



**HAL**  
open science

# Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Azzam Faour

► **To cite this version:**

Azzam Faour. Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22292 . tel-00822128

**HAL Id: tel-00822128**

**<https://theses.hal.science/tel-00822128>**

Submitted on 14 May 2013

**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.

N° d'Ordre : D.U. 2292

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
N°: 731

**THESE**

Présentée par

**Azzam FAOUR**  
*(Master 2 Recherche en Chimie)*

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**  
*Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux*

**RELATION ENTRE SYNTHÈSE, MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS  
ELECTROCHIMIQUES D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)**

Soutenue publiquement le « 23 Novembre 2012 », devant la commission d'examen.

<b>Mme C. MOUSTY (D.R.)</b>	Université Blaise Pascal	Président
<b>Mme N. STEUNOU (Pr.)</b>	Université de Versailles	Rapporteur
<b>Mr C. RUBY (Pr.)</b>	Université de Lorraine	Rapporteur
<b>Mr B. DEVOUARD (Pr.)</b>	Université Aix-Marseille	Examineur
<b>Mme V. PREVOT (C.R.)</b>	Université Blaise Pascal	Co-directeur de thèse
<b>Mme C. TAVIOT-GUEHO (Pr.)</b>	Université Blaise Pascal	Directeur de thèse

*À la mémoire de mon Père*

*À la mémoire du Dr. Khaled FOUANI*

*À ma Mère*

*À ma Sœur Jumelle et mon Frère*

*En témoignage d'affection et de reconnaissance*

*À Dima*

*« La réussite ne se trouve pas dans la meilleure des places, la plus haute ou la plus payante, mais dans le maximum qu'on peut tirer de soi-même »*

*Réjean Tremblay*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Matériaux Inorganique (MI) à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF) de l'Université Blaise Pascal, dirigée par Monsieur Fabrice Leroux. Je lui adresse ma reconnaissance de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Christine Taviot-Gueho, Professeur à l'Université Blaise Pascal, et Madame Vanessa Prevot, chargé de recherche au laboratoire pour leur disponibilité et pour m'avoir encadré tout au long de ces années. Leur soutien, leurs orientations et leurs conseils avisés, m'ont permis de dépasser toutes les difficultés que j'ai affrontées pour mener à bien ce travail. Pour tout cela, MERCI

Je tiens également à remercier Madame Christine Mousty, directeur de recherche au laboratoire et actuellement chef de la thématique HDL d'avoir présidé mon jury de thèse et de m'avoir encadré pour la partie électrochimie. Ses remarques éclairées ainsi que sa pédagogie dans les explications m'ont aidé à m'intégrer dans cette partie de mon travail et acquérir beaucoup de connaissances sur cet axe scientifique important.

Je remercie également Madame Nathalie Steunou, professeur à l'Université de Versailles et Monsieur Christian Ruby, professeur à l'Université de Lorraine, pour avoir accepté de rapporter et de juger ce travail ainsi que Monsieur Bertrand Devouard, professeur à l'Université d'Aix-Marseille, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail, l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et les discussions menées au cours de ma soutenance. Trouvez ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes de la thématique « fluor et matériaux fluorés ». Je pense tout particulièrement à Madame Katia Guérin, Monsieur Marc Dubois et Monsieur André Hamwi, professeurs à l'UBP, pour souligner leurs qualités humaines, leur gentillesse, leur humilité et leur soutien supplémentaire. La fin de la thèse n'aurait pas pu voir le jour sans leur aide précieuse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Eric Elkaïm, responsable de la ligne CRISTAL du synchrotron soleil pour son aide à l'enregistrement des données de diffraction des rayons X, pour sa patience et ses explications constructives.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire (collègues et permanents) qui m'ont toujours soutenu et aidé pendant toutes ces années et notamment Monsieur Rachid Mahiou, l'ancien directeur du laboratoire.

Je remercie fortement les techniciens du laboratoire pour leur aide précieuse et efficace : Elodie Petit, Rodolphe Thirouard et particulièrement Nathalie Caperaa et Joël Cellier pour leurs suggestions constructives et qui m'ont permis de bénéficier de leur expérience tout au long de mon doctorat.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toute l'équipe d'enseignement (enseignants et assistants) qui m'a accompagnée tout au long de mon monitorat. Sa confiance qui m'a été offerte durant cette activité a été un facteur de motivation important, qui m'a permis de m'investir réellement dans chaque matière que j'ai enseignée. Merci pour les conseils précieux, d'avoir été à mon écoute ainsi que pour les bons et efficaces moments que j'ai partagés avec l'équipe et surtout avec Anne-Marie Fernandes, Jacques Lavedrine et Jean-Philippe Désiront. Je remercie vivement Monsieur Eric Tomasella, mon tuteur pédagogique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes amies, Je ne vous nommerai pas (peur d'oublier certains d'entre vous). Il est difficile de trouver des qualificatifs assez forts pour souligner leur soutien, leur présence toujours à côté de moi et leurs encouragements. J'ai pu compter sur votre présence pour dépasser beaucoup des moments difficiles et délicats. Je n'oublie pas Ahlem Boussenna et Elodie Disa pour leur confiance en moi et leur foi en mes capacités à réussir. Je suis enchanté de vous compter ma deuxième famille rencontrée à Clermont-Ferrand. Merci de tout mon cœur.

Il me faudrait remplir bien des pages de « merci » pour dire à une personne fidèle qui m'a accompagné par son soutien quotidien depuis notre connaissance à l'Université Libanaise. Merci Mohamad Sabbah pour cette amitié sincère.

Enfin, je souhaite remercier ma famille (mon père, ma mère, mon frère et ma jumelle). C'est grâce à vous que j'ai pu surmonter tous les problèmes auxquels j'ai pu faire face. Il m'est impossible de trouver des mots pour dire à quel point je suis fier d'eux, et à quel point je les aime. Pour conclure, je souhaite remercier la personne importante dans ma vie, qui m'accompagne et qui me soutient par la force et l'énergie qui lui sont disponibles. Je t'aime infiniment Dima.

# SOMMAIRE

<b>TABLE DES FIGURES</b>	<b>6</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b>	<b>12</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>19</b>
<b>I. Présentation générale des Hydroxydes Doubles Lamellaires</b>	<b>21</b>
I.1. Structure modèle et composition au sein des phases lamellaires	21
I.2. Propriétés	24
I.2.1. Echange anionique	24
I.2.2. Délamination	24
I.2.3. Propriétés des HDL calcinés	25
I.3. Différentes applications des HDL	25
I.3.1. Catalyse	25
I.3.2. Echangeurs d'ions	26
I.3.3. Applications médicales	26
I.3.4. Charges inorganiques dans les polymères	26
I.3.5. Matériaux d'électrodes	27
<b>II. Synthèse des HDL</b>	<b>28</b>
II.1. Méthodes classiques	28
II.1.1. Méthode de coprécipitation directe	28
II.1.2. La méthode urée	29
II.2. Taille des particules et cristallinité	30
II.3. Avancées récentes dans le contrôle de la taille des particules, la cristallinité et la morphologie des HDL.	30
II.3.1. Synthèse en présence d'agents complexants ou chélatants	31
II.3.2. Synthèse en présence d'additif et de gabarit	32
II.3.2.1. Additifs	32
II.3.2.2. Gabarit solides	35
II.3.2.3. Synthèse par émulsion	37
<b>III. Structure des HDL</b>	<b>40</b>

III.1. Polytypisme des phases HDL-----	40
III.2. Classification selon Bookin et Drits <sup>100</sup> -----	40
III.3. Différentes séquences d'empilement du synthon AC-----	42
III.3.1. Polytype à 1 couche -----	43
III.3.2. Polytype à 2 couches -----	43
III.3.3. Polytype à 3 couches -----	44
III.4. Effet de la nature de l'anion -----	45
III.5. Désordre lié à des défauts d'empilement -----	47
<b>IV. Microstructure des phases HDL -----</b>	<b>50</b>
IV.1. Méthode de Warren – Averbach : séparation des effets de taille et des effets de distorsions du réseau dans l'espace direct -----	51
IV.2. Modélisation complète du diagramme ou « whole powder pattern modelling » : séparation dans l'espace réciproque -----	53
IV.2.1. L'anisotropie des effets de taille -----	54
IV.2.2. L'anisotropie des micro-déformations -----	54
<b>V. Effets des paramètres microstructuraux sur les propriétés notamment électrochimiques des matériaux HDL -----</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE II: SYNTHÈSE DES HDL -----</b>	<b>57</b>
<b>I. Introduction-----</b>	<b>59</b>
<b>II. Méthodes de synthèse utilisées-----</b>	<b>62</b>
II.1. Coprécipitation directe -----	62
II.2. Méthode urée-----	62
II.3. Synthèse hydrothermale en présence d'acide aminé-----	63
II.4. Mécanisme de synthèse -----	64
<b>III. Etude des phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] préparées-----</b>	<b>65</b>
III.1. Phases de référence obtenues par coprécipitation et méthode urée. -----	66
III.1.1. Analyses Chimiques-----	66
III.1.2. La diffraction des rayons X-----	66
III.1.3. Caractérisation spectroscopique par Infra-Rouge-----	69
III.1.4. Caractérisation morphologique (MEB/MET)-----	70
III.2. Synthèse hydrothermale en absence d'acide aminé (R = acide aminé/Ni = 0)-----	72
III.2.1. Influence de la concentration en sel métallique-----	72
III.2.2. Influence du volume de soude ajouté -----	75
III.3. Synthèse hydrothermale en présence de glycine -----	77

