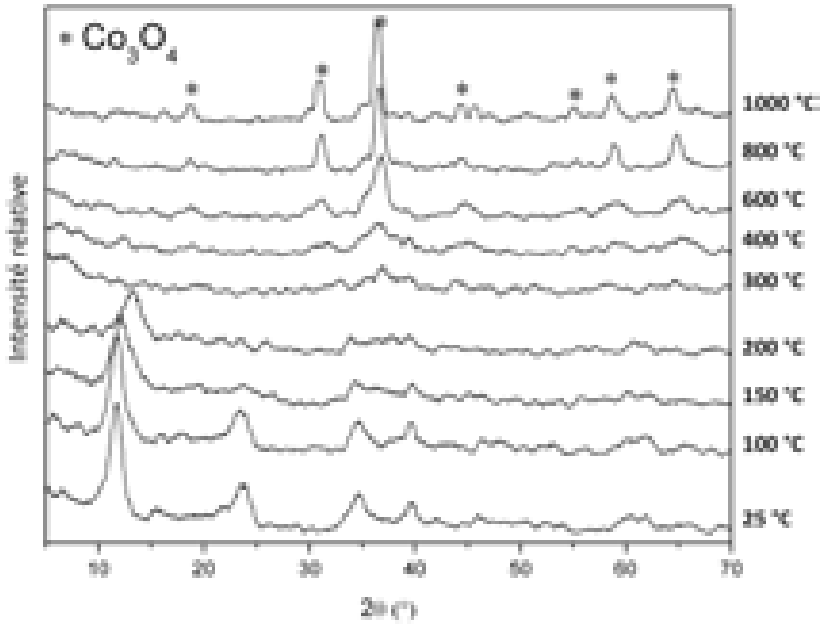


Figure IV.17 – Étude par diffraction des rayons X *in-situ* de la phase Co_2Al macroporeuse en fonction de la température

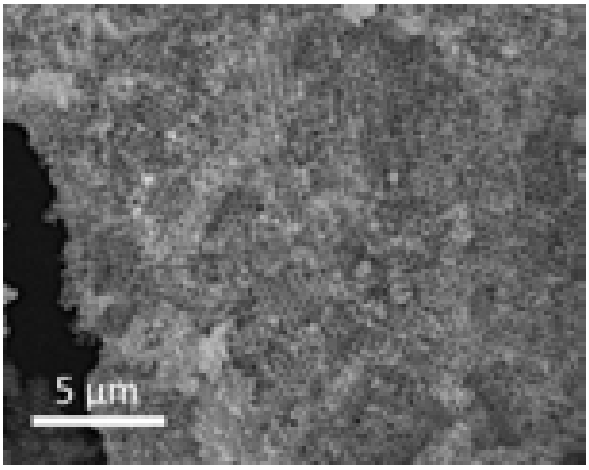


Figure IV.18 – Micrographie d'une phase Ni_2Al macroporeuse après calcination sous air à 900 °C

Cinquième partie

Applications des matrices HDL macroporeuses

Les chapitres précédents ont montré comment il est possible de préparer des phases HDL macroporeuses. Il apparaît que les propriétés spécifiques des matrices hydroxydes doubles lamellaires telles que l'aptitude à intercaler des anions variés sont conservées, et qu'il est possible d'obtenir des phases de compositions variées. Ce chapitre va décrire les premiers travaux effectués en vue de déterminer comment la structuration des phases HDL en matrices macroporeuses peut améliorer leurs propriétés ou laisser entrevoir des applications potentielles.

Chapitre 1

Applications en environnement

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, et en particulier de traitements des eaux de rejets ou des émissions de gaz, les recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale [258] de par leur propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organiques que minérales, leurs propriétés de catalyseurs, supports ou précurseurs de catalyseurs [242,317]. Dans ces différentes applications la texturation des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation et l'accessibilité aux sites actifs, sites d'adsorption, d'échange ou catalytique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de la texturation des phases macroporeuses non seulement sur les propriétés d'adsorption de polluants mais aussi sur les propriétés d'immobilisation d'espèces photocatalytiques permettant la photodégradation de ces polluants. Les résultats ont été comparés avec les performances des phases HDL classiquement préparées. En premier lieu, notre étude a porté sur l'adsorption du colorant Orange II par les phases macroporeuses. Ensuite, nous avons réalisé l'intercalation d'anions décatungstate dans les phases macroporeuses et évaluer l'activité photocatalytique de ces matériaux pour la dégradation d'un polluant modèle, le diméthylphénol.

1.1 Piégeage du colorant Orange II

Afin d'évaluer l'influence de la morphologie de la matrice sur l'adsorption, le travail suivant a porté sur l'étude de l'adsorption d'un colorant textile, l'Orange II (acide Orange 7), en collaboration avec Mostafa Bouhent de l'université d'Oran.

Bien que beaucoup des colorants, rejetés dans les effluents des industries plastiques, papetières, et du textile ne soient pas toxiques, la plupart d'entre eux le deviennent en se liant avec des métaux très nocifs (ex : Cr). De plus, la persistance de la couleur dans les eaux usées traitées, à des concentrations supérieures à 1 mg/mL, ne permet pas leur réutilisation.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour éliminer les polluants, telles que les dégradations biochimique ou photochimique, mais dans une approche différente, les techniques d'adsorption apparaissent également comme des moyens efficaces d'éliminer les colorants à moindre coût, et en particulier lorsqu'ils ne sont pas biodégradables.

Parmi les adsorbants employés, les argiles anioniques [200] sont des fixateurs prometteurs [318], spécialement pour les molécules de colorants [258]. En effet, de par leurs capacités d'échange anionique élevée et la forte densité de charge des feuillets, ils favorisent l'intercalation des polluants anioniques et leur interaction forte avec la matrice HDL.

L'adsorption de colorant a été étudiée sur des matrices HDL $Mg_2Al{-}CO_3$ classiques et macroporeuses ainsi que sur leurs oxydes mixtes. En effet, il a été observé que la régénération des phases HDL dans une solution du polluant, après calcination à ∼450 °C, permet d'améliorer l'intercalation des espèces anioniques [319]. Ce protocole est particulièrement intéressant pour les phases Mg–Al qui présentent une grande affinité avec les anions carbonate, limitant ainsi leur capacité d'échange et par conséquent leur utilisation en tant qu'adsorbants de polluants inorganiques.

La littérature rapporte peu d'études sur l'adsorption des molécules de colorants sur les hydroxydes doubles lamellaires [320–323]. Ces études mettent cependant en évidence que les phases HDL ont des propriétés d'adsorption complémentaires voire concurrentes de celles des argiles cationiques ou même des carbones activés. Bhatt et coll. par exemple ont montré que l'adsorption de colorant Blue Remazol par les HDL (125 mg/g) se situe entre les argiles cationiques (240 mg/g) et les matériaux composites argile/carbone (52 mg/g).

1.1.1 Préparation des précurseurs

La matrice $Mg_2Al{-}CO_3$ de référence a été synthétisée par coprécipitation des sels métalliques à pH constant. Une fraction est calcinée à 420 °C, température à laquelle les oxydes mixtes sont obtenus, pour être ensuite régénérée au cours de l'adsorption.

La matrice macroporeuse est obtenue par la méthode décrite dans la partie II. L'em-

preinte, constituée de billes de polystyrène de 900 nm de diamètre est éliminée par calcination à ∼420 °C, une partie de ce matériau est utilisée après traitement thermique sous forme d'oxydes mixtes, une autre est régénérée dans l'eau déionisée avant d'être employée sous forme d'HDL macroporeux pour les mesures d'adsorption.

Ces produits de départ présentent des diffractogrammes des rayons X typiques des phases HDL Mg–Al–CO_3 et de leurs oxydes mixtes (Cf. Figure V.1). Les deux précurseurs de type hydrotalcite possèdent une distance interlamellaire de 0,76 nm caractéristique des phases intercalées par les anions carbonate. Les paramètres de maille *a*, déterminés à partir de la raie (*110*) sont identiques et égaux à 3,05 nm. Les diffractogrammes mettent en évidence la plus faible cristallinité des phases macroporeuses par rapport aux phases coprécipitées à pH constant, en effet comme il a été précisé précédemment, la croissance cristalline est contrainte lors de la synthèse en milieu confiné. Après calcination, les raies caractéristiques des phases HDL ont disparu, et deux pics larges apparaissent, correspondant à la formation d'oxydes mixtes pré-spinelle en accord avec le processus de décomposition des phases de type hydrotalcite.

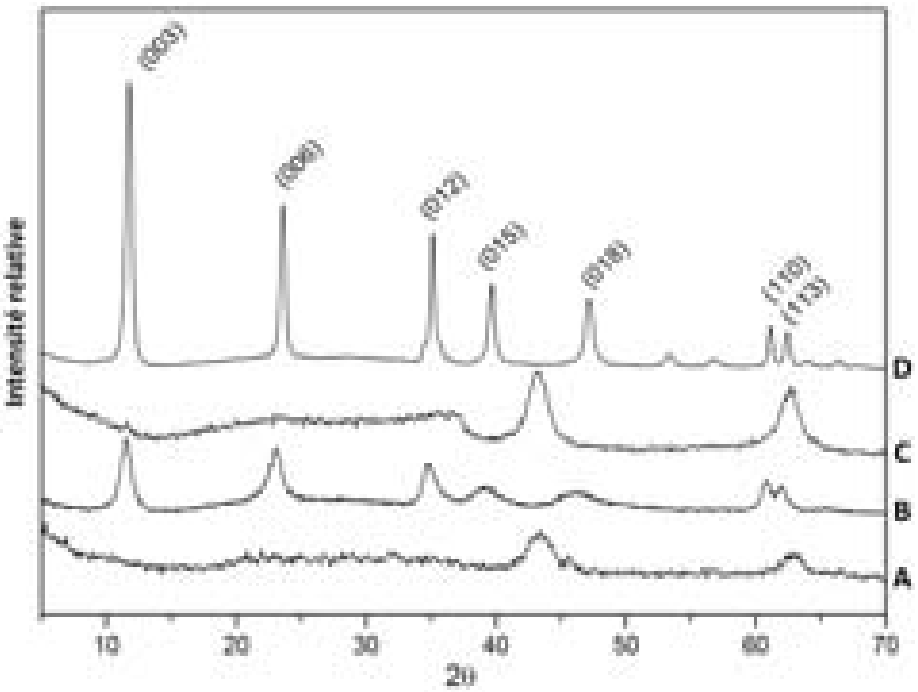
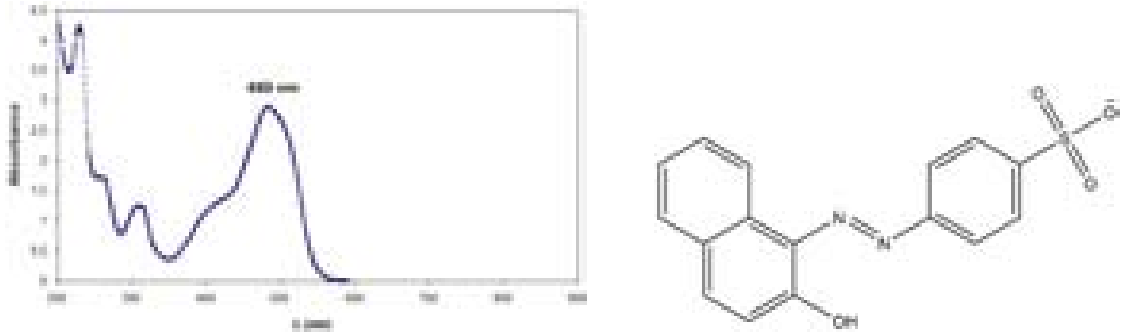


Figure V.1 – Diffractogrammes des rayons X des matrices Mg_2AlCO_3 avant adsorption : (A) macroporeuse calcinée, (B) macroporeuse, (C) classique calcinée, (D) classique

1.1.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisés par mise en suspension de 10 mg d'échantillon dans 10 mL (1 mg/ml) de solution d'Orange II. La gamme de concentration étudiée est comprise entre 0 et 14,3 mmol.dm^{-3}. L'adsorption est réalisée sous agitation dans des flacons fermés, la température étant maintenue constante à 25 °C dans un bain thermostaté, et le pH étant ajusté à 7,0. Un temps de contact de 24 h est utilisé afin d'être sûr d'avoir atteint l'équilibre d'adsorption. Les oxydes mixtes sont mis en contact immédiatement après calcination avec les solutions de colorant pour éviter la reconstruction préalable de la phase HDL.

Au terme de l'adsorption, les suspensions sont centrifugées à 4500 rpm de manière à séparer le solide du liquide. Les surnageants et les solutions de départ sont ensuite analysées par spectroscopie UV-visible pour en déterminer les concentrations. En accord avec le spectre UV-visible de la molécule d'Orange II (Cf. Figure V.2). L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde λ=483 nm.



(a) **(b)**

Figure V.2 – Spectre UV-Visible de l'Orange II (a) et structure du colorant Orange II (b)

La quantité de colorant adsorbée par gramme de matrice HDL (Cs) est déterminée à partir des concentrations des solutions de départ (Ci) et des concentrations à l'équilibre (Ce), selon la formule :

$$Cs = (Ci - Ce) \times V/m$$

où V est le volume total de solution et m est la masse d'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption des molécules de colorant Orange II sur les phases coprécipitées, macroporeuses, et leurs produits de calcination respectifs sont obtenus en traçant la quantité de colorant adsorbée (Cs) en fonction de la concentration à l'équilibre (Ce) (Cf. figure V.3).

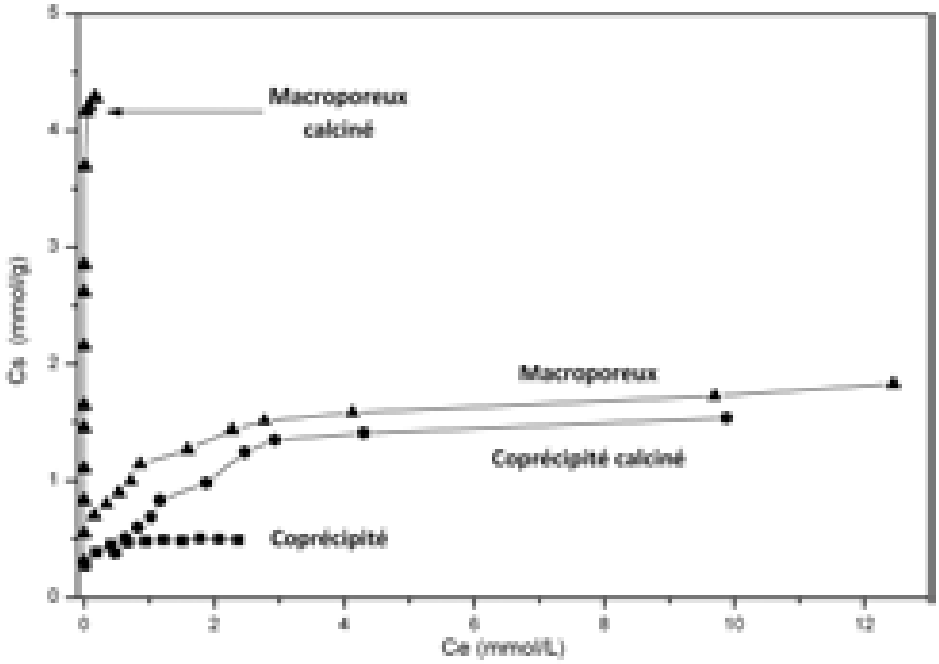


Figure V.3 – Isothermes d'adsorption du colorant Orange II pour les phases Mg_2Al macroporeuses et « classiques » et leurs oxydes mixtes respectifs obtenus suite à une calcination à 420 °C

Ils présentent tous la forme de type L selon la classification de Giles [324]. Les meilleurs résultats de simulation ont été obtenus par l'équation de Langmuir comme l'indique les valeurs de R^2 obtenues, alors que l'application du modèle de Freundlich ne permet pas d'obtenir des résultats d'affinement satisfaisants. Cela signifie que l'adsorption des molécules de Orange II s'effectue à la surface des feuillets d'HDL par des interactions avec des sites d'adsorption de surface indépendants.

Les isothermes ont été modélisés selon le modèle de Langmuir et les différents paramètres d'adsorption (Cf. Tableau V.1) ont pu être déterminés par la relation linéaire suivante :

$$\frac{Ce}{Cs} = \frac{Ce}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

avec Ce : concentration en Orange II à l'équilibre (mmol/L), Cs : concentration d'Orange II adsorbé (mmol/g), K_L : constante d'adsorption de Langmuir (L/mmol), q_m : capacité d'adsorption (mmol/g).

À haute concentration d'équilibre, le recouvrement total de la surface est atteint et il n'y a plus d'adsorption.

Tableau V.1 – Paramètres de Langmuir pour l'adsorption de l'Orange II et les surfaces spécifiques des phases Mg_2Al macroporeuses et « classiques » et leurs oxydes mixtes respectifs obtenus suite à une calcination à 420 °C

	Q_m (mmol/g)	Q_m (mg/g)	K_L	R^2	% échange anionique	S_{BET} (m^2g^{-1})
Classique	0,504	189,2	24,391	0,999	12,3	75
Class. calciné	1,811	634,4	0,673	0,991	44,1	193
Macroporeux	1,872	655,8	1,695	0,998	45,6	67
Macro. calciné	4,342	1521,2	460,6	0,994	105,8	170

Ce phénomène est couramment observé pour l'adsorption de colorants par des argiles [258, 321]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Porter et coll. [324] qui rapporte que l'équilibre d'adsorption pour les colorants acides est mieux décrit par l'équation de Langmuir à faible rapport solide/liquide (par ex. 5 g/L). Il a été mentionné également que la réduction de la couleur et l'augmentation de la vitesse d'adsorption sont proportionnels à l'augmentation du rapport solide/liquide, la diminution de la concentration en autres substances ioniques et l'augmentation de la température.

La capacité d'adsorption (Qm) augmente suivant la série :
phase classique < classique calcinée < macroporeuse < macroporeuse calcinée
Qm varie dans une grande gamme de concentration, de 0,504 mmol/g pour les phases préparées par coprécipitation classique, à 4,342 mmol/g pour les phases macroporeuses calcinées à 450°C.

La structuration de la phase HDL en architectures macroporeuses apparaît comme un moyen efficace pour augmenter l'adsorption des molécules de colorants. En effet, la phase macroporeuse affiche une capacité d'adsorption presque 4 fois plus grande que celle de la phase classique coprécipitée.

Les oxydes mixtes produits par calcination des phases HDL, montrent comme attendu des propriétés d'adsorption augmentées par rapport aux phases de départ. Cela est plus particulièrement évident pour la matrice macroporeuse.

Du point de vue des mécanismes d'adsorption des composés de type hydrotalcite, les colorants peuvent être adsorbés à la surface ou être intercalés dans l'espace interlamellaire par réaction d'échange anionique [319,321–323,325]. En effet dans les conditions d'adsorption (pH = 7), l'Orange II est sous sa forme basique et présente un groupe anionique sulfonate.

La conversion de la quantité de colorant adsorbée en pourcentage d'anion échangé permet de quantifier l'échange au cours du procédé d'adsorption. Alors que la phase HDL classique présente un faible pourcentage d'échange (12%), tous les autres adsorbants ont une assez

bonne capacité à échanger les anions carbonate par les anions Orange II.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec la phase macroporeuse calcinée, qui adsorbe l'Orange II jusqu'à sa capacité d'échange maximum. Ces phases calcinées sous forme d'oxydes mixtes se reconstruisent en présence de l'anion Orange II et peuvent donc adsorber et intercaler l'anion.

En ce qui concerne les phases non calcinées, l'échange des anions carbonate s'effectue soit à la surface, soit dans le domaine interlamellaire, selon les propriétés de diffusion et la thermodynamique du processus. Cependant, en raison de la grande affinité des anions carbonate avec les feuillets hydroxylés et la grande énergie de réseau de la structure compacte des phases hydrotalcite, l'adsorption de molécules organiques anioniques ou neutres est souvent limitée. Les résultats d'adsorption pourraient donc être encore meilleurs à partir de phases intercalées par les anions chlorure ou nitrate, connus pour s'échanger plus facilement.

1.1.3 Caractérisation des produits obtenus

Les solides obtenus après adsorption ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des phases macroporeuses pour une concentration de colorant à l'équilibre Ci = 4 mg/mL sont reportés en figure V.4.

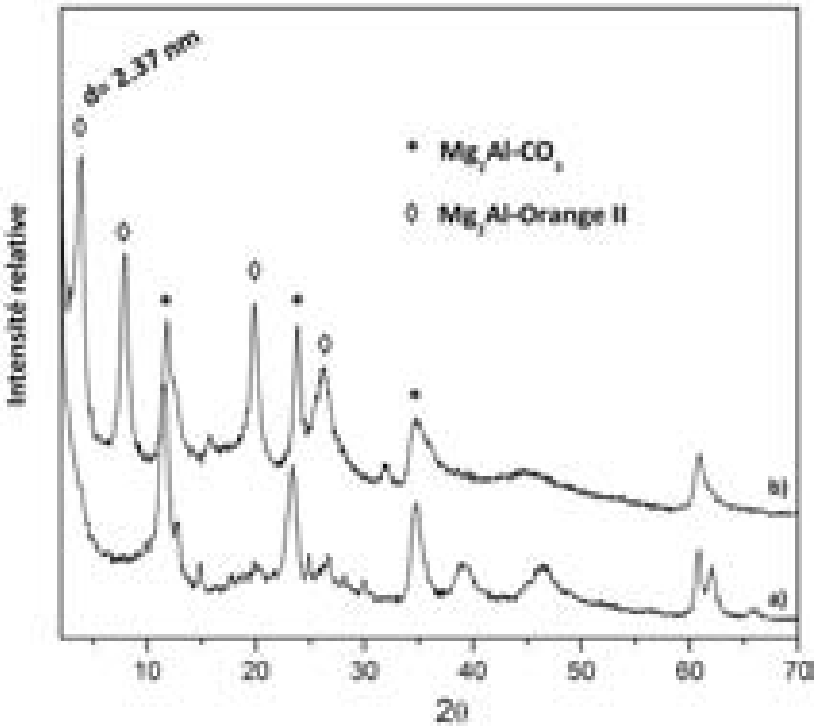


Figure V.4 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons macroporeux a) intact et b) calciné, après contact avec une solution d'Orange II (Ci=4 g/L)

La phase HDL carbonatée présente une distance interlamellaire de 0,76 nm, calculée à partir des raies (*003*), inchangée quelle que soit la concentration en Orange II. Des résultats similaires ont été observés pour la phase HDL obtenue par coprécipitation classique. L'adsorption s'effectue seulement en surface des particules. L'intercalation des molécules de colorant au sein de la structure n'a pas lieu du fait des forces électrostatiques importantes et des liaisons hydrogène que crée l'anion trigonal CO_3^{2-} avec les feuillets hydroxylés adjacents.

Les phases calcinées, à l'issue de l'adsorption dans la solution de colorant, présentent des diffractogrammes caractéristiques des structures HDL. Ils mettent en évidence la reconstruction de la matrice HDL en solution. Les raies de diffractions aux faibles valeurs de 2θ correspondent à une augmentation importante de la distance interlamellaire (2,37 nm) en comparaison des phases non traitées thermiquement, intercalées par les anions carbonate (0,76 nm).

Il apparaît donc que les oxydes mixtes formés après calcination des phases carbonatées se régénèrent ensuite en intercalant les molécules de polluant [319,326], ici le colorant, pendant l'expérience d'adsorption.

La valeur de la distance interlamellaire observée est en bon accord avec l'intercalation d'anions Orange II ; un hybride organique/inorganique est ainsi obtenu.

Compte-tenu de la taille des molécules d'Orange II (1,295 nm), cette valeur correspond à la formation d'un arrangement en bicouches entrecroisées dans l'espace entre les feuillets, avec les groupes sulfonates liés par des liaisons hydrogène aux feuillets hydroxylés.

Pour des faibles concentrations de colorant en solution, la quantité de molécules d'Orange II n'est pas suffisante pour permettre la reconstruction d'une phase hybride pure. La phase HDL isolée est donc partiellement reconstruite avec des anions carbonate, issus de la dissolution du CO_2 atmosphérique.

De manière similaire, dans le cas de l'adsorption du Methyl Orange [321] et de la fluorescéine [320] par la phase Zn–Al–Cl, après adsorption la distance interlamellaire des phases augmente respectivement jusqu'à 2,42 nm et 1,65 nm. Les auteurs suggèrent que l'orientation de la molécule invitée dans le domaine interfeuillet est régie par des interactions électrostatiques hôte-invité entre les groupes anioniques et les plans hydroxyles, et par des interactions $\pi - \pi$ invité–invité. Dans le cas des phases intercalées par le Methyl Orange, les anions sont orientés perpendiculairement aux feuillets.

Pour tous les échantillons, l'adsorption du colorant sur la matrice lamellaire est confirmée par spectroscopie infrarouge qui met en évidence les bandes caractéristiques de la phase HDL et du colorant Orange II (Cf. Figure V.5). Les interactions entre les molécules de colorant et le substrat peuvent évaluées grâce à la position de la raie des groupes sulfonates.

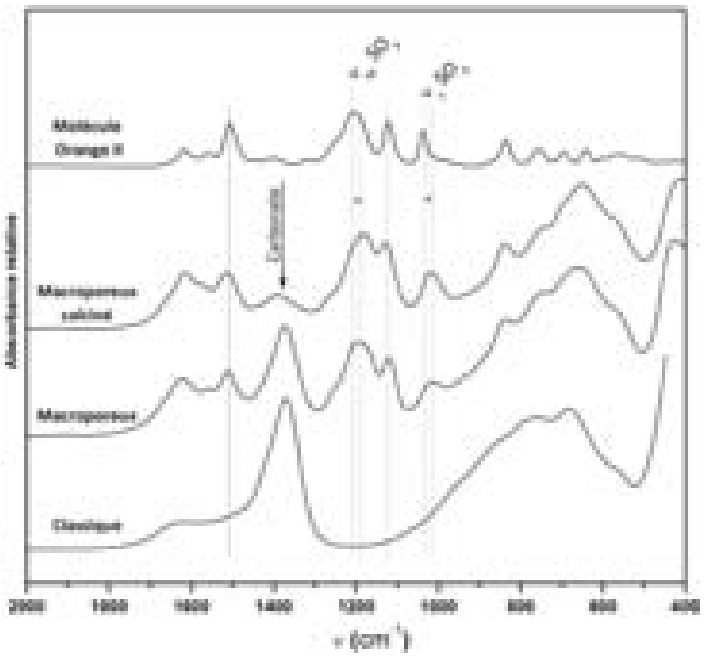


Figure V.5 – Spectres infrarouge des phases Mg_2Al « classique » et macroporeuse et leurs oxydes mixtes obtenus suite à une calcination à 420 °C, après les isothermes d'adsorption, comparés avec le spectre du colorant Orange II

Les bandes de vibration symétriques et asymétriques des groupes fonctionnels SO_3^- de l'Orange II apparaissent à 1204 cm^{-1} et 1039 cm^{-1} respectivement. Après adsorption, ces deux bandes sont décalées vers les basses fréquences, à 1177 cm^{-1} et 1017 cm^{-1}. Ce déplacement peut être expliqué par une diminution de l'intensité de la force des liaisons S=O en raison de l'apparition d'interactions électrostatiques avec les feuillets. Parallèlement, les bandes caractéristiques du squelette moléculaire restent inchangées. En effet, les bandes des groupes azo à 1513 cm^{-1} et les bandes à 1126 cm^{-1} dues au couplage entre les groupes benzènes et sulfonates ne montrent pas de modification suite aux processus d'adsorption/reconstruction. C'est en bon accord avec une orientation des molécules de Orange II perpendiculairement aux feuillets avec des interactions fortes par les groupes sulfonates, gardant le squelette carboné de la molécule éloigné de la surface (Cf. Figure V.6).

Les spectres infrarouge mettent également en évidence l'élimination des anions carbonate et l'intercalation préférentielle de l'Orange II dans la structure après adsorption sur les phases calcinées, du fait de la diminution d'intensité de la bande d'absorption ν_3 (1370 cm^{-1}). Confirmant ainsi l'élimination des ions carbonate lors du processus de calcination/reconstruction. Comme suggéré par les résultats de l'analyse DRX, la bande caractéristique des ions carbonate est par contre toujours présente dans les matrices non calcinées.

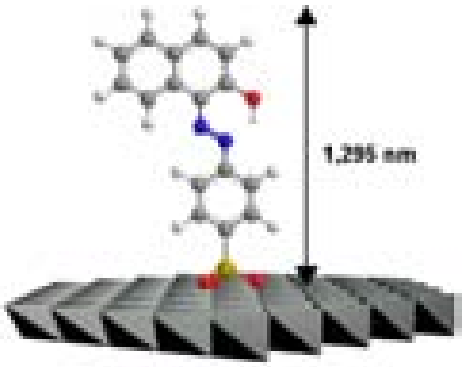


Figure V.6 – Modèle schématique de l'interaction entre une molécule d'Orange II et un feuillet HDL

Nos résultats montrent que l'emploi de matrices macroporeuses HDL permet d'atteindre de très hautes valeurs de capacités d'adsorption, supérieures à la capacité d'échange anionique de la matrice HDL. La structure poreuse autorise une diffusion interparticulaire de molécules volumineuses de colorant et une accessibilité facilitée aux domaines interlamellaires. Les observations microscopiques montrent que la structure ordonnée macroporeuse n'est que partiellement conservée par ce procédé.

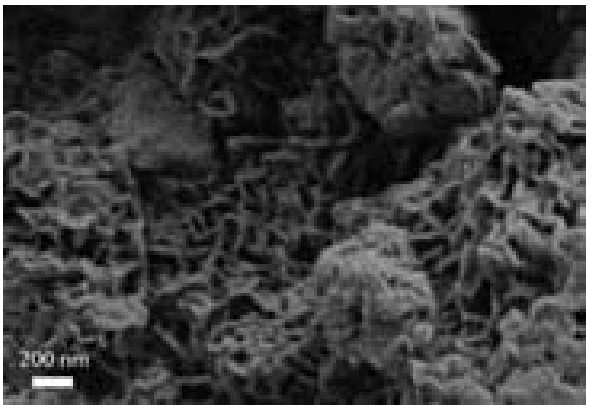


Figure V.7 – Cliché MEB d'une phase HDL macroporeuse après l'expérience d'adsorption du colorant Orange II

1.2 Application en photocatalyse

Chaque année, ce sont 5 millions de tonnes de pesticides qui sont appliquées dans le monde entier dans le but de préserver les récoltes des maladies [327]. Cette utilisation massive, en augmentation constante, représente un problème majeur pour l'environnement. Aussi, de nombreuses études portent sur les moyens de réduire voir d'éliminer ces polluants organiques. La technique la plus utilisée consiste à oxyder les polluants à l'aide de l'irradiation lumineuse de photocatalyseurs tels que TiO_2, l'oxyde de Fer^{III}, ZnO, des polyoxométallates...

Ces composés produisent alors des espèces oxydantes telles que des groupes –OH, des électrons solvatés, des groupes O_2 singulet, des radicaux... Celles-ci sont très réactives et capables de dégrader voire de minéraliser facilement les polluants organiques.

L'étude présentée ici s'intègre dans une étude portant sur le développement d'un procédé d'oxydation en phase aqueuse : la dégradation photocatalytique du pesticide Metsulfuron-méthyle par des polyoxométallates, effectué par Salah Rafqah au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (L.P.M.M.) de Clermont-Ferrand.

Les polyoxométallates forment une famille de produits uniques par leur grande diversité de structures moléculaires et électroniques, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que par leur réactivité. Parmi eux, l'anion décatungstate ($W_{10}O_{32}^{4-}$) a été particulièrement étudié depuis une vingtaine d'années pour ses propriétés photocatalytiques. Les applications en photocatalyse des anions $W_{10}O_{32}^{4-}$, étudiés à l'origine pour la photolyse de l'eau, se sont étendues progressivement à la fonctionnalisation d'alcanes et à l'oxydation de très nombreux composés organiques. L'inconvénient de cet anion réside toutefois dans sa grande solubilité (250 mg/L dans l'eau), elle constitue en effet un inconvénient majeur pour sa récupération et sa régénération lors de son utilisation, et sa faible stabilité chimique.

Des recherches ont donc porté sur la possibilité d'immobiliser ce photocatalyseur sur une matrice inorganique. Différents travaux ont été réalisés sur l'incorporation des photocatalyseurs de types polyoxométallates dans des fibres de carbone [328], la silice [329], ou dans les hydroxydes doubles lamellaires [330]. Les essais présentés ici ont porté sur l'incorporation d'anions $W_{10}O_{32}^{4-}$ dans les phases HDL, et leurs effets sur la photodégradation du diméthylphénol (Cf. Figure V.8), utilisé comme une molécule modèle.

1.2.1 L'anion décatungstate

Le décatungstate $W_{10}O_{32}^{4-}$ comporte deux entités compactes W_5O_{16}, constituées de 5 octaèdres WO_6 à 3 arêtes communes, liées par des sommets oxygénés avec des fragments W-O-W quasi-linéaires (Cf. Figure V.9). La symétrie de l'anion $W_{10}O_{32}^{4-}$ est D4h, conférant à la structure 8 sites métalliques équatoriaux équivalents et 2 sites axiaux symétriques par rapport au plan σ_h.

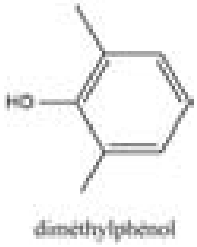


Figure V.8 – Structure du pesticide dimétylphénol

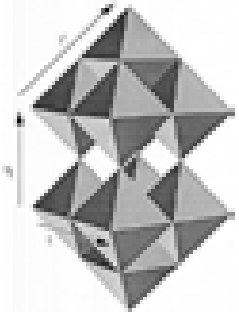


Figure V.9 – Schéma de la structure de l'anion décatungstate

Le spectre d'absorption UV-visible de l'anion décatungstate, à l'état oxydé, présente une bande de transfert de charge ligand O($2p$) $\longrightarrow$ W($5d$). Les différents types de liaisons W–O de ce photocatalyseur donnent naissances aux différentes bandes, présentant un recouvrement partiel avec le spectre d'émission solaire (Cf. Figure V.10). Ce dernier offre la potentialité d'une excitation par irradiation solaire dans sa bande de plus faible énergie (λ=324 nm).

La photocatalyse de l'anion $W_{10}O_{32}^{4-}$ est étudiée suite à son excitation dans sa bande à 324 nm, qui se traduit par transfert d'électron et/ou arrachement d'hydrogène selon la figure V.11 [331].

1.2.2 Synthèse des phases HDL intercalées par l'anion décatungstate

Les phases HDL sont particulièrement étudiées pour leur utilisation dans le domaine de la catalyse hétérogène [317, 332], pour laquelle le choix des cations métalliques constitutifs des feuillets fait des phases HDL des matériaux adaptés à une modulation fine des compositions chimiques et donc des propriétés catalytiques. D'autre part, les cations sont répartis de façon homogène dans les feuillets, la décomposition thermique des matrices permet donc d'obtenir des catalyseurs hétérogènes dans lesquels les sites métalliques sont bien dispersés.

L'intercalation d'anions contenant des métaux a été étudiée car elle permet, en catalyse, l'incorporation d'un métal supplémentaire dans les oxydes mixtes obtenus après calcination.

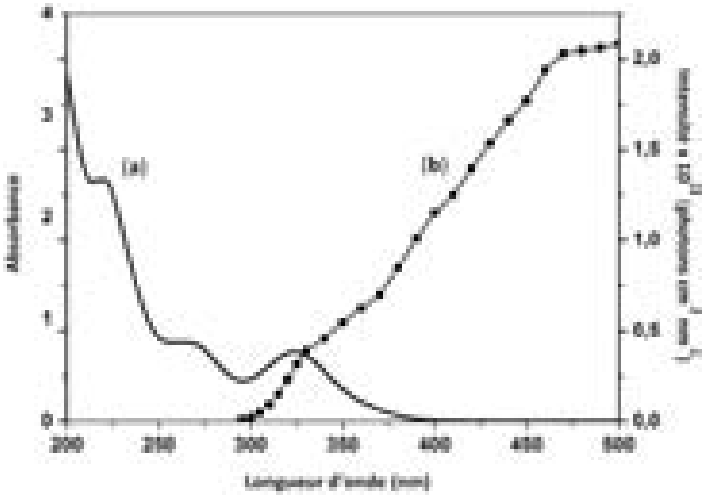


Figure V.10 – Spectre d'absorption UV de l'anion décatungstate en solution (a) et celui de l'émission solaire (b)

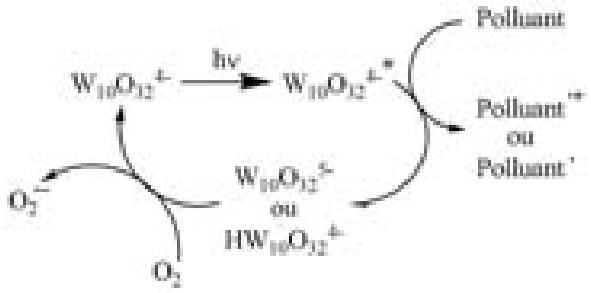


Figure V.11 – Schéma du processus de photodégradation de polluants par l'anion décatungstate

Dans certains cas, l'espace interlamellaire, en proposant des conditions réactionnelles particulières, permet des réactions dans des conditions expérimentales plus douces qu'en dehors de cet espace confiné. L'intercalation de complexes métalliques (vanadates, molybdates ...) dans les phases HDL a donc été l'objet de nombreuses recherches [333].

Un protocole développé au préalable s'est avéré efficace pour intercaler les anions photo-actifs, il a donc été conservé pour cette étude. La méthode consiste à intercaler l'anion par échange anionique avec l'anion dodécylsulfate (DDS).

Les anions décatungstate sont sensibles au pH, ils ont tendance à former des isomères non photo-actifs en milieu basique. Les synthèses de phases HDL s'effectuant généralement à pH basique, il est d'autant préférable d'utiliser une phase intercalée par l'anion DDS et d'effectuer l'échange à pH neutre. De plus, la présence du DDS permet de limiter le caractère basique des groupes hydroxyles de surface des feuillets.

Les phases « classiques » Mg_2Al–DDS sont obtenues par coprécipitation à pH constant (pH=8) de nitrates de magnésium et d'aluminium dans une solution aqueuse de DDS. Les

phases macroporeuses intercalées par l'anion DDS sont obtenues comme décrit précédemment par mise en contact des oxydes mixtes macroporeux issus d'un traitement thermique à 420 °C avec une solution de DDS.

L'échange de l'anion DDS par les entités $W_{10}O_{32}^{4-}$ est réalisée selon une procédure standard donnant lieu à la formation de composés de type mésoporeux. Elle s'effectue par mise en suspension des phases Mg–Al–DDS dans une solution alcoolique de décatungstate à une concentration de 0,5–1,0 g.L^{-1} à 65 °C sous courant d'azote. Au bout de 48 h les produits sont finalement lavés à l'eau déionisée et séchés avant d'être caractérisés.

Les positions des raies (00ℓ) des diffractogrammes des rayons X mettent en évidence l'obtention de phases intercalées par l'anion DDS (Cf. Figure V.12).