III.3.1.	Influence du taux de glycine (Q = 0 → 10)	78
III.3.1.1.	Diffraction des rayons X	78
III.3.1.2.	Spectroscopie Infra-Rouge (IR)	80
III.3.1.3.	Caractérisations morphologiques (MEB/ MET)	82
III.3.2.	Influence de la concentration en sels métalliques	83
III.3.2.1.	Diffraction des rayons X	84
III.3.2.2.	Spectroscopie Infra-Rouge	85
III.3.3.	Influence du taux de glycine et de la concentration en sels métalliques.	86
III.3.3.1.	Diffraction des rayons X	86
III.3.3.2.	Spectroscopie Infra-rouge	87
III.3.3.3.	Aspect morphologique	88
III.3.4.	Influence de la température	90
III.3.4.1.	Diffraction des rayons X	90
III.3.4.2.	Analyse chimique	92
III.3.4.3.	Caractérisation morphologique	92
III.3.5.	Influence du temps	93
III.3.5.1.	Cinétique de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-(1h, 2h, 3h, 5h, 12h, 14 jours)	94
III.3.5.1.1	Diffraction des rayons X	94
III.3.5.1.2	Analyses chimiques	96
III.3.5.1.3	Caractérisation morphologique	97
III.3.5.2.	Cinétique de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-(1h, 3h, 5h, 12h, 15h, 24h)	98
III.3.5.3.	Cinétique de l'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-(3h, 5h, 12h, 15h, 24h)	99
III.4.	Synthèse hydrothermale des phases [NiAl-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] en présence d'autres acides aminés	100
III.4.1.	Caractérisation structurale et morphologique	102
III.4.1.1.	DRX des différentes phases	102
III.4.1.2.	Spectroscopie Infra-Rouge	103
III.4.1.3.	MEB	103
III.4.2.	Influence du pH	105
III.4.2.1.	En présence de la Lysine	105
III.4.2.1.1	Diffraction des rayons X	105
III.4.2.1.2	Microscopie électronique (MEB/MET)	108
III.4.2.2.	En présence de la tyrosine	110
III.4.2.2.1	Diffraction des rayons X	110
III.4.2.2.2	Spectroscopie Infra-rouge (IR)	112
III.4.2.2.3	Microscopie Electronique (MEB/MET)	114
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>115</b>



## CHAPITRE III: CARACTERISATION STRUCTURAL/ MICROSTRUCTURALE DES HDL

-----	<b>117</b>
<b>I. Introduction</b> -----	<b>119</b>
<b>II. Principaux paramètres microstructuraux pour les phases HDL</b> -----	<b>120</b>
II.1. Effet de la taille des cristallites -----	120
II.2. Interstratification -----	121
II.3. Désordre d'empilement-----	121
II.4. La Turbostraticité-----	124
<b>III. Etude microstructurale à partir de l'analyse du profil global du diffractogramme X</b> -----	<b>124</b>
III.1. Forme des raies-----	125
III.2. Fonction analytique de profils – fonction de forme $\phi$ -----	125
III.3. Extraction des diverses contributions -----	127
III.3.1. Traitement général dans le cas de contributions isotropes :-----	128
III.3.2. Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes -----	129
<b>IV. Résultats expérimentaux</b> -----	<b>131</b>
IV.1. Conditions d'enregistrement des données -----	131
IV.2. Caractérisation structurale et microstructurale -----	132
IV.2.1. Echantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h-----	133
IV.2.2. Simulation de NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h par DIFFaX -----	135
IV.2.3. Echantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h -----	136
IV.2.4. Description de la structure -----	138
IV.2.5. Discussion des résultats - Conclusion-----	140
IV.2.5.1. Simulation par DIFFaX -----	141

## CHAPITRE IV: ETUDE DES COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES ----- 143

<b>I. Introduction</b> -----	<b>145</b>
<b>II. Electrodes modifiées NiAl/ Pt</b> -----	<b>147</b>
II.1. Préparation des électrodes modifiées-----	147
II.2. Caractérisation des électrodes modifiées -----	147
II.2.1. MEB-----	148
II.2.2. Profilomètre -----	149
<b>III. Etude par voltammétrie cyclique</b> -----	<b>149</b>
III.1. Conditions expérimentales-----	150

III.2. Résultats expérimentaux-----	150
<b>IV. Discussion des résultats expérimentaux -----</b>	<b>154</b>
IV.1. Analyse des voltammogrammes -----	154
IV.2. Analyse structurale des phases oxydées-----	157
IV.3. Corrélation entre structure/microstructure et performance électrochimique -----	158
<b>V. Conclusion -----</b>	<b>160</b>
<b>CONCLUSION GENERALE -----</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXE A : DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE -----</b>	<b>167</b>
<b>I. Intensité des raies d'un diffractogramme de poudre-----</b>	<b>169</b>
<b>II. Forme des raies – Fonctions analytiques de profils -----</b>	<b>170</b>
II.1. Fonction analytique de profils – fonction de forme $\phi$ -----	171
<b>III. Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé -----</b>	<b>172</b>
III.1. L'algorithme de H.M. RIETVELD <sup>184</sup> – ajustements avec les paramètres atomiques. -----	172
III.2. Ajustement par moindres carrés -----	174
III.3. L'algorithme de A. LE BAIL <sup>185</sup> – ajustement sans les paramètres atomiques -----	175
<b>IV. Analyse microstructurales – tailles des cristallites et microcontraintes -----</b>	<b>176</b>
IV.1. Elargissement des raies de diffraction : analyse des diverses contributions-----	176
IV.1.1. La fonction d'appareillage -----	176
IV.1.2. Contribution de la taille moyenne $L$ des domaines cohérents -----	177
IV.1.3. Fonction d'interférence, domaines de diffraction, représentation dans l'espace réciproque	178
IV.1.4. Formule de Scherrer <sup>187</sup> -----	180
IV.1.5. Contribution des microcontraintes-----	180
IV.2. Extraction des diverses contributions -----	181
IV.2.1. Traitement simplifié avec l'hypothèse $l.g$ :-----	183
IV.2.2. Traitement général dans le cas de contributions isotropes :-----	184
IV.2.3. Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes -----	185
<b>ANNEXE B : PRINCIPE DE LA SIMULATION PAR LE PROGRAMME DIFFAX-----</b>	<b>189</b>
<b>RÉFÉRENCES-----</b>	<b>193</b>