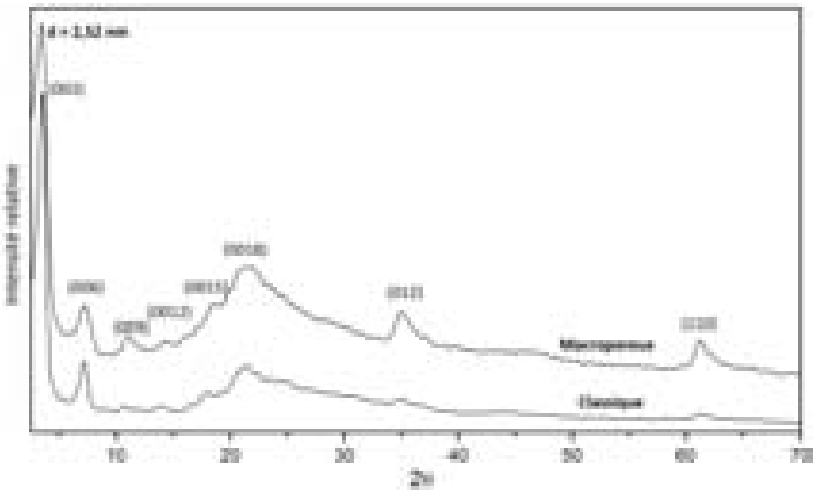


Figure V.12 – Diffractogrammes des raies des phases macroporeuse et classique MgAl intercalées par le DDS

La distance interlamellaire déterminée à partir de ces raies est de 2,53 nm, en bon accord avec des résultats antérieurs [334].

Les spectres infrarouge confirment la présence du DDS au sein de ces phases en faisant apparaître les différentes bandes caractéristiques de cet anion (Cf. Figure V.13). Les bandes de vibration du squelette carboné apparaissent à 2957 cm^{-1}, 2920 cm^{-1}, 2850 cm^{-1} (ν(C-H)), 1466 cm^{-1}, et dans la région 1080-810 cm^{-1} (νCH_2). Les groupes sulfonates se distinguent par les bandes à 1250 et 1220 cm^{-1} (νSO_4). La présence de la bande associée aux anions carbonates sur le spectre des phases macroporeuses suggère une faible pollution ou des anions adsorbés en surface.

Les diffractogrammes des rayons X présentent des raies très larges signifiant une destructuration des phases HDL, une perte de cristallinité importante au cours de l'échange anionique (Cf. Figure V.14).

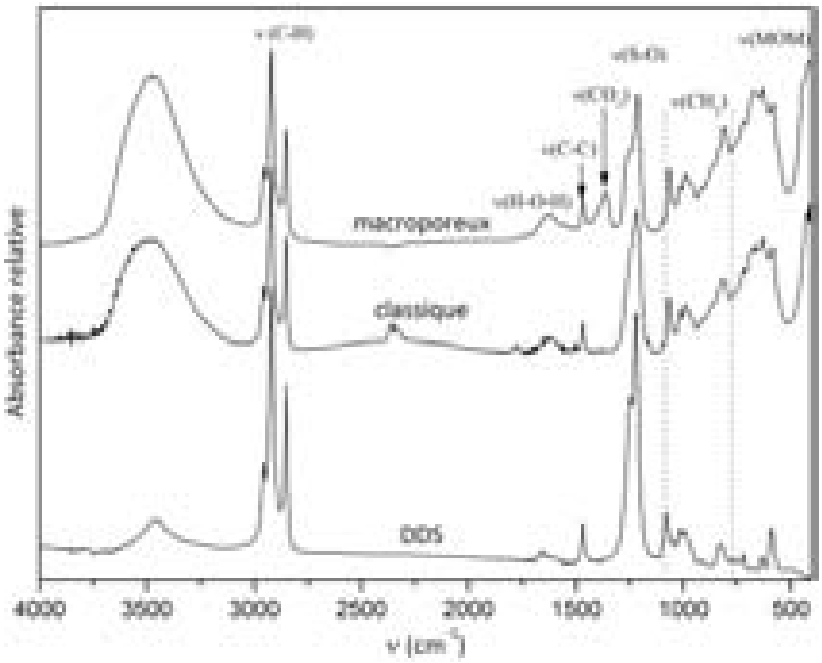


Figure V.13 – Spectres infrarouge des phases macroporeuse et classique MgAl intercalées par l'anion DDS

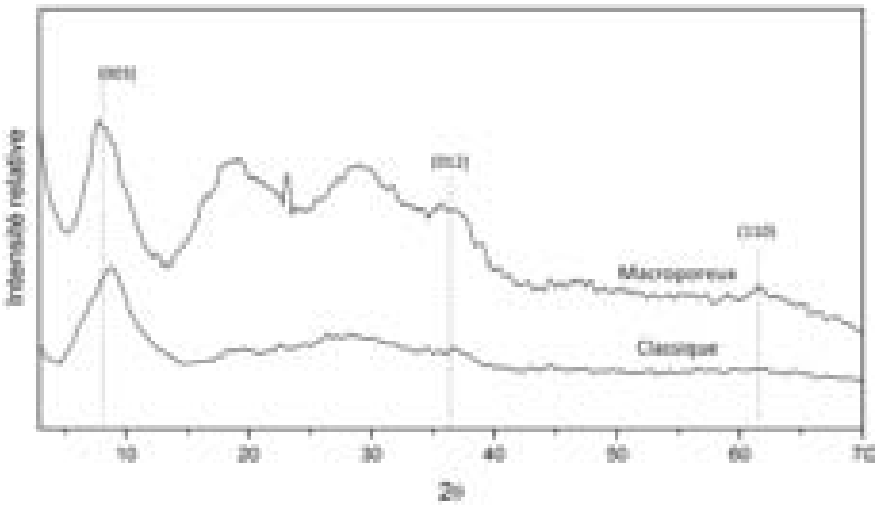


Figure V.14 – Diffractogrammes des rayons X des phases macroporeuse et classique intercalées par l'anion décatungstate

Seule la raie (*003*) est nettement visible dans l'échantillon classique. La présence des raies (00ℓ) signifie cependant pour la première fois l'intercalation de cet anion.

Le changement d'anion se traduit par une modification de la distance interlamellaire qui passe alors à ~10,6 Å. Cette valeur est inférieure à la hauteur de l'anion décatungstate en position verticale et traduit, avec l'élargissement des raies, un arrangement désordonné de l'anion de manière compacte avec les faces des octaèdres parallèles aux feuillets.

L'échange du DDS par le décatungstate est bien mis en évidence par spectroscopie infrarouge (Cf. Figure V.15). Les bandes de l'anion DDS disparaissent alors que celles de l'anion décatungstate sont présentes.

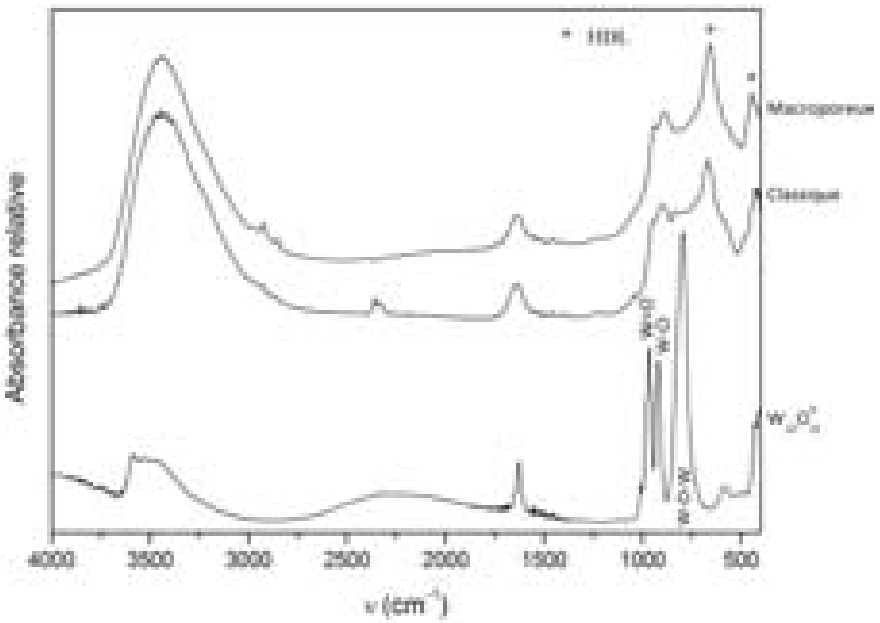


Figure V.15 – Spectres infrarouge des phases macroporeuse et classique intercalées par l'anion décatungstate

La caractérisation des échantillons par spectroscopie UV-Visible montre l'absorbance des phases intercalées par le décatungstate au-delà de 290 nm au contraire des phases Mg–Al–DDS, confirmant la présence de l'anion dans ces phases et suggérant une activité photocatalytique possible (Cf. Figure V.16).

1.2.3 Étude photocatalytique du diméthylphénol

L'étude de la photodégradation est réalisée par irradiation d'une solution aqueuse aérée de 2,6-diméthylphénol (DMP), de concentration 10^{-4} mol.L^{-1}, en présence de $Mg_2Al{-}W_{10}O_{32}$ ou de $Mg_2Al{-}DDS$ à une concentration de 1,0 g.L^{-1}.

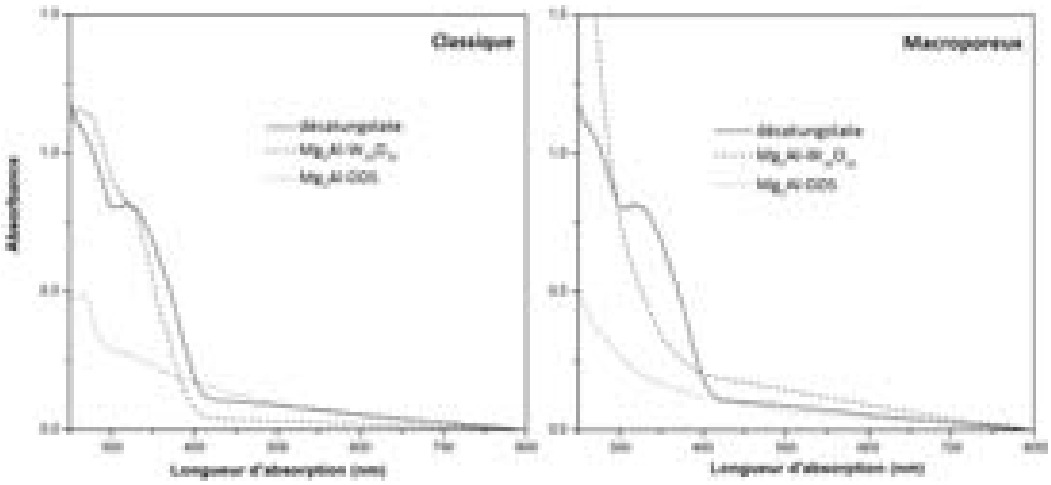


Figure V.16 – Spectres UV-Visible des phases intercalées par les anions DDS ou décatungstate

L'irradiation est effectuée dans une enceinte thermostatée équipée d'une lampe émettant une lumière polychromatique de longueurs d'onde comprises entre 300 et 450 nm.

Comme attendu, les phases intercalées par le DDS ne dégradent pas le DMP, même pour de longs temps d'irradiation (Cf. Figure V.17). Cela indique que ce matériau n'a aucune

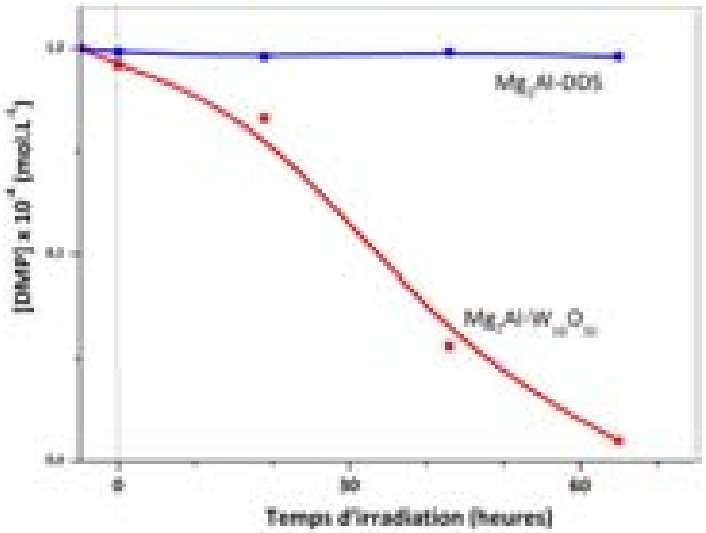


Figure V.17 – Activités photocatalytiques des phases MgAl macroporeuses intercalées par l'anion DDS ou l'anion décatungstate

activité photochimique vis-à-vis à la dégradation des polluants organiques.

Malgré l'intercalation effective du photocatalyseur $W_{10}O_{32}^{4-}$ dans les phases HDL, l'étude photocatalytique des phases préparées par coprécipitation classique n'a montré aucune activité photochimique pour dégrader le diméthylphénol (de même que d'autres polluants :

metsulfuron méthyle, amitrol, lindane).

Les phases macroporeuses quant à elles permettent d'obtenir une dégradation du DMP dès les premières heures d'irradiation, celle-ci étant complète au bout de 65 h. Cette dégradation traduit l'activité photocatalytique du décatungstate intercalé. La constante de vitesse de cette disparition est évaluée à $1{,}16.10^{-6}$ $mol.L^{-1}.h^{-1}$.

Les chromatogrammes obtenus par chromatographie liquide haute performance de la solution aqueuse DMP-$Mg_2AlW_{10}O_{32}$ (Cf. Figure V.18) mettent en évidence les sous produits issus de la dégradation du DMP, il s'agit du 2,6-diméthylhydroquinone: DMHQ et du 2,6-diméthylbenzo-quinone DMBQ (Cf. Figure V.19).

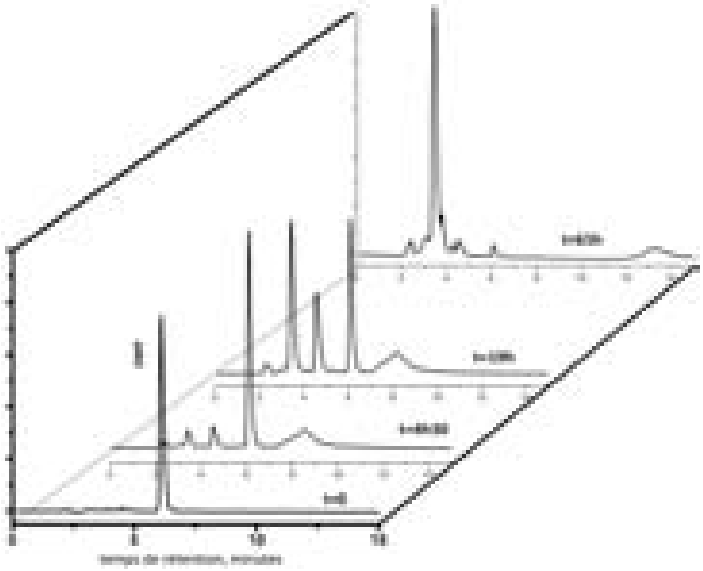


Figure V.18 – Chromatogrammes HPLC du DMP sous irradiation lumineuse en présence de la phase macroporeuse [Mg_2Al– $W_{10}O_{32}$]

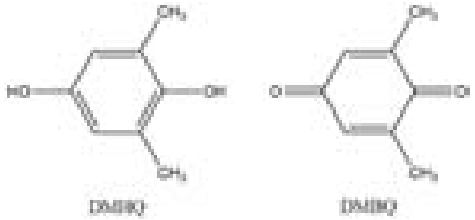


Figure V.19 – Photoproduits du pesticide diméthylphénol

Les mêmes résultats ont été obtenus par Mazellier et coll. [335], lors d'une étude photocatalytique du DMP en présence de Fe^{III}. Les mécanismes de formation de ces composés ne seront pas décrits ici.

Ces résultats mettent en évidence que la structuration en matrice macroporeuses des phases HDL modifie le comportement du matériau en photodégradation. L'hypothèse d'un effet d'écran des cristallites de la phase classique qui empêche la lumière d'accéder au sein du matériau pour activer les anions décatungstate peut être émise. La structuration en architecture macroporeuse augmente le nombre d'espèces de surface accessible au DMP, ajoutée à la faible dimension des cristallites qui offrent au DMP un plus grand accès à l'espace interfeuillet où se trouve l'anion photoactif.

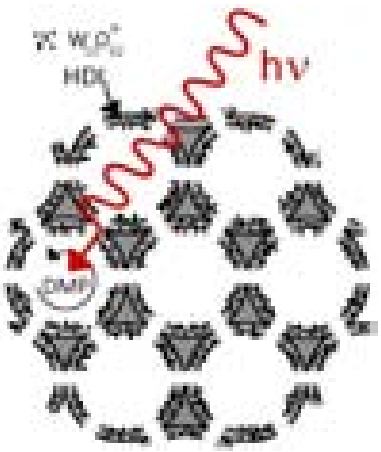


Figure V.20 – Schéma représentant la dégradation du DMP par les anions décatungstate dans les matrices macroporeuses

Cette étude a permis de mettre en évidence que la structuration des matrices en macropores peut influencer et améliorer les propriétés des phases HDL. En effet, dans ce cas le photocatalyseur n'est efficace que dans les phases macroporeuses, et peut donc être attribué à la morphologie des matrices.

Chapitre 2

Obtention de carbones à porosité hiérarchisée

Les carbones microporeux, utilisés comme tamis moléculaires, partagent avec les zéolithes l'aptitude à séparer les molécules à partir de leurs tailles et leurs formes. Au contraire des zéolithes ils ne sont pas cristallisés mais amorphes, et séparent les espèces par les différences entre leurs constantes d'équilibre d'adsorption.

La recherche de matériaux à structures hiérarchisées a permis l'apparition de matrices variées associant des réseaux macro- méso- et microporeux. Parmi elles, les carbones poreux s'avèrent être des matériaux particulièrement intéressants de par leur stabilité thermique, leur haute résistance aux acides et bases, et leur biocompatibilité. Les carbones sont généralement microporeux, mais leur structuration à une échelle supérieure devrait permettre d'augmenter encore davantage les performances [336,337], étant donné que leurs applications sont fortement liées aux propriétés de diffusion au sein de la structure.

Des répliques carbonées de matériaux mésoporeux, MCM-48 [157, 158], de SBA-15 [159, 160] ou de gels de silice [338] ont ainsi été obtenues par infiltration de matière organique dans le milieu poreux puis carbonisation sous atmosphère inerte. Dans ces exemples, la source de carbone est du sucrose mais cela peut être également de l'alcool furfurylique [339–341], une résine phénol/formaldéhyde [161]... Les structures répliques de l'empreinte de silice affichent des pores de 3 nm et une surface spécifique de 1500-1800 $m^2.g^{-1}$ pour le MCM48 (CMK-1), et 4,5 nm et 1500 $m^2.g^{-1}$ pour SBA-15 [7]. À une échelle supérieure de structuration, des carbones macroporeux ont été produits par calcination de sucrose adsorbé à la surface d'un cristal de billes de silice [155].

2.1 Obtention de phases hybrides Mg_2Al–VBS

Des précédents travaux ont montré qu'il est possible d'intercaler puis de polymériser *in-situ* des monomères au sein de l'espace interlamellaire des phases HDL [342,343]. Le polymère formé au sein de la structure HDL peut ensuite être converti en carbone par calcination de l'hybride sous atmosphère inerte [344]. La forme, la taille des particules et la porosité des carbones obtenus sont fortement influencées par le confinement, comme ce qui avait déjà été observé pour d'autres matériaux lamellaires [345].