# Table des figures

---

Figure 1: Représentation schématique d'une phase de type HDL <sup>4</sup> .....	22
Figure 2: Forme hexagonale des plaquettes de Ni <sup>2+</sup> -Fe <sup>3+</sup> -HDL (image MET). <sup>76</sup> .....	31
Figure 3: Illustration schématique du mécanisme de formation des microsphères d'HDL. <sup>35</sup> .	33
Figure 4: Illustration schématique de la transformation du DS intercalé dans l'HDL avec (a) feuillet plié et (b) feuillet plane. Lors de cette transformation, la morphologie de l'HDL est conservée. <sup>84</sup> .....	34
Figure 5: Illustration schématique du mécanisme de formation des nano-structures 3D du NiAl-HDL. <sup>86</sup> (A) Attraction électrostatique entre les ions métalliques et les groupes carboxyliques de l'alginate. (B) L'alginate aide à la nucléation des cristaux d'HDL. (C) Formation de nano-feuillets primaires d'HDL. (D) Formation de différentes morphologies 3D par auto-assemblage d'un grand nombre de nano-feuillets d'HDL primaires à différentes concentrations d'ions métalliques.....	35
Figure 6: (a) et (b) photo MEB du matériau nanocomposite HDL-PS. <sup>12</sup> .....	36
Figure 7: Clichés MEB (A) d'un cristal de PS obtenu par centrifugation et (B) d'une opale inverse de MgAl <sup>88</sup> .....	36
Figure 8: Schéma représentatif des différentes étapes de la technique « double microémulsion » utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'HDL. <sup>93</sup> .....	38
Figure 9: Représentation schématique <sup>96</sup> de la formation de nanoplaquettes d'HDL dans une microémulsion inverse: (a) trois microémulsions avec des $\omega = [H_2O]/ [TA]$ différents de, (b) mélange de sels métalliques et d'urée à l'intérieur d'une micelle, (c) début d'hydrolyse de l'urée, (d) cristallisation de la phase HDL et (e) l'HDL final dans un réservoir d'eau. ....	39
Figure 10: Segment de la structure d'hydrotalcite : a) empilement hexagonale des atomes dans le feuillet brucitique, b) empilement des feuillets avec un interfeuillet de type P, (c) empilement des feuillets avec un interfeuillet de type O. <sup>100</sup> .....	41
Figure 11: Schéma des éléments de symétrie présents dans un seul feuillet. <sup>101</sup> .....	42
Figure 12: Diagrammes RX correspondant aux différents polytypes : a) 1H, b) 2H <sub>1</sub> , c) 3R <sub>1</sub> et d) 3R <sub>2</sub> . <sup>101</sup> .....	43
Figure 13: Diffractogramme RX de l'Hydrotalcite. Polytype 3R, symétrie rhomboédrique <i>R3m</i> , <i>a</i> = 0,306 nm, <i>c</i> = 2,34 nm. ....	45
Figure 14: Arrangement des molécules d'eau et (a) des anions carbonate occupant des sites interlamellaires de type P, (b) des anions sulfate occupant des sites interlamellaires de type P	

et c) des anions sulfate occupant des sites interlamellaires de type O. Les groupements OH sont les hydroxyles du feuillet brucitique; les O sont les atomes d'oxygène des anions interlamellaire. Les lignes en pointillé représentent les liaisons hydrogène dans l'espace interlamellaire. <sup>103</sup> .....	46
Figure 15: Représentation schématique d'un polytype 3R <sub>1</sub> dont la séquence est interrompue par l'incorporation aléatoire du défaut 2H <sub>1</sub> (seuls les feuillets hydroxydes sont représentés). <sup>110</sup> .....	48
Figure 16: Morphologies de matrices inorganiques synthétisées en utilisant différentes molécules organiques et différentes conditions de synthèse: (A) et (B) Solution de nitrate de Zinc en présence respectivement de 30 mM [Zn], 30 ml HMTA, 7,5 mM Trp-Gly et 15 mM [Zn], 15ml HMTA, 1,88 mM Gly-Glu, <sup>136</sup> (C) et (D) Phosphate de calcium modulé par des poly-amino acides avec respectivement 80% et 100% de degré d'hydroxylation, <sup>137</sup> (E) Co(OH) <sub>2</sub> en présence de Lysine, <sup>138</sup> (F) Cu(OH) <sub>2</sub> en présence de Glycine, <sup>139</sup> (G) β-Ni(OH) <sub>2</sub> en présence de Glycine, <sup>140</sup> (H) β-Ni(OH) <sub>2</sub> en présence d'EDA. <sup>141</sup> .....	60
Figure 17: Spectre UV-visible avant (vert) et après (bleu) l'ajout du NaOH concentré (exemple donné dans le cas de l'utilisation de glycine dans un rapport Q = 8).....	64
Figure 18 : Diffractogrammes RX des phases obtenues par coprécipitation directe avant et après traitement hydrothermal et par la méthode urée en conditions hydrothermales.....	68
Figure 19 : Spectres Infra-Rouge des échantillons : NiAl-Cop-1M-25°C, NiAl-Cop-1M-120°C-24h et NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.....	70
Figure 20 : Images MEB/MET des échantillons : (A) NiAl-Cop-1M-25°C, (B) NiAl-Cop-1M-120°C-24h, (C) NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h .....	71
Figure 21: Diffractogrammes RX des phases NiAl-HDL : a) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h, b) NiAl-Q0-0,08M-120°C-24h et c) NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h, d) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h	73
Figure 22: Spectres Infra-rouge de: a) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h, b) NiAl-Q0-0,08M-120°C-24h, c) NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h, d) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h. ....	74
Figure 23: Images MEB du : (A) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h et (B) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h.....	75
Figure 24: Diffractogrammes RX de la phase NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h pour des volumes différents de soude (5M) : a) 2 ml, b) 4 ml, c) 6 ml, d) 8 ml, e) 10 ml. ....	75
Figure 25: Spectre Infra-Rouge de la phase NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h pour des volumes différents de soude (5M) : a) 2 ml, b) 4 ml, c) 6 ml, d) 8 ml, e) 10 ml. ....	77

Figure 26: Diffractogrammes RX des phases NiAl- préparées avec une concentration en sels de 0,2M, un traitement hydrothermale à 120°C pendant 24h et en variant le taux de glycine (Q = 0-10).....	79
Figure 27: Représentation du(A) paramètre $c = f(Q)$ , (B) paramètre $a = f(Q)$ .....	80
Figure 28 : Spectres Infra-Rouge des phases HDL (NiAl-0.2M-120°C-24h) préparées avec différents taux de glycine .....	81
Figure 29: Cliché MEB (colonne A) et MET (colonne B) des échantillons : (a) NiAl-Q0, (b) NiAl-Q2, (a) NiAl-Q6, (a) NiAl-Q8-(0,2M-120°C-24h). .....	83
Figure 30: Diffractogrammes RX des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques à taux de glycine constant : (A) Q = 4, (B) Q = 10.....	84
Figure 31: Spectres Infra-Rouge des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques à taux de glycine constant : (A) Q = 4, (B) Q = 10.....	85
Figure 32: Diffractogrammes RX des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h). .....	87
Figure 33: Spectres Infra-Rouge des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h). .....	88
Figure 34: Cliché MEB des phases HDL obtenues en faisant varier deux paramètres de synthèse : la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h)..	89
Figure 35: Diffractogrammes RX des phases obtenues pour NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h ; pour des valeurs de T°C de (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 180°C et (e) 200°C.....	90
Figure 36: Variation de la taille du domaine cohérent selon [110] et [00l] vis-à-vis la température de synthèse pour des échantillons NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h.....	91
Figure 37: Images MEB de NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h à différentes températures: (a) 80 °C, (b) 100°C, (c) 150°C et (d) 180°C. ....	93
Figure 38: Diffractogrammes X des échantillons préparés à 120°C après un temps de réaction de (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, (d) 5h, (e) 12h, (f) 14 jours.....	94
Figure 39: Variation de la taille moyenne du domaine cohérent selon les deux directions [110] et [00l] vis-à-vis la durée de la réaction .....	95
Figure 40: Variation du paramètre de maille <b>a</b> en fonction de la fraction molaire en aluminium.....	96
Figure 41: Images MEB de la famille NiAl-Q8-0,2M-120°C- <b>Durée</b> : (a) et (b) 1h, (c) 3h, (d) 5h, (e) 12h, (f) 14 jours .....	97
Figure 42: Diffractogrammes RX des échantillons NiAl-Q40-0,04M-120°C- <b>Durée</b> obtenus après (a) 1h, (b) 3h, (c) 5h, (d) 15h, (e) 24h.....	98

Figure 43: Diffractogrammes RX des échantillons NiAl-Q40-0,04M-120°C- <b>Durée</b> obtenus après (a) 3h, (b) 5h, (c) 15h, (d) 24h .....	99
Figure 44 : Diffractogrammes RX de : a) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Glycine), b) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Sérine), c) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine), d) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Ac Glutamique) et e) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine). .....	102
Figure 45 : Spectres Infra-rouge de : a) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Glycine), b) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Sérine), c) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine), d) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Ac Glutamique) et e) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine). .....	103
Figure 46 : Images MEB et MET de : (A) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-( <b>Glycine</b> ), (B) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-( <b>Sérine</b> ), (C) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-( <b>Lysine</b> ), (D) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-( <b>Ac Glutamique</b> ) et (E) et (E') NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-( <b>Tyrosine</b> )..	104
Figure 47: Diffractogrammes RX de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (a) à pH = 11,5, (b) à pH = 12,5, (c) à pH = 13,5 avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 après traitement hydrothermal, (e) phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) à pH = 13,5.....	106
Figure 48: Spectres Infra-rouges : de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (a) à pH = 11,5, (b) à pH = 12,5, (c) à pH = 13,5 avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 après traitement hydrothermal, (e) la phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) à pH = 13,5. ....	107
Figure 49: Images MEB de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (A) et (A') à pH = 12,5 (B) et (B') à pH = 13,5. ....	108
Figure 50: Images MET de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (A) à pH = 12,5 (B) à pH = 13,5 et la phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (C) et (C') à pH = 13,5. ....	109
Figure 51: Diffractogrammes R X de NiAl-Q8-0,2M-(Tyrosine) : (a) à pH = 12,5 ( $V_{NaOH} = 10$ ml) à 120°C-24h, (b) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$ ml) avant traitement hydrothermal, (c) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$ ml) à 120°C-24h, (d) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml) avant traitement hydrothermal, (e) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml) à 120°C-24h, (f) NiAl-Q12-0,2M-(Tyrosine) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml).....	110
Figure 52: Modèle schématique du processus d'intercalation de la tyrosinate dans les HDL. <sup>11, 144, 157</sup> .....	111
Figure 53: Spectres Infra-rouge de : (a) la tyrosine libre, de (b) à (e) la phase NiAl-Q8-0,2M-(Tyrosine) : (b) à pH = 12,5 à 120°C-24h, (c) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$ ml) avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$ ml) à 120°C-24h, (e) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml) avant traitement hydrothermal, (f) à pH 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml) à 120°C-24h, (g) NiAl-Q12-0,2M-(Tyrosine) à pH 14 ( $V_{NaOH} = 17$ ml). ....	113

Figure 54 : Images MEB de : (A) NiAl- <b>Q8</b> -0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH = 12,5 ( $V_{\text{NaOH}} = 10$ ml), (B) NiAl- <b>Q12</b> -0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$ ml).....	114
Figure 55: Images MET de : (A) et (A') NiAl- <b>Q8</b> -0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH = 12,5, (B) et (B') NiAl- <b>Q12</b> -0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH 14.....	115
Figure 56: effet de taille des cristallites sur les diagrammes de diffraction X des phases $\text{MgFe-CO}_3^{2-}$ . (a) épaisseur du feuillet, 15 nm (20 feuillets). (b) diamètre de disque, 30 nm. <sup>154</sup> .....	120
Figure 57: Diffractogrammes RX simulés par DIFFaX des modèles structuraux de MgFe-HDL. (a) $\text{CO}_3^{2-}$ (3R), (b) $\text{SO}_4^{2-}$ (1H) et (c) $\text{SO}_4^{2-}$ (2H). <sup>154</sup> .....	122
Figure 58: exemple d'un diagramme X simulé d'une phase $\text{MgFe-CO}_3^{2-}$ de polytype $3R_1$ avec différentes proportions du motif $2H_1$ . <sup>154</sup> .....	124
Figure 59: angle aigu entre R et l'axe cristallographique privilégié « c ».....	130
Figure 60: Plan général de la ligne CRISTAL .....	131
Figure 61: Schéma globale de la ligne CRISTAL.....	132
Figure 62: Diffractogrammes X enregistré au synchrotron des trois échantillons étudiés: a) NiAl- <b>Q2</b> -0,2M-120°C-24h, b) NiAl- <b>Q8</b> -0,2M-120°C-24h, c) NiAl- <b>Q40</b> -0,04M-120°C-24h. ....	133
Figure 63: Diffractogramme X de NiAl- <b>Q2</b> -0,2M-120°C-24h, difficulté d'affiner la structure par Rietveld et de sortir les paramètres structuraux due à la présence du désordre de type «Warren full » de la région aux moyens angles (entre 9 et 15 ° 2 $\theta$ ). ....	134
Figure 64: Comparaison entre le diagramme X expérimental (diffractomètre X'Pert Pro $\lambda\text{CuK}\alpha 1/\alpha 2 = 1.5418$ Å) et celui simulé par DIFFaX. Simulation de l'intercroissance aléatoire de 50% de motif $2H_1$ dans le polytype $3R_1$ de l'échantillon NiAl- <b>Q2</b> -0,2M-120°C-24h: donnée expérimental (pointillé) et simulé (ligne continu). L'image insérée donne les diagrammes attendus des deux polytypes purs $2H_1$ et $3R_1$ .....	136
Figure 65: Affinement Rietveld des données X synchrotron de NiAl- <b>Q8</b> -0,2M-120°C-24h : Diagramme expérimental (pointillé) et calculé (ligne continu), réflexions de Bragg (tirets) et la différence entre les deux profils expérimental et calculé. Les images insérées montrent la forme et la taille moyenne des cristallites dans les directions 00l et 110 obtenues à partir du développement en harmoniques sphériques. ....	137
Figure 66: Affinement Rietveld des données X synchrotron de NiAl- <b>Q40</b> -0,04M-120°C-24h: Diagramme expérimental (pointillé) et calculé (ligne continu), réflexions de Bragg (tirets) et la différence entre les deux profils expérimental et calculé. Les images insérées montrent la forme et la taille moyenne des cristallites dans les directions 00l et 110 obtenues à partir du développement en harmoniques sphériques. ....	138

Figure 67: Comparaison entre le diagramme X expérimental (diffractomètre X'Pert Pro $\lambda CuK\alpha 1/\alpha 2 = 1.5418 \text{ \AA}$ ) et celui simulé par DIFFaX. Modèle simulé de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h (représenté par Q8 sur la figure) suppose un polytype $3R_1$ interstratifié avec 10% de $Ni_2Al-SO_4$ : données expérimentales (en bas), simulées avec 10% de $SO_4$ (au milieu) et 100% de $CO_3$ (en haut). .....	142
Figure 68: Images MEB (en haut) et diffractogrammes RX (en bas) des phases $[NiAl-CO_3^2]$ . .....	146
Figure 69 : Images MEB des échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h (A, B, C, D) et des électrodes modifiées correspondantes (A', B', C', D').....	148
Figure 70 : (A) Photo d'un film utilisé pour mesurer l'épaisseur, (B) exemple du profil obtenu d'un dépôt d'HDL : (a) est la partie concernant le substrat (plaque de Pt) et (b) celle comprenant le film et le substrat ensemble. ....	149
Figure 71: Cellule électrochimique reliée par des fils au potentiostat : (A) électrode de référence, (B) électrode auxiliaire et (C) électrode de travail ( $1 \text{ cm}^2$ ). .....	150
Figure 72: Evolution des voltammogrammes de l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h dans une solution de NaOH (0,1 M) à $v = 50 \text{ mV/s}$ pour 50 cycles. (a) et (b) représente respectivement l'électrode modifiée E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h avant et après oxydation. ....	151
Figure 73: Comparaison du 20 <sup>ème</sup> cycle de VC des différentes électrodes modifiées : a) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, b) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, c) E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et d) E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h déposées sur des électrodes de platine dans 0,1M de NaOH. Les graphes insérés montrent la variation $I_{p_a}$ en fonction de $v$ et les photos MEB des films.....	152
Figure 74: Superposition du 20 <sup>ème</sup> cycle de VC des trois électrodes modifiées par les phases HDL : a) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, b) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et c) E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h enregistrés à $v = 50 \text{ mV/s}$ dans 0,1M de NaOH .....	153
Figure 75: Exemple d'extrapolation de $Q_a$ : (a) à $v \rightarrow 0$ et (b) à $v \rightarrow \infty$ pour E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h .....	156
Figure 76: Diffractogramme des rayons X sur poudre (X'Pert Pro diffractometer $\lambda CuK\alpha 1/\alpha 2 = 1,5418 \text{ \AA}$ ) des films déposés (A) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, (B) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, (C) E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et (D) E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h : (a) films fraîchement préparés, (b) après 10 cycles de potentiel dans une solution aqueuse de 0,1M de NaOH. Les phases supplémentaires sont désignées par les symboles : (*) $\beta-Ni(OH)_2$	



tel que rapporté par Wronskiet et ses collaborateurs; <sup>128</sup> (♣) les réflexions du premier et du second ordre de NiAl-OH <sup>-</sup> ou $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> .....	157
Figure 77 : Schéma représentatif de la corrélation entre la structure/microstructure et le comportement électrochimique des phases HDL [NiAl-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ].....	166
Figure 78: Largeurs du domaine de diffraction.....	179
Figure 79: domaine de diffraction d'une cristallite en forme de plaquette .....	180