Il a été montré dans la partie III la possibilité d'insérer des anions variés et volumineux (DDS) dans des matrices HDL macroporeuses, ceci par reconstruction de la phase dans la solution anionique après formation d'oxydes mixtes [346]. La possibilité de polymériser le monomère vinylbenzènesulfonate (Cf. Figure V.21) dans les matrices HDL macroporeuses et de former des carbones macroporeux a donc été étudiée dans ce chapitre.

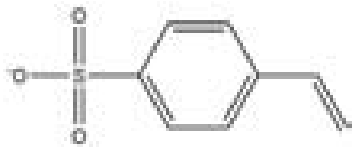


Figure V.21 – Structure du monomère vinylbenzènesulfonate

Intercalation de l'anion VBS

Les composites HDL/opale de PS sont obtenus selon la méthode décrite précédemment. Leur calcination permet d'éliminer l'empreinte de PS et de former des oxydes mixtes. Ces oxydes sont ensuite régénérés en phase HDL dans une solution aqueuse 0,1 M (25 mg/50 mL) du monomère sodium 4-vinyle benzène sulfonate (VBS), sous flux d'azote pendant 24 h. Les phases « classiques » sont préparées par coprécipitation à pH constant des sels métalliques dans une solution aqueuse de l'anion VBS.

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X montre un décalage vers des raies (00ℓ) vers les bas angles (grandes distances : 1,8 nm), et les raies caractéristiques des phases carbonatées ne sont pas observées (Cf. Figure V.22). Des distances interlamellaires très similaires sont observées dans le cas de phases hybrides organique/inorganique $Zn_2Al-VBS$ [347], ceci confirme bien entendu que l'anion interlamellaire impose sa taille et donc définit celle de l'espace interlamellaire.

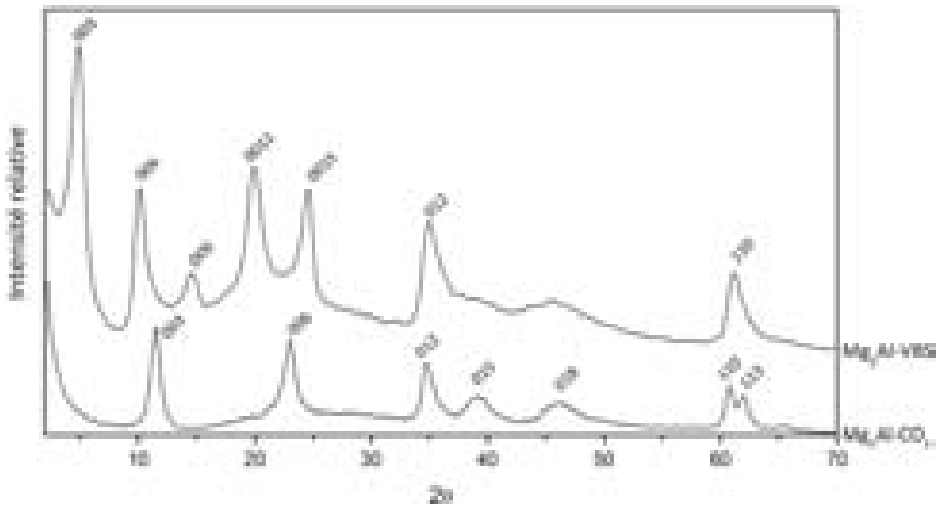


Figure V.22 – Diffractogramme des rayons X des phases macroporeuses intercalées par les anions carbonate et l'anion VBS

Ces résultats montrent donc dans notre cas l'obtention de phases hybrides HDL–VBS, dans lesquelles les anions sont disposés en bicouches (Cf. Figure V.23). Les raies (*00ℓ*) et la raie (*110*) possèdent des largeurs à mi-hauteur augmentées après intercalation, exprimant la création d'un désordre partiel dans la direction d'empilement et au sein des feuillets.

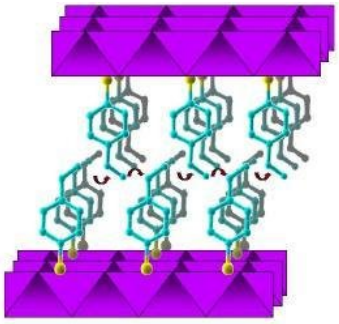


Figure V.23 – Représentation schématique de l'arrangement des molécules de VBS dans l'espace interlamellaire

Les interactions entre le VBS et les feuillets HDL sont mises en évidence par l'analyse des spectres infrarouge (Cf. Figure V.24). Le polyèdre SO_3 est distordu par ces interactions et cela se traduit par un décalage des bandes de vibration des ν(S=O) [348]. Les bandes de vibration symétrique et antisymétrique, à 1190 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} dans le VBS se déplacent vers des fréquences plus faibles (1170 cm^{-1} et 1034 cm^{-1}).

Ce déplacement (de 10-15 cm^{-1}) est attribué à une diminution de l'intensité de la liaison S=O, probablement causée par la création de liaisons hydrogène S=O···H−O entre les molécules de VBS et les feuillets hydroxylés.

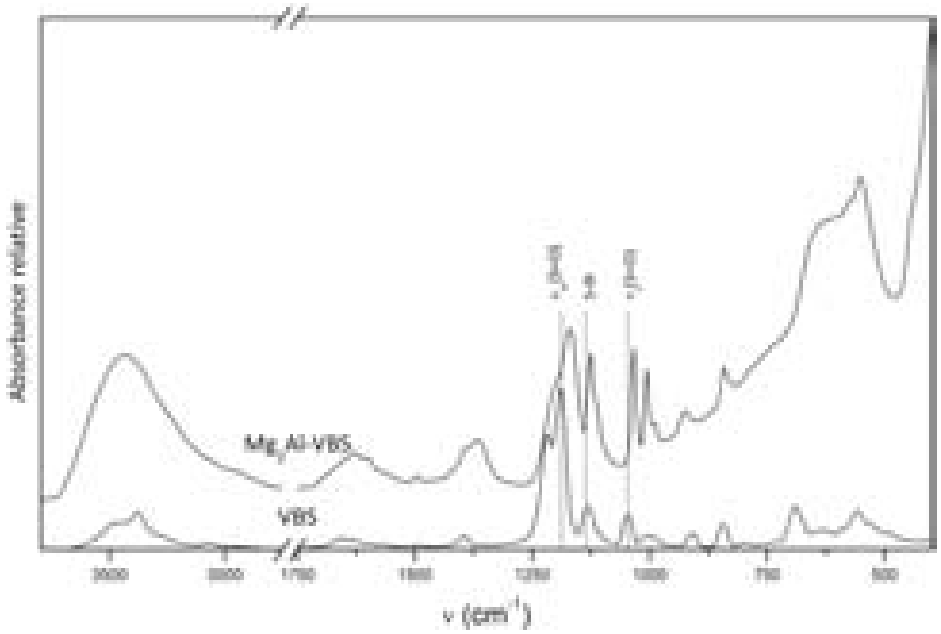


Figure V.24 – Spectres infrarouge des phases intercalées par le VBS

Cette interaction est également visible par une faible modification de la fréquence de vibration des liaisons S$-\Phi_{cyc}$ de 1138 cm^{-1} à 1126 cm^{-1}.

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage ont permis de vérifier la conservation des macropores après intercalation des molécules de VBS comme le montre la figure V.25.

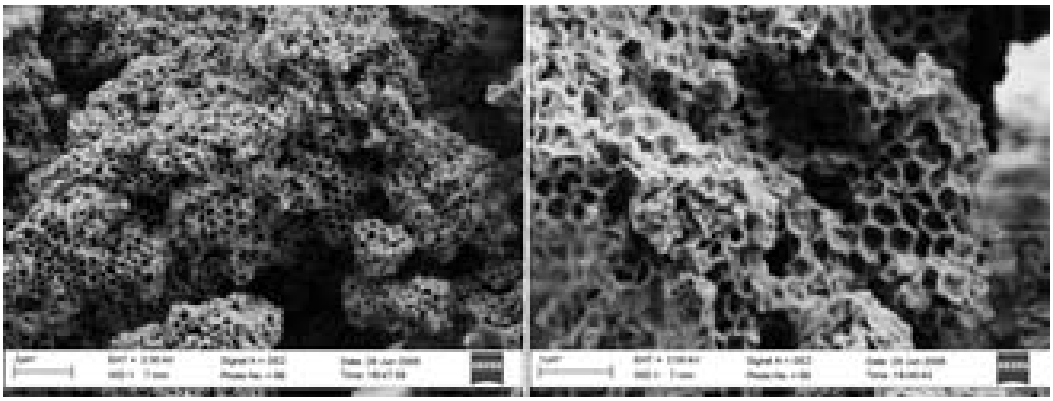


Figure V.25 – Micrographies MEB d'une phase macroporeuse intercalée par le monomère vinylbenzène sulfonate

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C réalisés dans des conditions de polarisation croisée (CP) et rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning* : MAS) sont indexés selon la littérature [349], avec

$C^1H_2{=}C^2H{-}C^3(C^4_4H_4)C^5{-}SO_3(Na)$

Leur examen permet de constater que les pics sont plus larges dans le cas des phases macroporeuses que dans le cas des phases coprécipitées classiquement (Cf. Figure V.26).

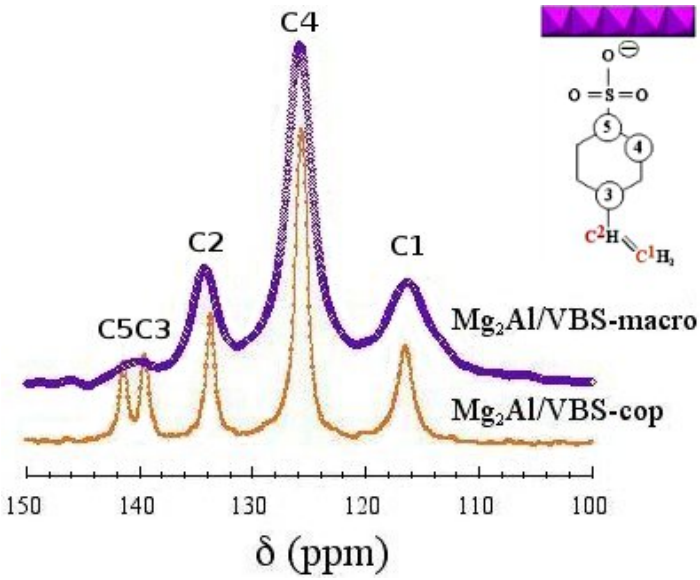


Figure V.26 – Spectres ^{13}C RMN CP-MAS des phases « classique » et macroporeuse intercalées par l'anion VBS

Cela traduit une cristallinité moins élevée de ces matrices et la déformation des cristallites. La précipitation en milieu confiné, en imposant des contraintes de déformation aux feuillets, ne permet pas d'obtenir un environnement homogène des différents carbones de l'anion (les carbones sp^2 de la forme résonante, les noyaux ^4C, sont quant à eux beaucoup moins altérés). L'agencement de la molécule de VBS est donc légèrement modifiée par la structure macroporeuse de l'édifice inorganique. Ceci pourrait s'expliquer par des modifications structurales locales comme celles observées préférentiellement autour de l'atome trivalent dans la phase Zn_2Cr (Cf. Section 1.4.1).

Polymérisation du VBS *in-situ*

Le monomère est ensuite polymérisé *in-situ* par voie radicalaire suite à un traitement thermique modéré sous air. Afin de s'assurer de la complète polymérisation mais également de la conservation de la charpente lamellaire, une température de 160 °C avait été fixée pour le matériau hybride $Zn_2Al{-}VBS$. Comme nous le verrons, la température nécessaire à la

polymérisation du VBS dépend des matrices HDL et des températures supérieures ont été testées dans le cas de la phase Mg_2Al.

Les échantillons ont ensuite été analysés par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C en conditions CP-MAS (Cf. Figure V.27). Les spectres font apparaître que le traitement thermique à 180 °C n'est pas suffisant pour polymériser complètement le VBS (a). En effet, lorsque les molécules sont polymérisées, le pic attribué aux liaisons vinylique (C1) doit disparaître, et une bosse large, caractéristique des pics de résonance des liaisons CH et CH_2, est attendue à 40-50 ppm [350].

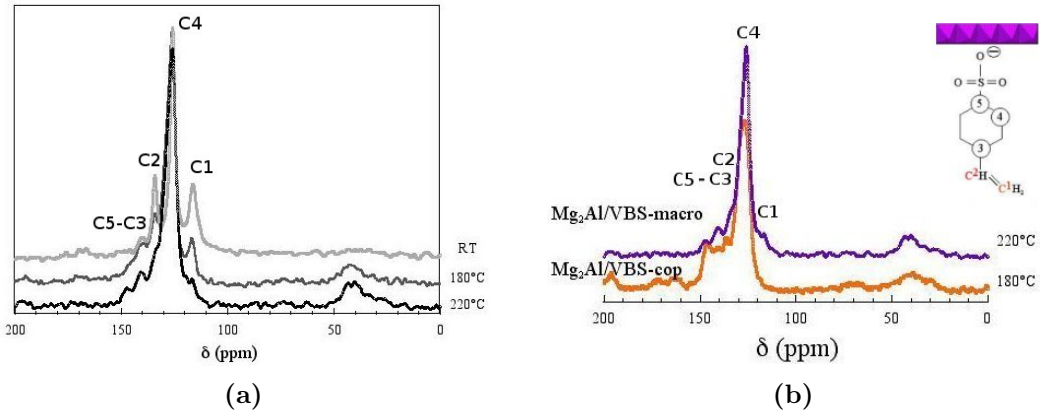


Figure V.27 – Spectres ^{13}C CP-MAS RMN d'une phase macroporeuse Mg–Al–VBS après traitements thermiques à 180 °C et à 220 °C (a), et comparaison des spectres d'une phase macroporeuse Mg–Al–VBS après traitement thermique à 220 °C et d'une phase Mg–Al–VBS « classique » après traitement thermique à 180 °C (b)

Il s'avère qu'en augmentant la température à 220 °C, la polymérisation est quasiment complète, comme l'indique le spectre RMN obtenu (Cf. Figure V.27 (a)). Les échantillons passent alors d'une couleur blanche à orangée.

Alors qu'une température de 180 °C est suffisante pour achever la polymérisation dans les phases coprécipitées classiquement (b), pour obtenir le même résultat il est nécessaire de chauffer les matrices macroporeuses à 220 °C. Les particules étant de très petites tailles, elles forment en quelque sorte des voies sans issue à la polymérisation, des monomères se trouvent alors isolés. La température nécessaire pour accomplir la polymérisation est alors plus élevée et met en évidence l'effet de la structuration en macropores.

Après polymérisation à 220 °C, le diffractogramme des produits montre un décalage des raies (00ℓ) vers les grands angles traduisant une contraction de l'espace interlamellaire (Cf. Figure V.28) résultant de la déshydratation et d'une réorientation des molécules de VBS lors de la polymérisation. Cette diminution de l'espace interlamellaire avait déjà été observée pour la phase $Zn_2Al-VBS$ et expliquée par un léger décalage des molécules de monomère VBS de

leur position initiale perpendiculaire au feuillet lors de l'ouverture de la double liaison C=C et de la propagation de la polymérisation.

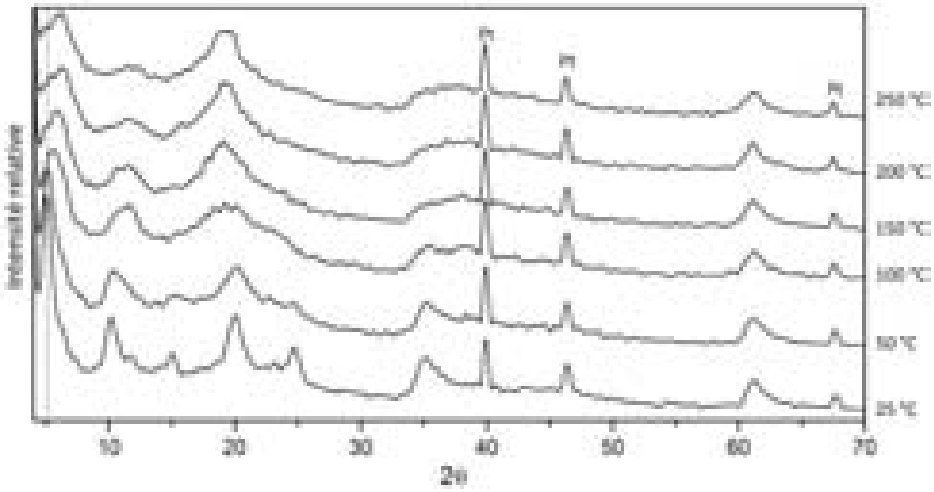


Figure V.28 – Étude par diffraction des rayons X *in-situ* en fonction de la température de la phase macroporeuse Mg–Al–VBS au cours du traitement thermique sous air de 25 à 250 °

2.2 Carbonisation-déminéralisation : Obtention de répliques carbonées

Pour pyrolyser la matière organique et former le carbone, les hybrides sont ensuite calcinés à 600 °C pendant 4 h sous atmosphère inerte (N_2). Les spectres infrarouge acquis sur les échantillons à l'issue du traitement confirment l'élimination du VBS par la disparition de ses bandes caractéristiques (Cf. Figure V.29).

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons ont été acquis sous flux d'azote (50 mL/min) en fonction de la température pour restituer les conditions de carbonisation utilisées pour former les carbones (Cf. Figure V.30). Les molécules de VBS sont polymérisées au préalable par traitement à 220 °C pendant 2 h sous air, la polymérisation n'étant pas complète sous atmosphère inerte [342].

Les raies harmoniques (*00ℓ*) conservent leurs positions au cours du traitement thermique, la polymérisation ayant déjà été effectuée. Ces raies diminuent en intensité avec la température, jusqu'à disparaître à partir de 500 °C. À partir de 400 °C la raie (*110*) est éteinte, et les raies des oxydes mixtes apparaissent.

Les diffractogrammes de la phase HDL obtenue par coprécipitation standard présentent des pics supplémentaires aux températures de 500 °C et 600 °C (Cf. Figure V.31). Ces raies sont positionnées à 29,1°; 36,2°; 47,0°; 51,6°-52,37°; et 61,2°-62,42°, elles pourraient éventuellement correspondre à la phase Al_2S_3.