## Table des tableaux

---

Tableau 1: Vecteurs d'empilement qui conservent la symétrie à 3 couches du synthon [MX <sub>2</sub> ], les symétries de Laue correspondantes du cristal et la symétrie locale du site interlamellaire. <sup>101</sup> .....	44
Tableau 2 : compositions chimiques des échantillons [NiAl-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] .....	66
Tableau 3 : Paramètres de maille .....	69
Tableau 4 : Paramètres de maille des phases NiAl-Q0-120°C-24h .....	73
Tableau 5 : Paramètres de maille de la phase NiAl-Q0-0,02M-120°C-24h.....	76
Tableau 6 : Conditions de synthèse : variation du taux de glycine à 120°C pendant 24h .....	78
Tableau 7 : Paramètres de maille des composés synthétisés.....	79
Tableau 8: Conditions de synthèse : variation de la concentration en sels métalliques.....	84
Tableau 9: Paramètres de maille des composés synthétisés.....	85
Tableau 10 : Conditions de synthèse des échantillons : variation de Q et de [Ni <sup>2+</sup> +Al <sup>3+</sup> ] à 120°C, 24h.....	86
Tableau 11: Composition chimique, taille du domaine de cohérence et distance interlamellaire des phases, NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h .....	91
Tableau 12: Composition chimique des phases, taille du domaine de cohérence et distance interlamellaire pour des échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-Durée.....	95
Tableau 13 : Paramètres de maille des composés NiAl-Q2-0,2M-120°C- <b>Durée</b> .....	99
Tableau 14: Paramètres de maille et domaine de cohérence des composés NiAl-Q40-0,04M-120°C- <b>Durée</b> synthétisés .....	100
Tableau 15: récapitulatif des différentes conditions de synthèse .....	101

Tableau 16: Paramètres de maille et composition chimique des différents échantillons.....	107
Tableau 17: Paramètres de maille des différents échantillons .....	112
Tableau 18 : Composition chimique (rapport Ni/Al déterminé par EPMA-Oxyde, le contenu d'eau par ATG), surface spécifique BET, taille moyenne des particules déterminée par MET et DLS, longueur de cohérence et paramètre de microcontrainte obtenus à partir de l'analyse des données DRX des échantillons NiAl- <b>Q2-0,2M</b> -120°C-24h, NiAl- <b>Q8-0,2M</b> -120°C-24h et NiAl- <b>Q40-0,04M</b> -120°C-24h. ....	135
Tableau 19: résultats de l'affinement Rietveld des données de diffraction X sur poudre des échantillons NiAl- <b>Q8-0,2M</b> -120°C-24h, NiAl- <b>Q40-0,04M</b> -120°C-24h: paramètres de maille, positions atomiques, paramètres de déplacements atomiques (les écarts-types sont donnés entre parenthèses) et les facteurs de confiance $R_{wp}$ , $R_{exp}$ et $R_{Bragg}$ . ....	139
Tableau 20: Paramètres électrochimiques des électrodes modifiées [NiAl-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]/Pt.....	154



# **Introduction générale**

---



L'intérêt principal des Hydroxydes Double Lamellaire (HDL) repose, d'une part, sur leur caractère bidimensionnel et d'autre part, sur leur versatilité de composition offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde, soit par modification chimique (et structurale) du domaine interlamellaire. Étudiée au sein de l'Equipe Matériaux Inorganiques (MI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) depuis une trentaine d'années, cette malléabilité chimique des phases HDL autorise un ajustement des propriétés de ces matériaux (capacité d'échange anioniques, hydrophilie...) ce qui permet d'envisager leur utilisation comme adsorbants, catalyseurs, charge dans les polymères ou encore dans des domaines comme la photochimie et l'électrochimie.

Les recherches menées ces dernières années sur les HDL concernent en particulier la mise au point de nouveaux procédés d'élaboration de ces phases, la morphosynthèse, leur étude microstructurale et leurs applications. Un des dénominateurs communs à ces travaux est un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la cristallinité des particules HDL afin d'accéder à des produits plus performants pour les applications envisagées. Différentes stratégies ont ainsi été rapportées pour contrôler la morphologie des phases HDL notamment celle des phases à base de Nickel et d'Aluminium. En effet, ces dernières attirent une attention toute particulière en raison de leur utilisation possible pour le stockage de l'énergie (batteries et supercondensateurs) en remplacement des électrodes de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Dans le cas de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, il a déjà pu être établi que les caractéristiques microstructurales telles que la tailles des cristallites, les défauts d'empilement et les microcontraintes peuvent avoir un effet important sur les propriétés électrochimiques et doivent donc être prises en compte.

Ce mémoire de thèse est consacré à la synthèse de phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] à morphologie contrôlée et à l'étude d'une éventuelle corrélation entre les propriétés structurales/microstructurales et les propriétés électrochimiques de ces phases ; il comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique avec, en premier lieu, une présentation générale des phases HDL, leurs propriétés puis leurs applications potentielles. Une description plus détaillée des différents procédés de synthèse couramment utilisés ainsi que les avancées récentes dans le contrôle de la taille des particules, la cristallinité et la morphologie de ces matériaux sont ensuite donnés. Enfin, la structure et la

microstructure des HDL ainsi que les effets des paramètres microstructuraux sur les propriétés électrochimiques des matériaux sont décrits.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse d'une série de composés  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  par un nouveau procédé de synthèse développé au laboratoire et basé sur la synthèse hydrothermale en présence d'acides aminés. L'influence de plusieurs paramètres de synthèse tels que la quantité d'acide aminé, la température, la concentration de sels sur la nature des phases obtenues sera évaluée en détail ainsi que leur effet sur le degré de cristallinité et la morphologie des phases formées.

Dans le troisième chapitre, différents aspects de la structure de certaines des phases synthétisées et décrites dans chapitre précédent seront déterminés, à partir de mesures en diffraction des rayons X sur poudre enregistrées sur la ligne Cristal du synchrotron SOLEIL : la structure moyenne par la méthode de Rietveld, la microstructure (taille des domaines de cohérence, microcontraintes) via l'analyse du profil des raies de diffraction, enfin le désordre structural et la présence de défauts d'empilement (interstratification, intercroissance de plusieurs polytypes) à l'aide du programme DIFFaX.

Le quatrième et dernier chapitre de ce travail de thèse sera consacré à l'étude du comportement électrochimique, par voltammétrie cyclique, d'électrodes modifiées élaborées à partir des phases sélectionnées dans le troisième chapitre. Une attention particulière sera également portée à la stabilité des films d'HDL lors de leur formation ainsi qu'après le processus électrochimique. Les performances électrochimiques seront alors mises en relation avec les données structurales établies au chapitre III.

# Chapitre I: Bibliographie

---





# **I. Présentation générale des Hydroxydes Doubles Lamellaires**

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (ou encore appelés argiles anioniques), notés HDL, ont été largement étudiés depuis un certain nombre d'années. Ce sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés, à la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation ainsi qu'à leur utilisation dans des nombreux domaines d'applications. Nous présenterons donc dans ce paragraphe une brève synthèse bibliographique.

Ces matériaux lamellaires présentent des liaisons fortes entre les atomes qui se développent suivant deux directions de l'espace ( $x, y$ ), les interactions suivant la troisième direction ( $z$ ) étant plus faible. La structure HDL est donc constituée de feuillets, empilés suivant ( $z$ ) et en interaction par des liaisons faibles de type Van der Waals. La faible intensité des forces qui lient les feuillets entre eux est à l'origine d'une propriété spécifique : l'intercalation. Ces matériaux sont donc très favorables à accueillir un grand nombre d'ions ou molécules, venant prendre place entre leurs feuillets, avec conservation du caractère bidimensionnel de la matrice.

Leur morphologie et leur structure cristalline leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques dont l'étude apparaît intéressante d'un point de vue fondamental ainsi que pour différents domaines d'applications. Leur caractère bidimensionnel présente un avantage par rapport à d'autres matériaux tridimensionnels tels que les zéolithes. En effet, possédant une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles, ils offrent la possibilité d'ajuster la distance interlamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation. Ils se présentent sous la forme des plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets.

## **I.1. Structure modèle et composition au sein des phases lamellaires**

La structure des HDL dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , dans laquelle une fraction de l'élément métallique divalent ( $Mg$ ) est substituée par un métal trivalent ( $Al$ ). Une telle substitution crée ainsi un excès de charge positive sur les feuillets<sup>1-3</sup>. La formule générale des

HDL est donc:  $[M_{1-y}^{II}M_y^{III}(OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_{y/n} [H_2O]_z$  où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  désignent respectivement les cations divalent et trivalent, et  $X^{n-}$  l'anion intercalé. La densité de charge du feuillet est proportionnelle au taux  $x$  de métal trivalent  $= \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$ . Cet excès de charge est compensé par la présence d'anions hydratés qui viennent se loger entre les feuillets. Dans la suite nous utiliserons l'écriture simplifiée :  $[M_R^{II}.M^{III}.X]$  où  $R$  représente le rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$ . Cette formulation fait apparaître la structure des HDL comme constituée de deux parties distinctes : le feuillet  $[M_{1-y}^{II}M_y^{III}(OH)_2]^{y+}$  et l'interfeuillet  $[X_{y/n}^{n-}. zH_2O]^{y-}$ .