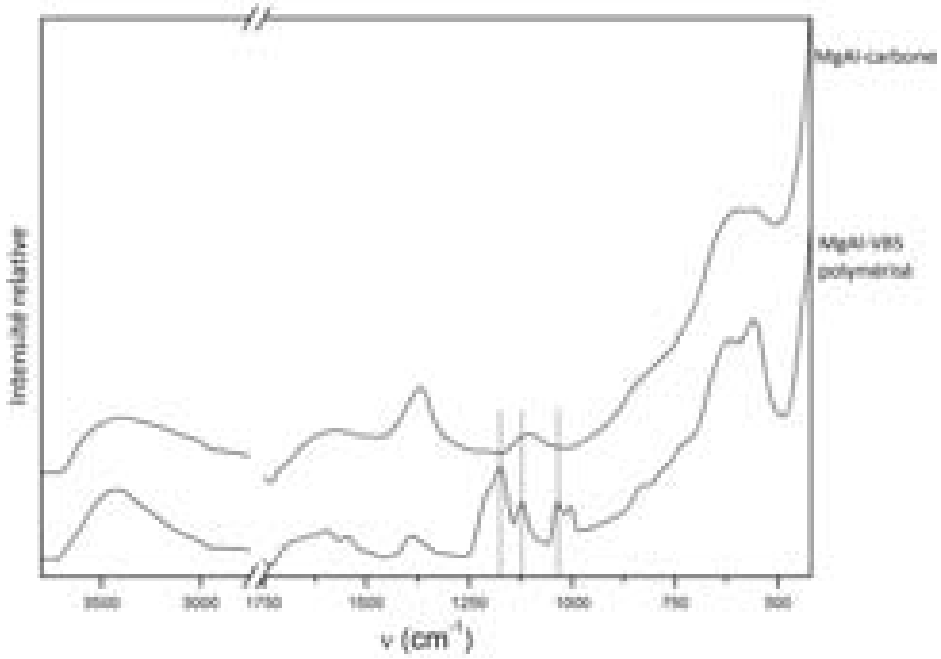


Figure V.29 – Spectres infrarouge des matrices MgAl–VBS avant et après carbonisation à 600 °C sous atmosphère inerte

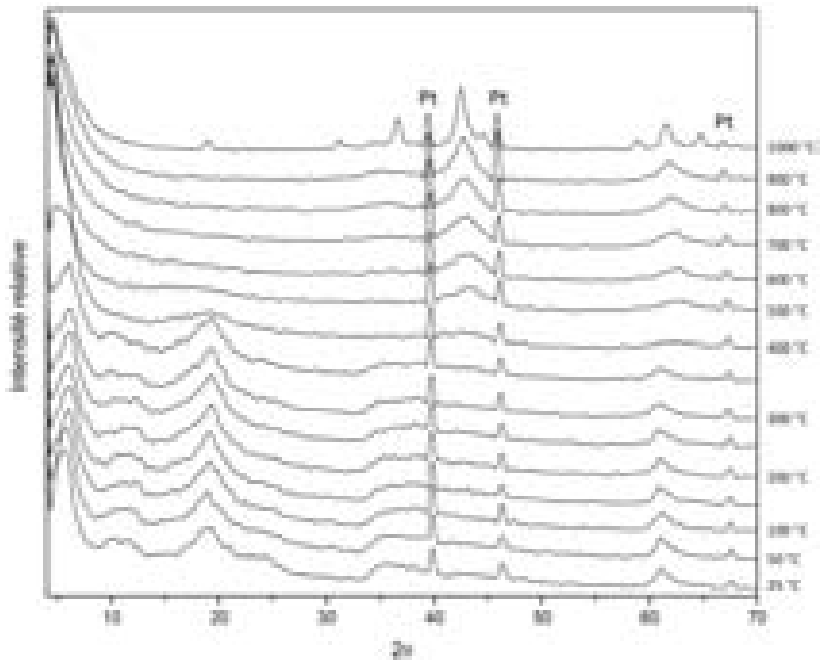


Figure V.30 – Diffractogrammes des rayons X en température sous azote de la phase Mg–Al–VBS macroporeuse ayant subie au préalable une polymérisation *in-situ* à 220 °C

La température de fusion de Al_2S_3 est de 1100 °C, alors que celle de MgS est, quant à elle, supérieure à 2000 °C, ceci est à comparer à la température de 1700 °C pour ZnS, observée lors du traitement thermique sous azote d'une phase hybride $Zn_2Al-VBS$. Un traitement sous air ne conduit évidemment pas à ces phases réduites, et une phase intermédiaire β-MgSO4 est observée à 800 °C.

Cette phase précipiterait de manière très locale, et servirait de réservoir d'aluminium en se décomposant rapidement pour permettre la cristallisation de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ à plus haute température.

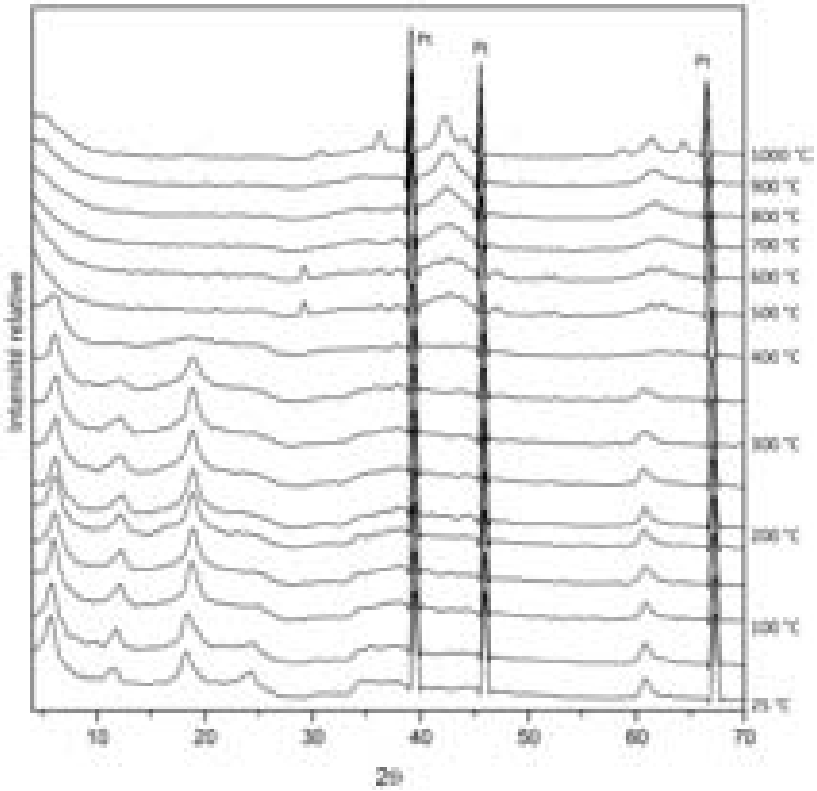


Figure V.31 – Diffractogrammes des rayons X en température sous azote de la phase Mg–Al–VBS classique ayant subie au préalable une polymérisation *in-situ*

Dans une dernière étape, la phase HDL est éliminée par dissolution dans l'acide chlorhydrique 1M, pendant 72 h. Les produits sont finalement lavés dans l'eau déionisée puis séchés.

Les observations par microscopie électronique à balayage et à transmission ont mis en évidence la conservation de la structure macroporeuse aussi bien lors de la carbonisation de la matière organique que lors de la dissolution de la matrice hydroxyde double lamellaire (Cf. Figure V.32 et V.33). La stabilité de la macroporosité lors de la première étape, la carbonisa-

tion, n'est pas surprenante puisque les phases macroporeuses sont stables en température en terme de morphologie jusqu'à de hautes températures (Cf. Chapitre 4). En revanche, l'observation de la macroporosité après le départ de la partie inorganique par déminéralisation est moins attendue. Ce résultat très original montre qu'à elle seule, la partie organique stabilise la texture macroporeuse sans doute grâce aux renforts apportés par la polymérisation *in-situ* initiale et les réticulations ultérieures.

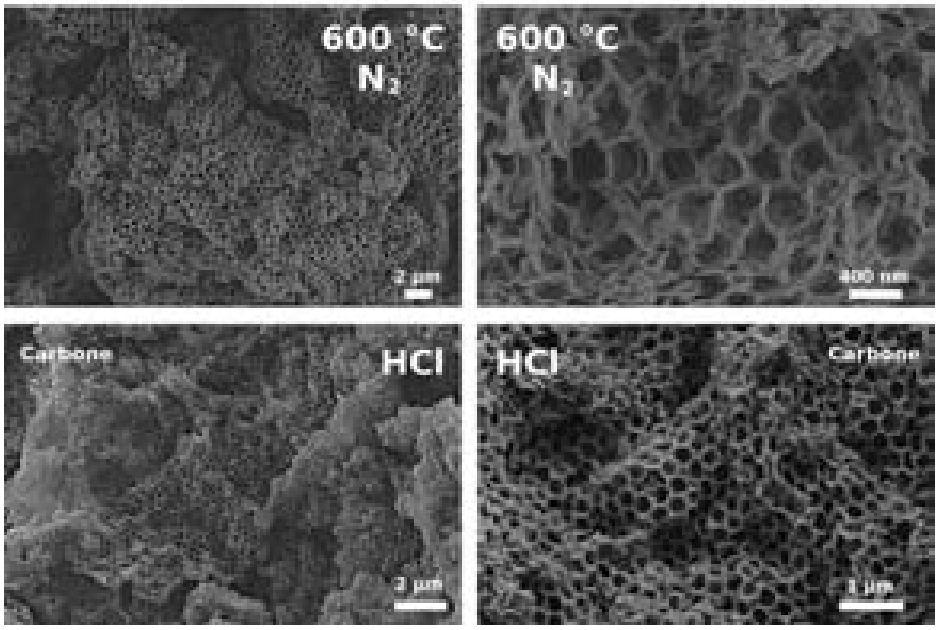


Figure V.32 – Clichés MEB des hybrides HDL/carbone macroporeux (haut), et du carbone macroporeux après calcination sous atmosphère inerte à 600 °C (bas)

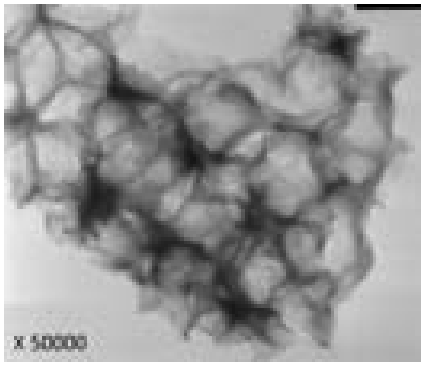


Figure V.33 – Clichés MET du carbone macroporeux après dissolution acide de la partie inorganique

Caractérisation de la porosité

La porosité des produits a été caractérisée par mesure de surface spécifique par la méthode B.E.T. sur les carbones. Les échantillons sont préalablement dégazés à 90 °C sous vide pendant une nuit. Les isothermes d'adsorption sont reportés en figures V.34 et V.35. Les cycles d'adsorption/désorption présentent une forme de type I [351] typique des matériaux microporeux, et un hystérèse de type B selon De Boer, caractéristique des matériaux lamellaires.

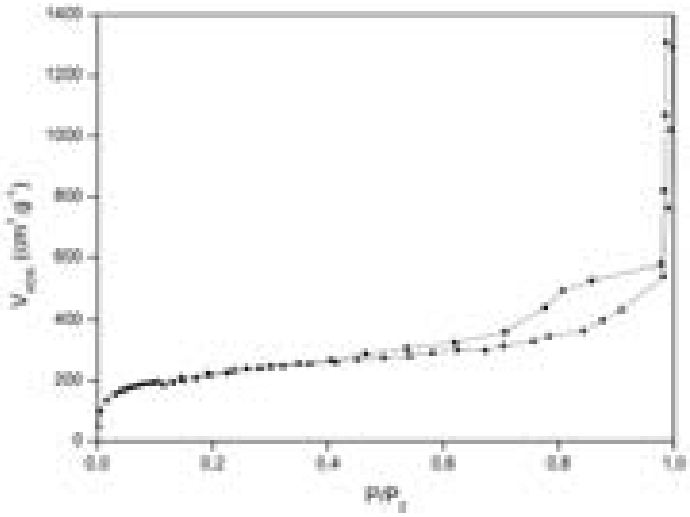


Figure V.34 – Isotherme d'adsorption d'azote du carbone issu d'une phase coprécipitée classiquement

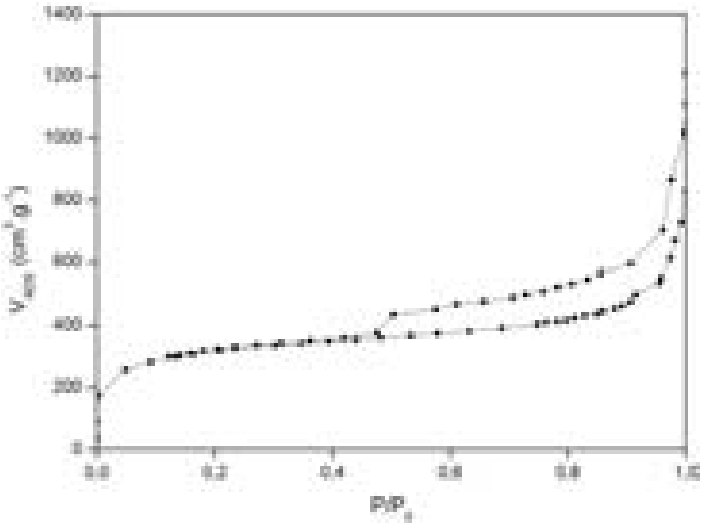
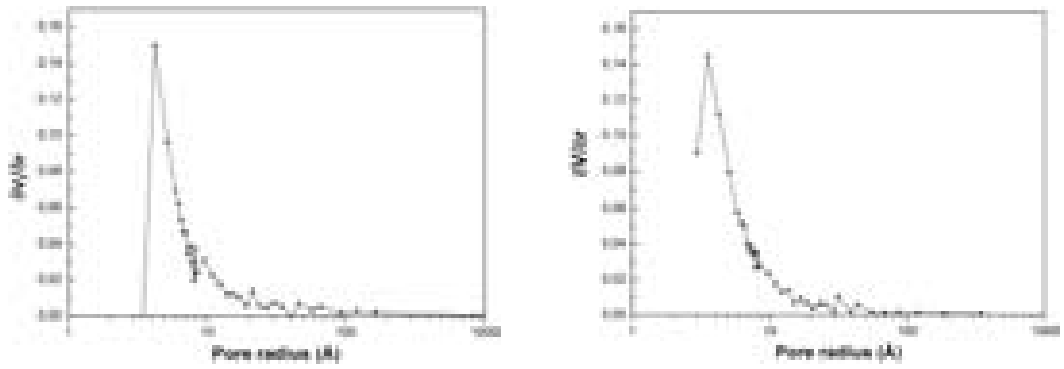


Figure V.35 – Isotherme d'adsorption d'azote du carbone issu d'une phase macroporeuse

La surface spécifique déterminée par cette méthode est de 953 m^2g^{-1} pour le carbone issu de la phase coprécipitée classiquement. À partir des phases macroporeuses, cette valeur atteint 1200 m^2g^{-1}, signifiant une modification de la micro- et de la méso-porosité via la structuration des phases HDL initiales.

La détermination de la taille des pores par le modèle (B.J.H.) met en évidence l'obtention de carbones essentiellement microporeux, avec toutefois un caractère mésoporeux non négligeable (Cf. Figure V.36).



(a) **(b)**

Figure V.36 – Distribution des pores dans les carbones « classique » (a) et macroporeux (b)

Les carbones macroporeux affichent une proportion de micropores plus importante que celle des carbones issus de la phase hybride coprécipitée, avec une plus grande distribution entre 4 et 20 Å.

Dans le cas des carbones préparés à partir des phases HDL macroporeuses, nous sommes en présence de structures possédant une porosité hiérarchisée à trois échelles, constituée de micropores propres aux réseaux carbonés et à l'organisation des plans de graphène, de mésopores liés sans doute au départ de la partie inorganique lors de la déminéralisation, l'ouverture de la porosité a en effet été récemment expliquée par le départ de cristallites de faibles tailles agissant comme des agents porogènes [352], et de macropores inhérents à la synthèse des phases par la méthode des opales inverses.

Conclusion

L'objectif de l'étude concernait la structuration en milieu confiné de phases Hydroxydes Doubles Lamellaires dans le but d'obtenir des propriétés de surface originales. Ce travail a porté sur l'obtention et la caractérisation de phases Hydroxydes Doubles Lamellaires macroporeuses par la méthode dite des « opales inverses ».

Cette méthode consiste à utiliser un arrangement ordonné de billes de PS comme empreinte sacrificielle lors de la coprécipitation des phases HDL. Comme nous l'avons vu, les sels métalliques (chlorures) sont adsorbés à la surface des sphères et dans les interstices, et sont ensuite coprécipités en milieu basique. Enfin, dans une dernière étape, le polymère est finalement éliminé par dissolution ou par calcination.

La synthèse du polystyrène par polymérisation en émulsion sans surfactant a permis de produire des billes monodisperses de diamètre compris entre 200 nm et 1 μm. Comme rapporté dans la littérature, le diamètre des sphères est fortement dépendant de la synthèse, mais il est cependant difficile d'avoir une reproductibilité quant à la taille de ces billes.

Différentes voies ont été envisagées pour ordonner ces sphères en cristal ordonné. Par filtration ou évaporation du solvant, le solide obtenu n'a pas une tenue mécanique nécessaire pour supporter les imprégnations successives. Ce sont donc des cristaux de billes de PS produits par centrifugation qui ont été employés.

Les différents paramètres d'imprégnation conditionnant la précipitation de phases hydrotalcite dans les interstices ont ensuite été optimisés, et l'obtention d'une matrice HDL macroporeuse est finalement observée lorsque l'empreinte est éliminée, aussi bien par dissolution dans un solvant organique que par calcination. Dans ce dernier cas, le traitement thermique forme des oxydes mixtes, conformément à la décomposition des phases HDL en température, oxydes qui sont ensuite régénérés en phase HDL. La conservation de l'architecture macroporeuse au cours de ce procédé indique que le processus de dissolution/reprécipitation communément admis lors de la régénération s'effectue à une échelle très locale suivant un front de diffusion. En raison du confinement de la précipitation, les cristallites des phases synthétisées sont de taille très réduite en comparaison aux phases coprécipitées à pH contant.

Les produits obtenus possèdent des propriétés physico-chimiques semblables aux matrices

coprécipitées classiquement. Il a en particulier été observé qu'il est possible d'intercaler des anions variés dans l'espace interlamellaire lors de la reconstruction des phases, tout en conservant la macroporosité créée au préalable.

L'architecture est stable en température, au moins jusqu'à 900 °C, malgré la décomposition des phases sous forme d'oxydes. C'est un résultat particulièrement intéressant pour des applications potentielles en catalyse, domaines où une bonne accessibilité aux sites métalliques est requise. Des traitements à reflux dans l'eau et l'éthanol et en autoclave à 40 °C et 120 °C ont été appliqués aux matrices macroporeuses. Les traitements à reflux (eau ou éthanol) et le traitement hydrothermal à 40 °C provoquent une diminution de la cristallinité des phases et une perte partielle de la macroporosité, causée par une désagrégation des particules. Le traitement hydrothermal à 120 °C entraîne au contraire une amélioration de la cristallinité en augmentant la solubilité de la phase et le transport vers des zones de cristallisation. Dans ce cas, la recristallisation trop importante induit la destruction de l'architecture macroporeuse.

Cette méthode, développée dans un premier temps pour la phase Mg_2AlCO_3, a également été étendue à d'autres rapports M^{II}/M^{III} et à des compositions en cations métalliques variés. Il s'avère qu'il est possible de faire varier le rapport Mg/Al, tout en conservant la morphologie. Toutefois, des architectures macroporeuses n'ont pas pu être élaborées pour toutes les compositions. En effet, il n'a pas été possible de structurer les phases Zn_3Al et Mg_2Fe du fait d'une cristallisation trop importante. La méthode a cependant pu être étendue à l'obtention de phases macroporeuses Ni_2Al, Co_2Al, et Zn_2Cr. L'analyse par absorption des rayons X réalisée sur cette dernière matrice a mis en évidence une importante diminution de l'intensité des pics de corrélation correspondant aux premiers environnements métalliques, P2 à P4. Cette diminution a été expliquée par le plissement des feuillets, sans doute induit par un déplacement des cations trivalents, comme observé dans le cas d'autres phases HDL. Les atomes de Cr se trouvent de fait décalés en dehors du plan médian formé par les atomes de Zn.

L'intérêt de la structuration des phases HDL en solides macroporeux a été mis en évidence lors de l'adsorption d'un colorant organique (Orange II) et de leur utilisation comme support de catalyseur pour la photodégradation du polluant diméthylphénol (DMP). Dans le premier cas, l'adsorption du polluant est nettement augmentée grâce à l'importante surface interne disponible. Dans le second, la plus grande accessibilité dans ces matrices a permis de réaliser la photodégradation du DMP par des anions décatungstate immobilisés sur la structure HDL macroporeuse. Photodégradation qui n'a pas lieu si le procédé est réalisé à partir de phases classiques.

Il a finalement été possible de synthétiser des carbones à porosité hiérarchisée à partir de

phases macroporeuses intercalées par un monomère, le styrène sulfonate. Les molécules de monomère sont polymérisées *in-situ* (dans l'espace interlamellaire), puis carbonisées à 600 °C sous atmosphère inerte. Le carbone obtenu présente à la fois la macroporosité initiale, des mésopores liés à la déminéralisation de la matière inorganique, et de la microporosité propre aux réseaux carbonés.

L'ensemble des résultats laisse envisager des applications nouvelles, et des performances améliorées pour les phases HDL.

Bibliographie

[1] S. Polarz and M. Antonietti. "Porous materials via nanocasting procedures: innovative materials and learning about soft-matter". *Chem. Commun.*, **2002**, *22*, 2593–2604.

[2] A. Imhof and D. J. Pine. "Ordered macroporous materials by emulsion templating". *Nature*, **1997**, *389*, 948–951.

[3] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff. "Porous silica via colloidal crystallization". *Nature*, **1997**, *389*(447), 447–448.

[4] B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein. "Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids". *Science*, **1998**, *281*, 538–540.

[5] J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos. "Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania". *Science*, **1998**, *281*, 802–804.

[6] "International Conference on Materials for Advanced Technologies 2005: Special issue on novel porous materials for emerging applications". *Journal of Porous Materials*, **2006**, *13*(3), 185–443.

[7] F. Schüth and W. Schmidt. "Microporous and mesoporous materials". *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(9), 629–638.

[8] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin. "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures". *Chem. Rev.*, **2002**, *102*(11), 4093–4138.

[9] M. E. Davis. "Ordered porous materials for emerging applications". *Nature*, **2002**, *417*, 813–821.

[10] A. Kelly. "Why engineer porous materials?". *Phil. Trans. Roy Soc. London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2006**, *364*(1838), 5–14.

[11] R. D. Noble and J.N. Armor. "Membrane catalysis". *J. Membrane Sci.*, **1993**, *77*, 137–282.

[12] K.-V. Peinemann and S. P. Nunes. "Membrane application". *Handbook of Porous Solids*, **2002**, *4*, 2507–2532.

[13] R. M. Barrer. "Porous crystals: a perspective". *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*(10), 1317–1322.

[14] J. A. Dalmon, A. Giroir-Fendler, C. Microdatos, and Mozzanega H. "Catalysis in membrane reactors". *Catal. Today*, **1995**, *24*, 199–450.

[15] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody, and S. Kokot. "Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties". *J. Porous Mater.*, **2003**, *10*(3), 159–170.

[16] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler. "Processing routes to macroporous ceramics: a review". *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*(6), 1771–1789.

[17] V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, and D. Barbier. "Thermal isolation in microsystems with porous silicon". *Sens. Actuators, A: Physical*, **2002**, *A99*(1-2), 13–24.

[18] D. H. Everett. "Appendix II: Manual of symbols and terminology for physiochemical quantities and units; part I: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry". *Pure Appl. Chem.*, **1972**, *31*(4), 578–638.

[19] T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, and A. Kitahara. "Alporas aluminum foam: production process, properties, and applications". *Adv. Eng. Mater.*, **2000**, *2*(4), 179–183.

[20] L. J. Gibson and M. F. Ashby. "Cellular solids : structure & properties". *Cambridge University Press/U.K.*, **1997**, *(2nd Edition)*.

[21] A. H. Brothers and D. C. Dunand. "Amorphous metal foams.". *Scripta Mater.*, **2005**, *54 Volume Date 2006*(4), 513–520.

[22] A. H. Brothers, R. Scheunemann, J. D. DeFouw, and D. C. Dunand. "Processing and structure of open-celled amorphous metal foams". *Scripta Mater.*, **2004**, *52 Volume Date 2005*(4), 335–339.

[23] G. J. Davies and S. J. Zhen. "Metallic foams: their production, properties and applications". *J. Mater. Sci.*, **1983**, *18*(7), 1899–911.

[24] J. Banhart. "Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams". *Prog. Mater Sci.*, **2001**, *46*(6), 559–632.

[25] M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, and H. N. G. Wadley. *Metal foams: a design guide*. Boston (MA), 2000.

[26] I. Duarte and J. Banhart. "A study of aluminium foam formation–kinetics and microstructure". *Acta Materialia*, **2000**, *48*(9), 2349–2362.

[27] G. T. Chandrappa, N. Steunou, and J. Livage. "Materials chemistry: Macroporous crystalline vanadium oxide foam". *Nature*, **2002**, *416*, 702.

[28] I. M. Arabatzis and Falaras P. "Synthesis of porous nanocrystalline TiO_2 foam". *Nano Lett.*, **2003**, *3*(2), 249–251.

[29] E. Ebaretonbofa and J. R. G. Evans. "High porosity hydroxyapatite foam scaffolds for bone substitute". *J. Porous Mater.*, **2002**, *9*, 257–263.

[30] P. Sepulveda, J. G. P. Binner, S. O. Rogero, O.Z. Higa, and J. C. Bressiani. "Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting of foams and cytotoxic evaluation". *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, *50*, 27–34.

[31] D. Rautaray, K. Sinha, S. S. Shankar, S. D. Adyanthaya, and M. Sastry. "Aqueous foams as templates for the synthesis of calcite crystal assemblies of spherical morphology". *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(7), 1356–1361.

[32] F. Carn, N. Steunou, J. Livage, A. Colin, and R. Backov. "Tailor-made macroporous vanadium oxide foams". *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 644.

[33] I. Jin, L. D. Kenny, and H. Sang. "Method of producing lightweight foamed metal". *US Patent 4*, **1990**, *973*(358).

[34] J. Bibette. "Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification". *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, *147*(2), 474–478.

[35] A. Imhof and D. J. Pine. "Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating". *Adv. Mater.*, **1998**, *10*(9), 697–700.

[36] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, and H. Mohwald. "Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles". *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, *137*(1-3), 253–266.

[37] G. B. Sukhorukov, E. Donath, S. Davis, H. Lichtenfeld, F. Caruso, V. I. Popov, and H. Möhwald. "Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces: a novel approach to colloid design". *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, *9*(10-11), 759–767.

[38] A. S. Susha, F. Caruso, A. L. Rogach, G. B. Sukhorukov, A. Kornowski, H. Mohwald, M. Giersig, A. Eychmuller, and H. Weller. "Formation of luminescent spherical core-shell particles by the consecutive adsorption of polyelectrolyte and CdTe(S) nanocrystals on latex colloids". *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *163*, 39–44.

[39] I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, S. Leporatti, G. B. Khomutov, E. Donath, and H. Mohwald. "Assembly of alternated multivalent ion/polyelectrolyte layers on colloidal particles. stability of the multilayers and encapsulation of macromolecules into polyelectrolyte capsules". *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *230*(2), 272–280.

[40] A.A. Antipov, D. Shchukin, Y. Fedutik, A. I. Petrov, G. B. Sukhorukov, and H. Mohwald. "Carbonate microparticles for hollow polyelectrolyte capsules fabrication". *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, *224*(1-3), 175–183.

[41] F. Caruso. "Nanoengineering of particle surfaces". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(1), 11–22.

[42] G. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, and Pine D. J. "Ordered macroporous materials by colloidal assembly. A possible route to photonic bandgap materials". *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(15), 1261–1265.

[43] F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald. "Production of hollow microspheres from nanostructured composite particles". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3309–3314.

[44] F. Caruso. "Hollow capsule processing throught colloidal templating and self-assembly". *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*(3), 413–419.

[45] R. A. Caruso, A. Susha, and F. Caruso. "Multilayered titania, silica, and laponite nanoparticle coatings on polystyrene colloidal templates and resulting inorganic hollow spheres". *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 400–409.

[46] V. Valtchev. "Core-shell polystyrene/zeolite a microbeads". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(3), 956–958.

[47] V. Valtchev and S. Mintova. "Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals". *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *43*(1), 41–49.

[48] H. Shiho and N. Kawahashi. "Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres". *Colloid & Polym. Sci.*, **2000**, *278*(3), 270–274.

[49] H. Shiho and N. Kawahashi. "Iron compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres". *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *226*(1), 91–97.

[50] N. Kawahashi and H. Shiho. "Copper and copper compounds as coatings on polystyrene particles and as hollow spheres". *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2294–2297.

[51] I. Tissot, J.P. Reymond, F. Lefebvre, and E. Bourgeat-Lami. "SiOH-Functionalized Polystyrene Latexes. A Step toward the Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(3), 1325–1331.

[52] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, *26*, 62–69.

[53] S. Tsunekawa, Y. A. Barnakov, V. V. Poborchii, S. M. Samoilovich, A. Kasuya, and Y. Nishina. "Characterization of precious opals: AFM and SEM observations, photonic band gap, and incorporation of CdS". *Microporous Mater.*, **1997**, *8*(5-6), 275–282.

[54] J. V. Sanders. "Diffraction of light by opals". *Acta Crystallogr., Sect. A*, **Jul 1968**, *24*(4), 427–434.

[55] G. A. Ozin and S. M. Yang. "The race for the photonic chip: Colloidal crystal assembly in silicon wafers". *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*(2), 95–104.

[56] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan. "Photonic crystals: putting a new twist on light". *Nature*, **1997**, *386*, 143–149.

[57] E. Yablonovitch. "Photonic band-gap structures". *J. Opt. Soc. Am. B*, **1993**, *10*(2), 283–295.

[58] S. H. Park, B. Gates, and Y. Xia. "A three-dimensional photonic crystal operating in the visible region". *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(6), 462–466.

[59] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. Z. Karimov, A. A. Kaplyanskii, V. N. Bogomolov, and A. V. Prokofiev. "Existence of a photonic pseudogap for visible light in synthetic opals". *Phys. Rev. B*, **May 1997**, *55*(20), 13357–13360.

[60] S. G. Romanov, A. V. Fokin, V. V. Tretijakov, V. Y. Butko, V. I. Alperovich, Torres C. M. S., and N. P. Johnson. "Optical properties of ordered three-dimensional arrays of structurally confined semiconductors". *J. Cryst. Growth*, **1996**, *159*(1), 857–860.

[61] S. Gaponenko, A. Kapitonov, V. Bogomolov, A. Prokofiev, A. Eychmüller, and A. Rogach. "Electrons and photons in mesoscopic structures: Quantum dots in a photonic crystal". *JETP Letters*, **1998**, *68*(2), 142–147.

[62] O. D. Velev and A. M. Lenhoff. "Colloidal crystals as templates for porous materials". *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.*, **2000**, *5*, 56–63.

[63] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, and V. G. Ralchenko. "Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths". *Science*, **1998**, *282*, 897–901.

[64] A. Stein and R. C. Schroden. "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2001**, *5*(6), 553–564.

[65] A. Stein. "Sphere templating methods for periodic porous solids". *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *44-45*, 227–239.

[66] B.T. Holland, L. Abrams, and A. Stein. "Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks". *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(17), 4308–4309.

[67] O. D. Velev and E. W. Kaler. "Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(7), 531–534.

[68] C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, and A. Stein. "Gems of chemistry and physics: Macroporous metal oxides with 3d order". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(6), 401–407.

[69] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff. "Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates". *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3597–3602.

[70] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein. "Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(3), 795 –805.

[71] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato. "Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO_2 semiconductors". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(1), 83–88.

[72] D. W. McComb, B. M. Treble, C. J. Smith, R. M. De La Rue, and N. P. Johnson. "Synthesis and characterisation of photonic crystals". *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 142–148.

[73] M. E. Turner, T. J. Trentler, and V. L. Colvin. "Thin films of macroporous metal oxides". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 180–183.

[74] G. Gundiah. "Macroporous silica–alumina composites with mesoporous walls". *Bull. Mater. Sci.*, **2001**, *24*(2), 211–214.

[75] M. D. Tang, A. P. Golden, and J. Tien. "Molding of three-dimensional microstructures of gels". *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(43), 12988–12989.

[76] S. Sokolov, D. Bell, and A. Stein. "Preparation and characterization of macroporous α-alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86*(9), 1481–1486.

[77] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, and A. Stein. "A Chemical Synthesis of Periodic Macroporous NiO and Metallic Ni". *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(12), 1003–1006.

[78] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, and V. L. Colvin. "Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals". *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(34), 7957–7958.

[79] K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, and V. L. Colvin. "Porous metals from colloidal templates". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(11), 833–838.

[80] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, and S. Yanagida. "Electrochemical change of the photonic stop band of the ordered macroporous WO_3 films". *Chem. Lett.*, **2002**, *31*(2), 180.

[81] M.A. Carreon and V.V. Guliants. "Macroporous vanadium phosphorus oxide phases displaying three-dimensional arrays of spherical voids". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(6), 2670–2675.

[82] H. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, and A. Stein. "Preparation and structure of 3d ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating". *Chem. Commun.*, **2000**, *16*, 1477–1478.

[83] P. V. Braun and P. Wiltzius. "Electrochemically grown photonic crystals". *Nature*, **1999**, *402*, 603–604.

[84] S. H. Park and Y. Xia. "Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores". *Adv. Mater.*, **1998**, *10*(13), 1045–1048.

[85] S. H. Park and Y. Xia. "Fabrication of three-dimensional macroporous membranes with assemblies of microspheres as templates". *Chem. Mater.*, **1998**, *10*(7), 1745–1747.

[86] B. Gates, Y. Yin, and Y. Xia. "Fabrication and characterization of porous membranes with highly ordered three-dimensional periodic structures". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(10), 2827–2836.

[87] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, and T. E. Mallouk. "Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates". *Science*, **1999**, *283*, 963–965.

[88] M. Deutsch, Y. A. Vlasov, and D. J. Norris. "Conjugated-polymer photonic crystals". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(16), 1176–1180.

[89] H. Mìguez, F. Meseguer, C. López, F. López-Tejeira, and J. Sánchez-Dehesa. "Synthesis and photonic bandgap characterization of polymer inverse opals". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(6), 393–396.

[90] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, and V. L. Colvin. "Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids". *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(50), 11630–11637.

[91] R. H. Ottewill. "Colloid stability and instability: "order disorder"". *Langmuir*, **1989**, *5*(11), 4–11.

[92] A. E. Larsen and D. G. Grier. "Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites". *Nature*, **1997**, *385*, 230–233.

[93] P. Pieranski. "Colloidal crystals". *Contemp. Phys.*, **1983**, *24*, 25–73.

[94] P. N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity, and S. M. Underwood. "Structure of crystals of hard colloidal spheres". *Phys. Rev. Lett.*, **Dec 1989**, *63*(25), 2753–2756.

[95] W. L. Vos, M. Megens, C. M. van Kats, and P. Bösecke. "X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals". *Langmuir*, **1997**, *13*, 6004–6008.

[96] A. D. Dinsmore, J. C. Crocker, A. G. Yodh, T. P. Russell, and E Sackmann. "Self-assembly of colloidal crystals". *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **1998**, *3*(1), 5–11.

[97] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu. "Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(10), 693–713.

[98] J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos. "Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania". *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4486–4499.

[99] O. Vickreva, O. Kalinina, and E. Kumacheva. "Colloid crystal growth under oscillatory shear". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(2), 110–112.

[100] B. Gates, D. Qin, and Y. Xia. "Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas". *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(6), 466–469.

[101] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama. "Two-dimensional crystallization". *Nature*, **1993**, *361*, 26.

[102] P. Jiang, K. S. Bertone, J. F.and Hwang, and V. L. Colvin. "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(8), 2132–2140.

[103] J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, and V. L. Colvin. "Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals". *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*(2), 300–303.

[104] F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg, and P. Paul Leiderer. "From mesoscopic to nanoscopic surface structures: Lithography with colloid monolayers". *Adv. Mater.*, **1998**, *10*(6), 495–497.

[105] H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir. "Natural lithography". *Appl. Phys. Lett.*, **1982**, *41*(4), 377–379.

[106] H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir. "Applications of surface textures produced with natural lithography". *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1983**, pages 1109–1112.

[107] M. Feng and R. J. Puddephatt. "Chemical vapor deposition of macroporous platinum and palladium-platinum alloy films by using polystyrene spheres as templates". *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(14), 2696–2698.

[108] P. V. Braun and P. Wiltzius. "Electrochemical fabrication of 3d microperiodic porous materials". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(7), 482–485.

[109] L. Xu, J. B. Wiley, W. L. Zhou, C. Frommen, L. Malkinski, J. Q. Wang, R. H. Baughman, and A. A. Zakhidov. "Electrodeposited nickel and gold nanoscale metal meshes with potentially interesting photonic properties". *Chem. Commun.*, **2000**, *12*, 997–998.

[110] J. E. G. J. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, and W. L. Vos. "Electrochemical assembly of ordered macropores in gold". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(12), 888–890.

[111] H. Cong and W. Cao. "Macroporous au materials prepared from colloidal crystals as templates". *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *278*(2), 423–427.

[112] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, and M. A. Ghanem. "Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates". *Chem. Commun.*, **2000**, *17*, 1671–1672.

[113] Q. Luo, Z. Liu, L. Li, J. Xie, S.and Kong, and D. Zhao. "Creating highly ordered metal, alloy, and semiconductor macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(4), 286–289.

[114] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, and C. S. Ghanem, M. A.and Toh. "Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates". *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*(3), 849–853.

[115] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, and S. Yanagida. "Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids". *Chem. Commun.*, **2000**, *17*, 1613–1614.

[116] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, and A. Stein. "General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion". *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(4), 1134–1141.

[117] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, and E. W. Kaler. "Materials: A class of porous metallic nanostructures". *Nature*, **1999**, *401*, 548.

[118] P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, and E. W. Kaler. "Structured metallic films for optical and spectroscopic applications via colloidal crystal templating". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(6), 396–400.

[119] D. Wang, V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, and F. Caruso. "Gold-silica inverse opals by colloidal crystal templating". *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(12), 908–912.

[120] Y.A. Vlasov, N. Yao, and D. J. Norris. "Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots". *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(2), 165–169.

[121] J. R. Brown. "The lost foam casting process.". *Metals and Materials*, **1992**, *8*(10), 550–555.

[122] S. S. Kistler. "Coherent expanded aerogels and jellies". *Nature*, **1931**, *127*, 741.

[123] S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini, and G. E. E. Gardes. "Inorganic oxide aerogels". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1976**, *5*, 245–273.

[124] N. Hüsing and U. Schubert. "Aerogels - airy materials: chemistry, structure, and properties". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*(1-2), 22–45.

[125] B. I. Lee and K. T. Chou. "Low-density monolithic silica gels prepared under ambient conditions". *Mater. Lett.*, **1992**, *14*(2-3), 112–114.

[126] S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd, and S. M. Rao. "Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage". *Nature*, **1995**, *374*, 439–443.

[127] S. S. Prakash, C. J. Brinker, and A. J. Hurd. "Silica aerogel films at ambient pressure". *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, *190*(3), 264–275.

[128] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, and S. L. Suib. "A review of zeolite-like porous materials". *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *37*(5-6), 243–252.

[129] A. A. G. Tomlinson. "Characterization of pillared layered structures". *J. Porous Mater.*, **1998**, *5*(3-4), 259–274.

[130] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism". *Nature*, **1992**, *359*, 710–712.

[131] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *114*(27), 10834–10843.

[132] U. Ciesla and F. Schuth. "Ordered mesoporous materials". *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *27*(2-3), 131–149.

[133] W. Zhang, M. Fröba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, and T. J. Pinnavaia. "Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S^+I^-, $S^+X^-I^+$) and neutral (S°I°) assembly pathways: A comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations". *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9164–9171.

[134] N. Ulagappan and C. N. R. Rao. "Synthesis and characterization of the mesoporous chromium silicates, Cr-MCM-41". *Chem. Commun.*, **1996**, *9*, 1047–1048.