Les cations divalents et trivalents présents dans les feuillets sont distribués de façon aléatoire dans des octaèdres  $M(OH)_6$  liés par les arêtes (Figure 1). La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyle des feuillets.

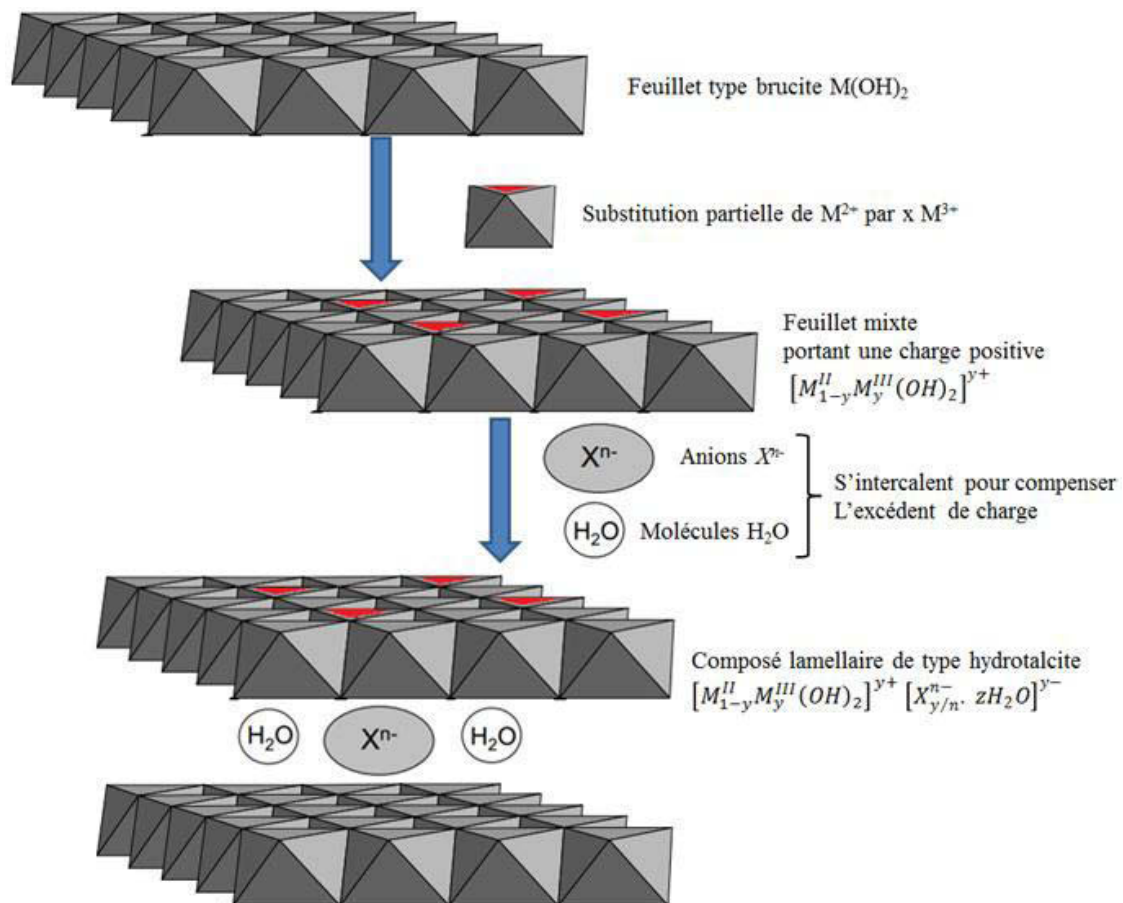


Figure 1: Représentation schématique d'une phase de type HDL<sup>4</sup>

La structure des HDL découle de celle d'un minéral naturel l'hydrocalcite  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Ce dernier cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillelet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène est renforcé par la présence de molécules d'eau. On peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.<sup>5,6</sup>

Les HDL, cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont donc généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètres  $a$  et  $c$ . Ces paramètres correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillettes et à la périodicité d'empilement de ces mêmes feuillettes. Ils dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Selon la symétrie et la séquence d'empilement des feuillettes, le paramètre «  $c$  » correspond à un nombre entier de fois la distance réticulaire «  $d$  » entre deux feuillettes hydroxylé ( $c = 3 \times d_{003}$  dans le cas du polytype 3R qui est le plus fréquent). Ce paramètre est exclusivement relié à l'épaisseur du feuillet de type brucite et à l'épaisseur/contenu du domaine interlamellaire. Le paramètre «  $a$  » correspond à la distance entre les cations métalliques voisins et deux hydroxyle situés du même côté du feuillet, il est défini à partir de la distance réticulaire  $d_{110}$  ( $a = 2 \times d_{110}$ ).

Les raies du diffractogramme sont en général indexables dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et comportent trois régions distinctes

(1) la région à bas angles ( $< 20^\circ/2\theta$ ), contenant les réflexions basales  $00l$  dont les positions dépendent de la taille de l'anion intercalé.

(2) la région aux moyens angles ( $30-50^\circ/2\theta$ ), contenant les réflexions  $h0l$  et  $0kl$  dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par les défauts d'empilement.

(3) la région aux grands angles ( $55-65^\circ/2\theta$ ), contenant notamment la réflexion 110 caractéristique du feuillet métallique  $\text{M}(\text{OH})_2$  et dont la position dépend de la nature des cations constitutifs de ce feuillet.

De nombreuses études ont mis en évidence qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés par la combinaison de nombreux métaux divalents ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) et trivalents ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ...), ainsi qu'une large

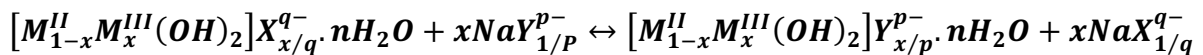
variété d'espèces anioniques interlamellaires<sup>7</sup>, que ce soit des anions inorganique ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), des complexes anioniques ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), des polyoxométalates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ )<sup>8</sup> et même des anions organiques ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ou des polymères (polyacrylate  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$ , polystyrène sulfonate  $[\text{R}-\text{SO}_2\text{O}-]_n$ ) Grâce à cette variabilité de composition chimique, il est possible d'élaborer des matériaux à propriétés physico-chimiques modulables pour une grande variété d'applications.

## I.2. Propriétés

Les composés de type hydrotalcite suscite un intérêt important aussi bien d'un point de vue académique que pour l'industrie et sont l'objet d'ailleurs de nombreux brevets. Les propriétés des HDL, avant ou après décomposition thermique, sont liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou encore à leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.

### I.2.1. Echange anionique

Les propriétés d'échange anionique des HDL sont liées à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. La structure iono-covalente des feuillettes est conservée. Dans la formule ( $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2 \text{A}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), la quantité d'anions par unité est déterminée par le taux de substitution «  $x$  » du métal divalent par le métal trivalent. La capacité d'échange anionique dépend du rapport molaire  $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ , elle est invariable lorsque  $R$  est fixé comme pour  $[\text{LiAl}_2]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Cr}]$  et  $[\text{Cu}_2\text{Cr}]$ , mais fortement ajustable pour des systèmes  $[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}]$  avec des  $R$  modulables tels que  $[\text{Mg}_R-\text{Al}]$  ou  $[\text{Zn}_R-\text{Al}]$ . La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante :



### I.2.2. Délamination

La délamination est un processus unique des composées lamellaires. C'est la méthode la plus utilisée pour la construction de matériaux nanocomposites. Elle consiste à un gonflement infini des feuillettes d'HDL, conduisant à des solutions colloïdales stables. Les réseaux inorganiques bidimensionnels des HDL permettent l'intercalation et l'expansion des domaines interfeuillettes. La délamination des HDL a été récemment mise en évidence en

utilisant des HDL modifiés par des molécules de tensioactif (dodécylsulfate) dans du butanol.<sup>9, 10</sup> D'autres molécules organiques telles que les acides aminés sont aussi utilisées pour délaminer les HDL<sup>11</sup> et différents solvant comme le formamide induisent également la délamination des HDL.<sup>12</sup> A partir des solutions de feuillets d'HDL délaminés, il est possible de reconstituer les phases HDL ou encore des hétéro-structures, dans l'eau tout en gardant les propriétés des feuillets intacts.