[135] B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, and A. Stein. "Synthesis of ordered aluminophosphate and galloaluminophosphate mesoporous materials with anion-exchange properties utilizing polyoxometalate cluster/surfactant salts as precursors". *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6796–6803.

[136] B. J. Aronson, C. F. Blanford, and A. Stein. "Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates: Synthesis and structural characterization". *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2842–2851.

[137] M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein. "Synthesis and characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41: Probing the internal pore structure by a bromination reaction". *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4090–4091.

[138] V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, and R. Withers. "Synthesis and characterization of mesostructured vanadium oxide". *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 2220–2223.

[139] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky. "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays". *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176–1191.

[140] N. Ulagappan, B. V. N. Neeraj, and C. N. R. Rao. "Preparation of lamellar and hexagonal forms of mesoporous silica and zirconia by the neutral amine route: lamellar-hexagonal transformation in the solid state". *Chem. Commun.*, **1996**, *19*, 2243 –2244.

[141] N. Ulagappan and C. N. R. Rao. "Evidence of supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica". *Chem. Commun.*, **1996**, *24*, 2759–2760.

[142] N. Ulagappan and C. N. R. Rao. "Mesoporous phases based on SnO_2 and TiO_2". *Chem. Commun.*, **1996**, *14*, 1685–1686.

[143] S. Ayyappan, N. Ulagappan, and C. N. R. Rao. "Mesostructured lamellar chromium oxide". *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*(10), 1737–1738.

[144] D. M. Antonelli and J. Y. Ying. "Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves". *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 874–881.

[145] D. M. Antonelli, A. Nakahira, and J.Y. Ying. "Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves". *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3126–3136.

[146] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky. "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures". *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024–6036.

[147] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G.M. Whitesides, and G.D. Stucky. "Hierarchically ordered oxides". *Science*, **1998**, *282*(5397), 2244–2247.

[148] S. Kaskel, D. Farrusseng, and K. Schlichte. "Synthesis of mesoporous silicon imido nitride with high surface area and narrow pore size distribution". *Chem. Commun.*, **2000**, *24*, 2481–2482.

[149] S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia. "Mesoporous alumina molecular sieves". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*(10), 1102–1105.

[150] G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, and J. H. Wang. "Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases". *Science*, **1997**, *278*, 838–840.

[151] G. S. Attard, C. G. Goltner, J. M. Corker, S. Henke, and R. H. Templer. "Liquid-crystal templates for nanostructured metals". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*(12), 1315–1317.

[152] R. Backov. "Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures". *Soft Matter*, **2006**, *2*(6), 452–464.

[153] F. Carn, H. Saadaoui, P. Masse, S. Ravaine, B. Julian-Lopez, C. Sanchez, H. Deleuze, D.R. Talham, and R. Backov. "Three-dimensional opal-like silica foams". *Langmuir*, **2006**, *22*(12), 5469–5475.

[154] H. C. Foley. "Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications". *Microporous Mater.*, **1995**, *4*(6), 407–433.

[155] Z. Lei, Y. Zhang, H. Wang, Y. Ke, J. Li, F. Li, and J. Xing. "Fabrication of well-ordered macroporous active carbon with a microporous framework". *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1975–1977.

[156] N. Ozaki, J.; Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, and T. Iizuka. "Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend". *Carbon*, **1997**, *35*(7), 1031–1033.

[157] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun. "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation". *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*(37), 7743–7746.

[158] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, and F. Beguin. "Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure". *Mater. sci. eng., B, Solid-state mater. adv. technol.*, **2004**, *108*(1-2), 148–155.

[159] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki. "Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure". *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*(43), 10712–10713.

[160] J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, and J. Patarin. "New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes". *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*, 139–146.

[161] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, and K. B. Kim. "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors". *Chem. Commun.*, **1999**, *21*, 2177–2178.

[162] K. Nakanishi. "Pore structure control of silica gels based on phase separation". *J. Porous Mater.*, **1997**, *4*(2), 67–112.

[163] H. Zhang and A. I. Cooper. "Synthesis of Monodisperse Emulsion-Templated Polymer Beads by Oil-in-Water-in-Oil (O/W/O) Sedimentation Polymerization". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4017–4020.

[164] H. Zhang, G. C. Hardy, M. J. Rosseinsky, and A. I. Cooper. "Uniform emulsion-templated silica beads with high pore volume and hierarchical porosity". *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(1), 78–81.

[165] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, and H. P. Hentze. "Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer latices". *Adv. Mater.*, **1998**, *10*(2), 154–159.

[166] B. Zhang, S. A. Davis, and S. Mann. "Starch gel templating of spongelike macroporous silicalite monoliths and mesoporous films". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(3), 1369–1375.

[167] K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, and S. Mann. "Hierarchical assembly of zeolite nanoparticles into ordered macroporous monoliths using core–shell building blocks". *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2832–2834.

[168] F. Carn, A. Derré, W. Neri, O. Babot, H. Deleuze, and R. Backov. "Shaping zirconium phosphate α-$Zr(HPO_4)_2.H_2O$: from exfoliation to first α-ZrP 3D open-cell macrocellular foams". *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1346–1350.

[169] S. A. Solin. "Novel properties of intercalated layered solids: from graphite to sheet silicates". *J. Mol. Catal.*, **1984**, *27*(1-2), 293–303.

[170] H. F. W. Taylor. "Crystal structures of some double hydroxide minerals". *Mineral. Mag.*, **1973**, *39*(304), 377–89.

[171] G. Brown and M. C Van Oosterwyck-Gastuche. "Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds". *Clay Minerals*, **1967**, *7*(2), 193–201.

[172] M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, and M. M. Mortland. "Mixed magnesium-aluminum hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialyzed systems". *Clay Minerals*, **1967**, *7*(2), 177–92.

[173] R. Allmann. "Double layer structures with brucite-like ions $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}$". *Chimia*, **1970**, *24*(3), 99–108.

[174] R. Allmann. "Nachtrag zu den strukturen des pyroaurits und sjögrenits". *N. Jb. Miner. Mh.*, **1969**, *12*, 552–558.

[175] L. S. Ramsdell. "Studies in silicon carbide". *Am. Mineral.*, **1947**, *32*, 64–82.

[176] A. Ennadi. *Étude structurale par diffraction des rayons X d'Hydroxydes Doubles Lamellaires. Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1993**.

[177] M. Khaldi. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1995**.

[178] K. R. Poeppelmeier, C. K. Chiang, and D. O. Kipp. "Synthesis of High-Surface-Area α-$LiAlO_2$". *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*(25), 4523.

[179] K. R. Poeppelmeier and S.-J. Hwu. "Synthesis of lithium dialuminate by salt imbibition". *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*(20), 3297–3302.

[180] X. Shu, W. Zhang, J. He, F. Gao, and Y. Zhu. "Formation of Ni–Ti–layered double hydroxides using homogeneous precipitation method". *Solid State Sciences*, **2006**, *8*, 634–639.

[181] O. Saber. "Preparation and characterization of a new layered double hydroxide, Co−Zr−Si". *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *297*, 182–189.

[182] D. Tichit, N. Das, B. Coq, and R. Durand. "Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(4), 1530–1538.

[183] H. Roussel. *Thèse de Doctorat*, Université de Grenoble.

[184] L. Ingram and H. F. W. Taylor. "The crystal structures of sjögrenites and pyroaurite". *Mineral. Mag.*, **1967**, *36*(280), 465–479.

[185] R. Allmann. "Crystal structure of pyroaurite". *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. & Cryst. Chem.*, **1968**, *24*, 972–977.

[186] A. DeRoy. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1990**.

[187] A. DeRoy, J.-P. Besse, and P. Bondot. "Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$ (X=anion) by XANES, EXAFS and X-ray diffraction". *Mater. Res. Bull.*, **1985**, *20*(9), 1091–1098.

[188] J. Dupuis, J. P. Battut, Z. Fawal, H. Hajjimohamad, A. De Roy, and J.-P. Besse. "Nuclear magnetic resonance analysis of protons in the hydrotalcite type compound zinc aluminum hydroxide chloride hydrate $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot nH_2O$". *Solid State Ionics*, **1990**, *42*(3-4), 251–255.

[189] W.T. Reichle. "Anionic clay minerals". *CHEMTECH*, **1986**, *16*, 58–63.

[190] W. T. Reichle. "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)". *Solid State Ionics*, **1986**, *22*(1), 135–141.

[191] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, and Y.-J. Park, J.-S.and Jeong. "Cellular uptake behavior of [γ-^{32}P] labeled ATP-LDH nanohybrids". *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*(6), 1671–1674.

[192] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita. "Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation". *J. Solid State Chem.*, **2001**, *162*(1), 52–62.

[193] T. Kijima and Y. Matsui. "A new type of host compound consisting of α-zirconium phosphate and an aminated cyclodextrin". *Nature*, **1986**, *322*, 533–534.

[194] L. Mohanambe and S. Vasudevan. "Inclusion of Ferrocene in a Cyclodextrin-Functionalized Layered Metal Hydroxide: A New Organometallic-Organic-LDH Nanohybrid". *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(7), 2128–2130.

[195] L. Desigaux, M. Ben Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Leone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, and B. Pitard. "Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids". *Nano Lett.*, **2006**, *6*(2), 199–204.

[196] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, J.-S. Park, Y.-J. Jeong, and J. Portier. "Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide". *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(6), 1399–1400.

[197] L. Simon, M. François, P. Refait, G. Renaudin, M. Lelaurain, and J.-M. R. Génin. "Structure of the fe(ii-iii) layered double hydroxysulphate green rust two from rietveld analysis". *Solid State Sciences*, **2003**, *5*(2), 327–334.

[198] M. Khaldi, A. De Roy, M. Chaouch, and J.-P. Besse. "New Varieties of Zinc-Chromium-Sulfate Lamellar Double Hydroxides". *J. Solid State Chem.*, **1997**, *130*(1), 66–73.

[199] V. Prévot, C. Forano, and J.-P. Besse. "Hybrid derivatives of layered double hydroxides". *Appl. Clay Sci.*, **2001**, *18*, 3–15.

[200] V. Rives. *Layered double hydroxides : present and future.* Nova Science Publishers, New York, 2001.

[201] A. DeRoy, C. Forano, and J.-P. Besse. "Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modifications". *Layered Double Hydroxides.* Rives, V. Ed*, Nova Science Publishers, Inc*, **2001**, pages 1–37.

[202] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, and X. Duan. "Preparation of layered double hydroxides". *Structure and Bonding.* Duan, X. and Evans, D. G. Eds*, Springer*, **2006**, *119*, 89–119.

[203] G. R. Williams and D. O'Hare. "Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry". *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*(30), 3065–3074.

[204] W. Feitknecht. "The formation of double hydroxides between bivalent and trivalent metals". *Helv. Chim. Acta*, **1942**, *25*, 555–569.

[205] W. Feitknecht, G. Fischer, and G. Helu. "Basic salts. x. chemistry and morphology of the basic salts of the bivalent metals. 3. basic cobalt chloride". *Helv. Chim. Acta*, **1935**, *18*, 555–569.

[206] G. W. Brindley and S. Kikkawa. "A crystal-chemical study of magnesium, aluminum and nickel, aluminum hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates". *Am. Mineral.*, **1979**, *64*(7-8), 836–843.

[207] R. M. Taylor. "The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis". *Clay Minerals*, **1984**, *19*(4), 591–603.

[208] S. Miyata. "The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physical-chemical properties". *Clays Clay Miner.*, **1975**, *31*(23), 369.

[209] F. Malherbe. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1997**.

[210] F. Thévenot. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1994**.

[211] J.W. Boclair and P.S. Braterman. "Layered double hydroxide stability. 1. relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(2), 298–302.

[212] J.W. Boclair, P.S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, and F. Yarberry. "Layered double hydroxide stability. 2. formation of $Cr^{(III)}$-containing layered double hydroxides directly from solution". *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(2), 303–307.

[213] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan. "Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps". *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4286–4291.

[214] H. Cai, A. C. Hillier, K. R. Franklin, C. C. Nunn, and M. D. Ward. "Nanoscale imaging of molecular adsorption". *Science*, **1994**, *266*, 1551–1555.

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

[216] J.-M. Oh, S. H. Hwang, and J. H. Choy. "The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles". *Solid State Ionics*, **2002**, *151*, 285–291.

[217] M. Adachi-Pagano, C. Forano, and J.-P. Besse. "Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology". *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*(8), 1988–1993.

[218] M. Ogawa and H. Kaiho. "Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles". *Langmuir*, **2002**, *18*(11), 4240–4242.

[219] M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, Swarna V., and B. Sridhar. "Hydrothermal synthesis of Mg−Al hydrotalcites by urea hydrolysis". *Mater. Res. Bull.*, **2005**, *40*, 347–359.

[220] M. Kayano and M. Ogawa. "Preparation of large platy particles of Co−Al layered double hydroxides". *Clays Clay Miner.*, **2006**, *54*(3), 382–389.

[221] W. M. H. R. Shaw and John J. Bordeaux. "The decomposition of urea in aqueous media". *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 4729–4733.

[222] S. Vial. *Immobilisation d'enzyme dans des HDLs. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques. Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **2005**.

[223] S. Vial, V. Prevot, and C. Forano. "Novel route for layered double hydroxides preparation by enzymatic decomposition of urea". *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, *67*, 1048–1053.

[224] S. Vial, J. Ghanbaja, and C. Forano. "Precipitation of Zn_2Al LDH by urease enzyme". *Chem. Commun.*, **2006**, *3*, 290–292.

[225] S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, and N. Jaffrezic. "Nanohybrid-layered double hydroxides/urease materials: Synthesis and application to urea biosensors". *Mater. Sci. Eng., C*, **2006**, *26*, 387–393.

[226] V. Prevot, C. Forano, and J.-P. Besse. "Hydrolysis in polyol: New route for hybrid-layered double hydroxides preparation". *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(26), 6695–6701.

[227] H.P. Boehm, J. Steinle, and C. Vieweger. "$[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2\,H_2O$, new layered compounds with anion exchange and swelling power". *Angewandte Chemie*, **1977**, *89*(4), 259–260.

[228] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, and F.J. Urbano. "Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the

Sol–Gel Method". *J. Solid State Chem.*, **2002**, *168*(1), 156–161.

[229] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, and A. Tsunashima. "Decarbonation behavior of Mg−Al−CO_3 hydrotalcite-like compounds during heat treatment". *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*(4), 427–432.

[230] L. Bigey. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1998**.

[231] E. D. Dimotakis and T. J. Pinnavaia. "New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives". *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*(13), 2393–2394.

[232] K. Chibwe and W. Jones. "Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors". *Chem. Mater.*, **1989**, *1*, 489–490.

[233] M. Jose dos Reis, F. Silverio, J. Tronto, and J. B. Valim. "Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg−Al−CO_3 layered double hydroxides". *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*(2-3), 487–492.

[234] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. de A. Gomes, and J. B. Valim. "Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. effect of temperature, pH and ionic strength". *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *154*(3), 399–410.

[235] M. Adachi-Pagano, C. Forano, and J.-P Besse. "Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants". *Chem. Commun.*, **2000**, *1*, 91–92.

[236] B.R. Venugopal, C. Shivakumara, and M. Rajamathi. "Effect of various factors influencing the delamination behavior of surfactant intercalated layered double hydroxides". *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *294*, 234–239.

[237] T. Hibino and W. Jones. "New approach to the delamination of layered double hydroxides". *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*(5), 1321–1323.

[238] T. Hibino. "Delamination of layered double hydroxides containing amino acids". *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(25), 5482–5488.

[239] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki. "Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies". *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(14), 4872–4880.

[240] F. Malherbe, C. Forano, and J.-P. Besse. "Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds". *Microporous Materials*, **1997**, *10*(1-3), 67–84.

[241] F. Li and X. Duan. "Applications of layered double hydroxides". *Structure and Bonding.* Duan, X. and Evans, D. G. Eds*, Springer*, **2006**, *119*, 193–223.

[242] A. Vaccari. "Clays and catalysis: a promising future". *Appl. Clay Sci.*, **1999**, *14*(4), 161–198.

[243] J. Pasel, P. Kazner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, and H. Dziembaj, R.and Papp. "Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3". *Appl Catal B*, **1998**, *18*, 199–213.

[244] J. M. Lòpez Nieto, A. Dejoz, and M. I. Vazquez. "Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite". *Applied Catalysis A*, **1995**, *132*, 41–59.

[245] I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, and J. Sueiras. "Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *272*(1), 175–185.

[246] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, and O. Rosati. "Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis - I. Knoevenagel condensation promoted by $[Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](CO_3)_{0.135}$". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *195*(1), 245–252.

[247] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, and S. Kannan. "Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites". *J. Catal.*, **2003**, *220*(1), 161–171.

[248] F. Leroux and J.-P. Besse. "Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites". *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(10), 3507–3515.

[249] F. Leroux and J.-P. Besse. "Layered double hydroxide/polymer nanocomposites". *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Elsevier Academic Press* , **2004**, pages 459–495.

[250] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, and Zammarano M. "Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer". *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**, *74*(3), 457–464.

[251] A. DeRoy and J.-P. Besse. "Conductivite ionique de composes de type hydrotalcite". *Solid State Ionics*, **1989**, *35*(1-2), 35–43.

[252] A. DeRoy and J.-P. Besse. "Evolution of protonic conduction in some synthetic anionic clays". *Solid State Ionics*, **1991**, *46*, 95–101.

[253] M. Lal and A. T. Howe. "Studies of zinc-chromium hydroxy salts. I. thermal decomposition of $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$, where $X^-=F^-$, Cl^-, Br^-, I^-, $_{1/2}CO_3^{2-}$, and NO_3^-". *J. Solid State Chem.*, **1981**, *39*(3), 368–376.

[254] S. Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagu, B. Vendemiati, and

M. C. Carotta. "Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt−Zn−Al layered double hydroxides". *Sens. Actuators, B: Chemical*, **2006**, *118*(1-2), 215–220.

[255] K. Itaya, H. C. Chang, and I. Uchida. "Anion-exchanged hydrotalcite-like-clay-modified electrodes". *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*(4), 624–626.

[256] S. Therias and C. Mousty. "Electrodes modified with synthetic anionic clays". *Appl. Clay Sci.*, **1995**, *10*, 147–162.

[257] F. Li, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan. "Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 (M = Mg, Co, and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors". *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(8), 1597–1602.

[258] C. Forano. "Environmental remediation involving layered double hydroxides". *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Elsevier Academic Press* , **2004**, pages 425–458.

[259] S. Miyata. "Industrial use of hydrotalcite-like compounds". *Kagaku Gijutsushi MOL*, **1977**, *15*(10), 32–37.

[260] A. C Playle, S. R Gunning, and A. F. Llewellyn. "In vitro antacid and antipepsin activity of hydrotalcite". *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, **1974**, *49*(9-10), 298–302.

[261] G. Ambrogi, V. andFardella, G. Grandolini, and L. Perioli. "Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents – I. Intercalation and in vitro release of Ibuprofen". *Int. J. Pharm.*, **2001**, *220*, 23–32.

[262] A. M. El-Toni, S. Yin, and T. Sato. "Direct coating for layered double hydroxide/4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid nanocomposite with silica by seeded polymerization technique". *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*(9), 3197–3201.

[263] Q. Z. Jiao, Y. Zhao, H. Xie, D. G. Evans, and X. Duan. "Intercalation and selective IR adsorption of hydrotalcite". *Chin. J. Appl. Chem.*, **2002**, *19*, 1011.

[264] S. Y. Kwak, W. M. Kriven, M. A. Wallig, and J. H. Choy. "Inorganic delivery vector for intravenous injection". *Biomaterials*, **2004**, *25*(28), 5995–6001.

[265] J. H Choy, S. Y. Kwak, Y. J. Jeong, and J. S. Park. "Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*(22), 4041–4045.