### **I.2.3. Propriétés des HDL calcinés**

Les composés issus des HDL calcinés possèdent les propriétés suivantes:<sup>13</sup>

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse
- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ), conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.<sup>14</sup>
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

## **I.3. Différentes applications des HDL**

Nous donnons dans ce paragraphe des exemples connus correspondants à des développements récents concernant les applications réelles et potentielles de ces matériaux. Chaque application est liée à la nature chimique particulière de ces HDL et aux propriétés spécifiques que leur confèrent celles-ci.<sup>13</sup>

### **I.3.1. Catalyse**

L'utilisation des HDL et de leurs dérivés en tant que catalyseurs hétérogènes et recyclable et en tant que supports de catalyseurs pour des réactions diverses dans la période entre 2005 et 2010 a récemment été résumé par Xu et al.<sup>15</sup> Les réactions de catalyse concernent un certain nombre de domaines importants, tels que la synthèse organique/pharmaceutique<sup>16</sup>, le domaine de la médecine et la santé<sup>17</sup>, l'énergie propre (par exemple, la production d'hydrogène)<sup>18</sup> et le contrôle de la pollution de l'environnement (par exemple, la décomposition totale des composés organiques volatils, photo-décomposition des déchets organiques  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$ ).<sup>19</sup> Les oxydes mixtes homogènes obtenus après traitement thermique

des HDL sont souvent utilisés en catalyse basique du fait de la présence de sites acido-basique de surface. Ils sont aussi utilisés dans des réactions d'oxydo-réduction. Ils servent en particulier de catalyseurs par exemple pour la synthèse d'alcools.<sup>20</sup> Les HDL sont également précurseurs pour la polymérisation d'oxydes de propylène<sup>21, 22</sup> et pour la condensation aldolique de l'acétaldéhyde et l'heptanal.<sup>23</sup>

### **I.3.2. Echangeurs d'ions**

Grâce à leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement et surtout le traitement des eaux polluées.<sup>24-27</sup> L'immobilisation de molécules polluantes est envisagée par adsorption ou bien incorporation.

En raison de leur propriété d'échange anionique, les HDL ont aussi été récemment étudiés comme réservoirs d'inhibiteurs de corrosion grâce à l'intercalation de plusieurs molécules dans des matrices d'HDL pouvant agir comme inhibiteur de corrosion.<sup>28</sup>

### **I.3.3. Applications médicales**

Le caractère basique des HDL est déjà utilisé afin de traiter les ulcères gastriques en maîtrisant l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac.<sup>29</sup> D'autre part, des maladies liées à des déficiences en fer sont révélées et traitées par des phases HDL à base de Mg, Al et Fe.<sup>30</sup> En outre, les propriétés d'échange anionique contribuent à d'autres applications médicales. Des molécules biologiquement actives comme des acides carboxyliques ou des dérivés carboxyliques chargées négativement peuvent être intercalés dans les HDL afin d'induire une libération contrôlée.<sup>31</sup> Ces molécules peuvent être des agents cardiovasculaire ou encore anti-inflammatoire. Plus particulièrement, l'intérêt remarquable des HDL a été généré en utilisant ce type de matériaux dans le stockage et le relargage contrôlé des biomolécules telles que l'ADN, des médicaments ou des vitamines.<sup>17, 32-36</sup> Ceci permet d'envisager une utilisation des HDL afin de surveiller, diagnostiquer et traiter de manière peu invasive de nombreuses maladies et est prometteur dans le domaine de la santé.

### **I.3.4. Charges inorganiques dans les polymères**

De part leur caractère bidimensionnel et leur propriétés physico-chimique, les HDL sont des candidats intéressants en tant que charges dans les matrices polymères. Ils sont utilisés en particulier comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance thermique de

ce polymère ou comme un retardateur de flamme.<sup>37-39</sup> D'autre part, dans le cadre de revêtements automobiles modernes comprenant un nombre réduit de couche, la résistance à l'écaillage causé par les gravillons est devenue un problème. L'incorporation des HDL dans les nanocomposites à matrice polymère est facilement accessible et appropriés. Elle modifie les propriétés du matériau pour conférer une résistance aux revêtements, à condition que la compréhension de la relation structure-propriétés à la fois des plaquettes et des composites soit réalisée.<sup>40-42</sup>

### **I.3.5. Matériaux d'électrodes**

Les HDL ont été également utilisés comme matériaux d'électrodes. L'électroactivité des HDL peut être reliée d'une part à la présence de cations métalliques électroactifs dans le feuillet (Ni, Co) mais aussi à l'intercalation dans l'espace interlamellaire, d'anions organiques électroactifs portant par exemple des groupements sulfonate tels que la ferrocène sulfonate.<sup>43</sup> La pertinence des HDL comme matériaux d'électrodes pour la détection électrochimique de molécules organiques ayant un impact environnemental ou sur la santé, ou encore pour le stockage de l'énergie a été récemment soulignée dans un article de revue.<sup>44</sup> Ainsi, la préparation d'électrodes modifiées par des films minces d'HDL, dans le but de développer des capteurs et biocapteurs<sup>45, 46</sup> a connu une croissance importante ses dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés d'adsorption vis-à-vis de pesticides qui permettent leur accumulation à la surface de l'électrode modifiée et augmenter la sensibilité des capteurs. D'autre part, ces matériaux ont une forte affinité pour les enzymes et la nature des cations métalliques composants les feuillets d'HDL peut être modifiée afin de permettre la stabilisation de la biomolécule au sein de la membrane active du biocapteur.<sup>47</sup>

En ce qui concerne le stockage de l'énergie, des HDL ont été utilisés comme super-condensateurs<sup>48, 49</sup>, et pour la préparation de batteries alcaline<sup>50</sup>, Li ou Li-ion.<sup>51, 52</sup> Des études comparées entre différents matériaux ont fait apparaître que la présence d'un taux de cation trivalent  $Al^{3+}$  ( $x \geq 0,2$ ) dans la structure HDL du type NiAl aide à la stabilisation des électrodes au cours de cyclage en milieu fortement basique par rapport aux hydroxydes simple  $\beta-Ni(OH)_2$  ou des hydroxydes mixtes NiCo.<sup>53</sup>



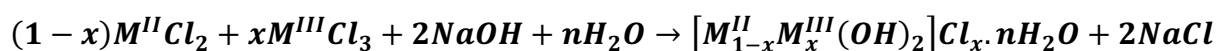
## II. Synthèse des HDL

### II.1. Méthodes classiques

Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être utilisées avec succès pour la préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires. En effet la précipitation à pH constant<sup>54</sup> (également nommée coprécipitation), l'échange d'anions<sup>55, 56</sup>, la synthèse par voie sol-gel<sup>57</sup>, la méthode par chimie douce<sup>58</sup>, la méthode urée<sup>59, 60</sup> et la synthèse électrochimique<sup>61</sup> permettent d'élaborer des HDL. La coprécipitation reste la méthode de synthèse la plus utilisée et la plus simple pour préparer des grandes quantités d'HDL. Pour nos travaux, cette méthode de synthèse et la méthode urée sont retenues comme méthode de synthèse de référence. Aussi, nous allons rappeler les caractéristiques principales de ces deux méthodes. Ensuite, nous insisterons plus particulièrement sur les techniques de synthèse récentes utilisées dans le but de contrôler la taille, la cristallinité et la morphologie des phases HDL. Cette synthèse bibliographique sera aussi utilisée pour introduire dans le chapitre II, la méthode de synthèse que nous avons privilégiée dans ce travail.

#### II.1.1. Méthode de coprécipitation directe

Cette méthode permet d'obtenir des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillettes et les interfeuillettes.<sup>62</sup> Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques (pris en proportions adéquates) dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. Cette dernière provoque la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents à un pH optimal préalablement déterminé par une systématique de synthèse. Le pH optimal dépend principalement de la nature des cations métalliques. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée.<sup>63</sup> Pour une phase chlorurée la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



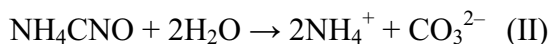
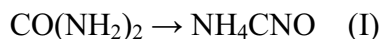
L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace interfoliaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit dans le milieu réactionnel en excès molaire.

Après coprécipitation, un traitement thermique de la solution peut être effectué afin d'augmenter la cristallinité des particules ou encore un traitement hydrothermal.

La méthode de coprécipitation à pH constant assure un degré de sursaturation approprié et stable. Le rapport  $M^{II}/M^{III}$  varie sur une gamme étroite et peut être modifié dans une certaine gamme par le contrôle de la valeur du pH.<sup>54</sup> Les valeurs de pH optimal pour les précipitations sont très variables (de 5 à 11).