[266] E. Gardner, K. M. Huntoon, and T. J. Pinnavaia. "Direct synthesis of alkoxide-intercalated derivatives of hydrocalcite-like layered double hydroxides: Precursors for the formation of colloidal layered double hydroxide suspensions and transparent thin films". *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(16), 1263–1266.

[267] J. X. He, K. Kobayashi, M. Takahashi, G. Villemure, and A. Yamagishi. "Preparation of hybrid films of an anionic Ru(II) cyanide polypyridyl complex with layered double hydroxides by the Langmuir-Blodgett method and their use as electrode modifiers". *Thin Solid Films*, **2001**, *397*, 255–265.

[268] J.X. He, S. Yamashita, W. Jones, and A. Yamagishi. "Templating Effects of Stearate Monolayer on Formation of Mg-Al-Hydrotalcite". *Langmuir*, **2002**, *18*(5), 1580–1586.

[269] G. Hu and D. O'Hare. "Unique layered double hydroxide morphologies using reverse microemulsion synthesis.". *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(50), 17808–17813.

[270] L. Li, Re. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki. "Hollow nanoshell of layered double hydroxide". *Chem. Commun.*, **2006**, *29*, 3125–3127.

[271] D. Zou, S. Ma, R. Guan, M. Park, L. Sun, J. J. Aklonis, and R. Salovey. "Model filled polymers. V. Synthesis of crosslinked monodisperse polymethacrylate beads". *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, **1992**, *30*(1), 137–144.

[272] K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada. "Preparation of SiO_2 nanoparticles in a non- ionic revers micellar system". *Colloids Surf.*, **1990**, *50*, 321–339.

[273] P. A. Lovell and M. S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.* Wiley, 1997.

[274] K. Tauer and I. Kiihn. "Modeling particle formation in emulsion polymerization: An approach by means of the classical nucleation theory". *Macromol.*, **1995**, *28*, 2236–2239.

[275] J.W. Goodwin, R. H. Ottewill, R. Pelton, G. Vianello, and D. E. Yates. "Control of particle size in the formation of polymer latexes". *Br. Polym. J.*, **1978**, *10*(3), 173–180.

[276] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill. "Preparation and characterization of polymer latices formed in the absence of surface active agents". *Br. Polym. J.*, **1973**, *5*(5), 347–362.

[277] K. Tauer. "Latex Particles. Colloids and Colloid Assemblies". *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2004**, pages 1–51.

[278] J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff. "Preparation of highly sulfonated polystyrene model colloids". *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1989**, *27*(10), 3187–3199.

[279] A. Kotera, K. Furusawa, and Y. Takeda. "Colloid chemical study of polystyrene latices polymerized without any surface-active agents". *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **1970**, *239*, 677–681.

[280] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill. "Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latice. III. Preparation without added surface active agents". *Colloid & Polym. Sci.*, **1974**, *252*(6), 464–471.

[281] G. Tuin, A.C.I.A. Peters, A.J.G. Van Diemen, and H.N. Stein. "Preparation of large monodisperse polystyrene particles by a one step surfactant-free emulsion polymerization". *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, *158*, 508–510.

[282] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, S. Space Shuttle Crew, W. B. Russel, and P. M. Chaikin. "Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity". *Nature*, **June 1997**, *387*, 883–885.

[283] L. V. Woodcock. "Entropy difference between the face-centered cubic and hexagonal close-packed crystal structures". *Nature*, **1997**, *385*(236), 141–143.

[284] Z. Cheng, W. B. Russel, and P. M. Chaikin. "Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals". *Nature*, **1999**, *401*, 893–895.

[285] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vazquez. "Evidence of fcc crystallization of SiO_2 nanospheres". *Langmuir*, **1997**, *13*(23), 6009–6011.

[286] G. Gundiah and C. N. R. Rao. "Macroporous oxide materials with three-dimensionally interconnected pores". *Solid State Sciences*, **2000**, *2*(8), 877–882.

[287] H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, and A. Stein. "Influence of processing conditions on structures of 3d ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating". *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(11), 4314–4321.

[288] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, and Y. Xia. "Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads". *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(3), 206–209.

[289] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, and M. A. Ulibarri. "Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study". *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2499–2503.

[290] M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, and P. V. Kamath. "Reversible thermal behavior of the layered double hydroxide of Mg with Al: mechanistic studies". *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2754–2757.

[291] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, and A. Shimada, M.And Tsunashima. "Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties". *React. solids*, **1988**, *5*(2-3), 219–228.

[292] T. S. Stanimirova, G. Kirov, and E. Dinolova. "Mechanism of hydrotalcite regeneration". *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, *20*(5), 453–455.

[293] T. Stanimirova and G. Kirov. "Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides". *Appl. Clay Sci.*, **2003**, *22*, 295–301.

[294] Z. P. Xu and G. Q. Lu. "Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al_2O_3: LDH Formation Mechanism". *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(5), 1055–1062.

[295] T. Hibino and A. Tsunashima. "Characterization of Repeatedly Reconstructed Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds: Gradual Segregation of Aluminum from the Structure". *Chem. Mater.*, **1998**, *10*(12), 4055–4061.

[296] C. F. Blanford, C . B . Carter, and A. Stein. "A method for determining void arrangements in inverse opals". *Journal of Microscopy*, **2004**, *216*, 263–287.

[297] F. Rey, V. Fornés, and J. M. Rojo. "Thermal decomposition of hydrotalcites: an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study". *J. Chem. Soc.*, **1992**, *88*(15), 2233–2238.

[298] R. D. Shannon. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". *Acta Cryst.*, **1976**, *A32*, 751–767.

[299] J. Rodriguez-Carvajal. "FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". In *Abstract of the Satelitte Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress International Union of Crystallogrphy Toulouse, France, p127*, 1990.

[300] J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof computer program : http//www-llb.cea.fr/".

[301] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly. "Anion-exchange reactions of layered double hydroxides". *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*(26), 5201–5207.

[302] R.S. Maxwell, R.K. Kukkadapu, J.E. Amonette, and H. Cho. "^{2}H Solid-State NMR Investigation of Terephthalate Dynamics and Orientation in Mixed-Anion Hydrotalcite-Like Compounds". *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*(25), 5197–5203.

[303] T. Sato and A. Okawaki. "Intercalation of benzene-carboxylate ions into the interlayer of hydrotalcite". *Solid State Ionics*, **1991**, *45*(1-2), 43–48.

[304] E. Kanezaki, K. Kinugawa, and Y. Ishikawa. "Conformation of intercalated aromatic molecular anions between layers of Mg/Al- and Zn/Al-hydrotalcites". *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *226*(3-4), 325–330.

[305] K. Chibwe and W. Jones. "Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides". *Chem. Commun.*, **1989**, *14*, 926–927.

[306] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, P. Maillard, and M. Momenteau. "Synthesis of Hybrid Organo-Mineral Materials: Anionic Tetraphenylporphyrins in Layered Double Hydroxides". *Chem. Mater.*, **1996**, *8*(8), 1962–1968.

[307] F. Leroux, J. Gachon, and J.-P. Besse. "Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide". *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*(1), 245–250.

[308] M. Darder, M. Lopez-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, and E. Ruiz-Hitzky. "Bio-nanocomposites based on layered double hydroxides". *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(8), 1969–1977.

[309] V. Rives. "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products". *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, *75*(1-3), 19–25.

[310] K. El Malki. *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1991**.

[311] M. Intissar, J.-C. Jumas, J.-P. Besse, and F. Leroux. "Reinvestigation of the Layered Double Hydroxide Containing Tetravalent Cations: Unambiguous Response Provided by XAS and Mössbauer Spectroscopies". *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(24), 4625–4632.

[312] N. Alberding and E. D. Crozier. "Multiple scattering and disorder in extended x-ray-absorption fine-structure analysis". *Phys. Rev. B*, **1983**, *27*(6), 3374–3382.

[313] M. Intissar, F. Malherbe, V. Prevot, and F. Leroux. "Evidences of segregated SnO_2 type nanoparticles coating layered double hydroxide at moderate temperature". *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *299*(2), 747–753.

[314] R. Segni, N. Allali, L. Vieille, C. Taviot-Guého, and F. Leroux. "Hydrocalumite-type materials: 2. Local order into Ca2Fe(OH)6(CrO4)0.5 . n H2O in temperature studied by X-ray absorption and Mössbauer spectroscopies". *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, *67*, 1043–1047.

[315] C. Taviot-Gueho, F. Leroux, and J.-P. Payen, C.And Besse. "Cationic ordering and second-staging structures in copper-chromium and zinc-chromium layered double hydroxides". *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *28*(1-4), 111–120.

[316] J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P . Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, and C. S. Swamy. "Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N_2O in simulated process streams". *Applied Catalysis B: Environmental*, **1996**, *7*(3-4), 397–406.

[317] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari. "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications". *Catal. Today*, **1991**, *11*(2), 173–301.

[318] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technol.*, **2001**, *77*, 247–255.

[319] L. P. Cardoso and J. B. Valim. "Study of acids herbicides removal by calcined $Mg-Al-CO_3-LDH$". *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, *67*(5-6), 987–993.

[320] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G.G. Aloisi, F. Elisei, and L. Latterini. "Surface Uptake and Intercalation of Fluorescein Anions into Zn-Al-Hydrotalcite. Photophysical Characterization of Materials Obtained". *Langmuir*, **2000**, *16*(26), 10351–10358.

[321] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, and F. Elisei. "Anion Exchange of Methyl Orange into Zn-Al Synthetic Hydrotalcite and Photophysical Characterization of the Intercalates Obtained". *Langmuir*, **1999**, *15*(13), 4454 –4460.

[322] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, and D. Georgantas. "Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption". *Water Res.*, **2003**, *37*, 3023–3033.

[323] J. Orthman, H.Y. Zhu, and G. Q. Lu. "Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions". *Sep. Purif. Technol.*, **2003**, *31*, 53–59.

[324] J. F. Porter, G. McKay, and K. H. Choy. "The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory". *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*(24), 5863–5885.

[325] S. Miyata. "Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition". *Clays Clay Miner.*, **1980**, *28*, 50.

[326] M.-X Zhu, Y.-P. Li, M. Xie, and H.-Z. Xin. "Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study". *J. Hazard. Mater.*, **2005**, *120*(1-3), 163–171.

[327] P. A. Matson, W. J. Parton, A. G. Power, and M. J. Swift. "Agricultural Intensification and Ecosystem Properties". *Science*, **1997**, *277*(5325), 504–509.

[328] R. D. Gall, C. L. Hill, and J. E. Walker. "Carbon Powder and Fiber-Supported Polyoxometalate Catalytic Materials. Preparation, Characterization, and Catalytic Oxidation of Dialkyl Sulfides as Mustard (HD) Analogs.". *Chem. Mater.*, **1996**, *8*(10), 2523–2527.

[329] Y. Guo, Y. Wang, C. Hu, Y. Wang, E. Wang, Y. Zhou, and S. Feng. "Microporous Polyoxometalates POMs/SiO_2: Synthesis and Photocatalytic Degradation of Aqueous Organocholorine Pesticides". *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(11), 3501–3508.

[330] Y. Guo, D Li, C. Hu, Y. Wang, E. Wang, Y. Zhou, and S. Feng. "Photocatalytic degradation of aqueous organocholorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion, $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}(W_7O_{24})_4H_2O$". *Appl. Catal., B: Environmental*, **2001**, *30*, 337–349.

[331] C. Tanielian. "Decatungstate photocatalysis". *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1165–1181.

[332] A. Corma. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis". *Chem Rev.*, **1997**, *97*, 2373–2420.

[333] V. Rives and M. A. Ulibarri. "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates". *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *181*, 61–120.

[334] T. Kameda, M. Saito, and Y. Umetsu. "Preparation of a composite material for the uptake of bisphenol

A from aqueous solutions, the dodecylsulfate ion-intercalated MgAl layer-structured double hydroxide particles". *J. Alloys Compd.*, **2005**, *402*(1-2), 46–52.

[335] P. Mazellier and M. Bolte. "Iron promoted degradation of 2,6-dimethylphenol in aqueous solution". *Chemosphere*, **1997**, *35*(10), 2181–2192.

[336] X. S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, and Z. Zhou. "Templating methods for preparation of porous structures". *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*(7), 637–648.

[337] Z.-Y. Yuan and B.-L. Su. "Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials". *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*(7), 663–677.

[338] S. Han, M. Kim, and T. Hyeon. "Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template". *Carbon*, **2003**, *41*(8), 1525–1532.

[339] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, and S.-H. Joo. "Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using mcm-48 silicas as templates". *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*(33), 7960–7968.

[340] A. Taguchi, J.-H. Smatt, and M. Linden. "Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity". *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(14), 1209–1211.

[341] A.-H. Lu, J.-H. Smatt, S. Backlund, and M. Linden. "Easy and flexible preparation of nanocasted carbon monoliths exhibiting a multimodal hierarchical porosity". *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *72*(1-3), 59–65.

[342] El M. Moujahid, J.-P. Besse, and F. Leroux. "Synthesis and characterization of a polystyrene sulfonate layered double hydroxide nanocomposite. in-situ polymerization vs. polymer incorporation". *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*(11), 3324–3330.

[343] L. Vieille, El M. Moujahid, C. Taviot-Gueho, J. Cellier, J.-P. Besse, and F. Leroux. "In situ polymerization of interleaved monomers: a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures". *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*(2-3), 385–393.

[344] F. Leroux, El M. Moujahid, C. Roland-Swanson, L. Vieille, C. Taviot-Gueho, J.-P. Besse, E. Raymundo-Pinero, and F. Beguin. "Inorganic-organic hybrid materials from layered double hydroxide structure and their subsequent carbonaceous repliqua". *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2004**, *847*, 195–202.

[345] T. Kyotani, N. Sonobe, and A. Tomita. "Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae". *Nature*, **1988**, *331*, 331–333.

[346] E. Géraud, V. Prévot, J. Ghanbaja, and F. Leroux. "Macroscopically ordered hydrotalcite-type materials using self-assembled colloidal crystal template". *Chem. Mater.*, **2006**, *18*(2), 238–240.

[347] El M. Moujahid, F. Leroux, M. Dubois, and J.-P. Besse. "In situ polymerisation of monomers in layered double hydroxides". *C. R. Chimie*, **2003**, *6*(2), 259–264.

[348] El M. Moujahid, J. Inacio, J.-P. Besse, and F. Leroux. "Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layeed double hydroxides". *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, *57*, 37–46.

[349] G. Geismar, J. Lewandowski, and E. De Boer. "Anion exchange and reactions in magnesium aluminum oxide hydrates with hydrotalcite structure. ii. anion exchange in organic solvents and chemical reactions in interlayers". *Chemiker-Zeitung*, **1991**, *115*(12), 335–339.

[350] L. Vieille, C. Taviot-Gueho, J.-P. Besse, and F. Leroux. "Hydrocalumite and its polymer derivatives. 2. polymer incorporation versus in situ polymerization of styrene-4-sulfonate". *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(23), 4369–4376.

[351] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. "Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603–619.

[352] F. Leroux and M. Dubois. "Origin of the highly enhanced porosity of styryl LDH hybrid-type carbon replicas and study of a subsequent fluorination at low-temperature". *J. Mater. Chem.*, **accepté**.

Résumé

De nombreux travaux portent sur l'obtention de matériaux macroporeux, dont l'intérêt réside dans le fait que leurs propriétés (optiques, électriques, mécaniques, chimiques...) peuvent être modifiées voire exaltées par rapport à celles du matériau massif. L'importante surface interne générée dans la matrice est alors un atout, en particulier dans des domaines tels que la catalyse ou l'adsorption. Les matériaux de ce type, décrits dans la littérature, sont essentiellement des métaux ou des oxydes formant un réseau tridimensionnel. Peu de résultats concernant la structuration de matrices bidimensionnelles ont été relatés, d'où l'intérêt de l'étude réalisée concernant la structuration et la précipitation en milieu confiné de phases Hydroxydes Doubles Lamellaires, ceci dans le but d'obtenir des propriétés de surface originales.

L'élaboration des structures macroporeuses HDL a été envisagée grâce à l'utilisation d'un arrangement ordonné de sphères comme moule : la méthode des « opales inverses ». L'arrangement ordonné de sphères de polystyrène sert d'empreinte sacrificielle à la solidification du matériau, son élimination permet de libérer l'espace et d'aboutir à une structure poreuse.

La synthèse du polystyrène par polymérisation en émulsion sans surfactant a permis de produire des billes monodisperses de diamètre compris entre 200 nm et 1 μm. Pour constituer l'empreinte, la mise en ordre de ces billes a été envisagée par différentes voies, la centrifugation ayant finalement été retenue. Des sels métalliques (chlorures) sont adsorbés à la surface des sphères, et ensuite coprécipités en milieu basique. L'obtention d'un réseau poreux est finalement observée lorsque l'empreinte est éliminée, soit par dissolution dans un solvant organique ou encore par calcination.

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ont ensuite été étudiées. Il a en particulier été observé qu'il est possible d'intercaler des anions variés dans l'espace interlamellaire lors de la reconstruction des phases calcinées, tout en conservant la macroporosité créée au préalable. L'architecture macroporeuse produite est également stable en température, au moins jusqu'à 900 °C,lors de la décomposition des phases sous forme d'oxydes. Une désagrégation partielle des particules est observée suite à des traitements à reflux dans l'eau et l'éthanol et en autoclave à 40 °C ; la structure macroporeuse est détruite après traitement hydrothermal à 120 °C, celui-ci entraînant une amélioration de la cristallinité en augmentant la solubilité de la phase et le transport vers des zones de cristallisation.

Cette méthode, développée dans un premier temps pour la phase Mg_2AlCO_3, a également été étendue à d'autres rapports Mg/Al au sein du feuillet. Il est ainsi possible de faire varier le rapport, tout en conservant la macroporosité. La méthode a également pu être étendue dans une certaine mesure à l'obtention de phases macroporeuses de compositions variées telles que MgAlM (M=Ni, Co, Fe), Ni_2Al, Co_2Al, et Zn_2Cr. L'analyse par absorption des rayons X a été réalisée sur ces phases aux seuils K du Ni, Co, Zn et Cr. Pour les phases NiAl et CoAl, la structure locale au seuil du Ni et du Co est conservée alors que les changements observés sur les modules des transformées de Fourier au seuil K du Cr pour la phase ZnCr nous poussent à envisager un plissement des feuillets provenant d'un déplacement des cations trivalents. Dans cette interprétation, les atomes de Cr se trouvent de fait décalés en dehors du plan médian formé par les atomes de Zn.

Le bénéfice de la macroporosité créée a été évalué pour des applications environnementales et pour la préparation de répliques carbonées à porosité hiérarchisée. De fait, l'augmentation de la surface interne disponible et l'accessibilité au sein de la matrice par rapport aux phases précipitées de manière « classique », améliorent l'adsorption d'un colorant organique (Orange II). Une plus grande accessibilité dans ces matrices a également permis de réaliser la photodégradation du polluant diméthylphénol par des anions décatungstate immobilisés sur la structure HDL macroporeuse, photodégradation qui n'a pas lieu si le procédé est réalisé à partir de phases classiques. Il a finalement été possible de synthétiser des carbones à porosité hiérarchisée à partir de phases macroporeuses intercalées par un monomère, le styrène sulfonate. Les molécules de monomère sont polymérisées *in-situ* (dans l'espace interlamellaire), puis carbonisées à 600 °C sous atmosphère inerte. Le carbone obtenu présente une distribution trimodale de la porosité, puisque sont observés conjointement la macroporosité de la phase HDL initiale, des mésopores liés à la déminéralisation de la matière inorganique, et de la microporosité propre aux réseaux carbonés.

Mots-clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), macroporosité, opales inverses, billes de PS, cristal colloïdal, structuration, adsorption, orange II, décatungstate, photodégradation, répliques carbonées