### II.1.2. La méthode urée

L'urée a un certain nombre de propriétés qui rend son utilisation en tant qu'agent de précipitation d'une solution homogène très séduisante. L'urée est une base faible de Brønsted ( $pK_b = 13,8$ ), très soluble dans l'eau, et sa vitesse d'hydrolyse peut être facilement contrôlée en contrôlant la température du mélange. L'hydrolyse de l'urée se déroule en deux étapes, la formation de cyanate d'ammonium ( $NH_4CNO$ ) considérée comme l'étape déterminante de la vitesse, la deuxième étape est l'hydrolyse rapide du cyanate en ammonium et carbonate :



Les réactions d'hydrolyse des ions ammonium et des ions carbonate aboutissent à un pH qui peut atteindre 9. Ce pH est adapté pour précipiter un grand nombre d'hydroxydes métalliques.<sup>60, 64</sup>

La méthode urée permet d'obtenir des tailles de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser l'urée comme base retard en contrôlant son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des  $OH^-$  qui vont réagir avec les sels métalliques. Tant que la température est élevée, la précipitation de la phase HDL sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. Elle est adaptée pour la préparation d'HDL de densité de charge élevée (faible rapport  $M^{II}/Al^{III}$ ).<sup>65</sup>

L'obtention d'une phase HDL carbonatée de cristallinité élevée a été réalisée par cette méthode pour des températures supérieures à 90°C et un temps de précipitation de 24 heures. En dessous de cette température, le degré de cristallinité s'affaiblit. En outre, la même phase a pu être préparé en un temps plus court dans un autoclave sous pression autogène<sup>59</sup> pour des températures supérieures à 100°C.

Ogawa<sup>59</sup> et Costantino<sup>64</sup> ont montré la possibilité de précipiter des particules de 20  $\mu\text{m}$  en diminuant la concentration des sels. Par ailleurs, la comparaison<sup>66</sup> avec des particules préparées par coprécipitation puis traitées par voie hydrothermale pour améliorer la cristallinité, montre la formation des particules dix fois plus grosses par ce mode de synthèse.

## **II.2. Taille des particules et cristallinité**

Le contrôle de la nucléation et le ralentissement de la croissance sont la clé pour préparer des HDL avec des particules de petite taille. Cette faible taille, généralement à l'échelle nanométrique, est obtenue lors d'une nucléation rapide.<sup>67</sup> Par la méthode de coprécipitation à pH constant, des HDL ayant une taille de cristallites relativement grandes sont préparées en raison d'un état de faible sursaturation à tout moment.

Le degré de cristallinité des HDL peut être contrôlé en ajustant la sursaturation pendant la nucléation et la croissance cristalline. Les principaux facteurs affectant le degré de sursaturation sont la température, le pH, et la concentration des réactifs.<sup>68</sup>

## **II.3. Avancées récentes dans le contrôle de la taille des particules, la cristallinité et la morphologie des HDL.**

Il est maintenant connu que les matériaux d'HDL synthétisés par la méthode conventionnelle de « coprécipitation » et la méthode « urée » présentent habituellement les caractéristiques morphologiques de plaquettes hexagonales, en raison de la croissance latérale des cristaux d'HDL le long de la direction  $a$ , c'est-à-dire parallèle aux feuillettes. Par conséquent, ces plaquettes hexagonales sont susceptibles de s'agréger encore plus d'une façon irrégulière, ce qui n'est pas avantageux pour leurs utilisations dans différents domaines d'applications. Par conséquent, beaucoup d'attention et des efforts considérables ont été consacrés dans la dernière décennie au contrôle de la morphologie, de la taille et de la forme des particules ainsi qu'au degré de cristallinité des nanomatériaux. Il a en effet été mis en évidence que la diversité morphologique ainsi que la composition des matériaux HDL ont un impact significatif sur la diversification fonctionnelle de ces matériaux et sur leurs performances.<sup>69-71</sup>

### II.3.1. Synthèse en présence d'agents complexants ou chélatants

Les matériaux HDL possédant de grandes tailles de particule et des cristallinités élevées, sont principalement limités aux matrices HDL contenant comme cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$  synthétisés par la méthode urée. Il a en effet été souligné dans un premier temps que des phases bien cristallisées par exemple, à base de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  ne pouvaient être préparées par cette voie.<sup>72-75</sup>

Aussi, plusieurs groupes de chercheurs ont travaillé sur l'obtention d'une phase  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -HDL bien cristallisée par la méthode urée en présence d'agents chélatants.

Han et al ont rapporté la synthèse des plaquettes hexagonales bien définies et cristallisées de  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -HDL dont la taille est environ 300 nm (Figure 2), en apportant une modification à la méthode de précipitation homogène (méthode urée), dont l'originalité réside dans l'utilisation d'un agent chélatant : le citrate trisodique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). La solution a été soumise à un traitement hydrothermal à  $150^\circ\text{C}$  pendant 48 heures afin d'induire la précipitation.<sup>76</sup>

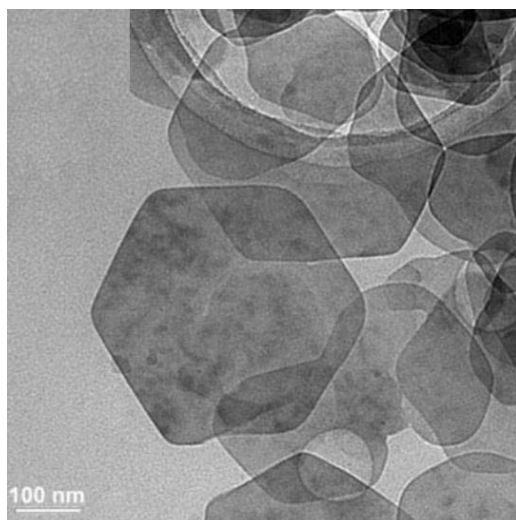


Figure 2: Forme hexagonale des plaquettes de  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -HDL (image MET).<sup>76</sup>

Par ailleurs, la même stratégie de synthèse par modification de la méthode urée a été adoptée par Abellan et son groupe de recherche en utilisant cette fois-ci la triéthanolamine (TEA ;  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ). Des plaquettes hexagonales bien cristallisées sont aussi obtenues dont la taille est de l'ordre du micromètre.<sup>77</sup> Ce matériau peut être facilement échangé avec des anions nitrates. Son exfoliation dans le formamide conduit à des suspensions stables de

feuillet hexagonales nanométriques. Enfin une phase HDL  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  a également été préparée en utilisant l'urée comme réactif d'hydrolyse et le mannitol en plus comme stabilisateur.<sup>78</sup> Cette approche donne des particules de taille beaucoup plus large (4  $\mu\text{m}$ ) que précédemment et une morphologie hexagonale régulière.

Les différents groupes de recherche précédents ont montré qu'il est possible de synthétiser la phase  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-HDL}$  avec une cristallinité élevée par hydrolyse de l'urée grâce à la présence d'additifs. Systématiquement des particules individuelles de forme hexagonale ont été obtenues. En revanche, afin d'accéder à de nouvelles propriétés électroniques, magnétiques et optiques, il est parfois intéressant à contrario de développer des matériaux ayant des nanostructures ordonnées tridimensionnelles.<sup>79</sup> Aussi, Xiao et al décrivent une méthode de synthèse permettant l'auto-assemblage de la phase  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-HDL}$  pour avoir une structure 3D.<sup>80</sup> Cette méthode est identique à celle décrites précédemment, en utilisant l'urée comme agent d'hydrolyse et l'éthylène glycol dans l'eau comme agent chélatant. La solution préparée est soumise à un traitement hydrothermal à 85°C pendant 6 heures pour induire la décomposition de l'urée et la précipitation de l'HDL.

### **II.3.2. Synthèse en présence d'additif et de gabarit**

En général, deux stratégies ont été utilisées pour la synthèse de matériaux nanostructurés tridimensionnels: une stratégie utilisant des gabarits durs (Hard template)<sup>81, 82</sup> pour confiner la taille et la forme de la croissance des nanoparticules et d'autres utilisant des gabarits souples (Soft template)<sup>83</sup> essentiellement des tensioactifs, pour contrôler les dimensions, l'orientation et la morphologie. Soulignons toutefois que certaines conditions de synthèse permettent l'obtention de nanostructures en l'absence de gabarit.

#### **II.3.2.1. Additifs**

Des tensioactifs ont été utilisés dans la synthèse des HDL afin de moduler la taille des particules, leur cristallinité et leur morphologie. Ainsi, des microsphères de MgAl-HDL qui ressemblent à du corail ont pu être synthétisées par une méthode solvothérmale sous agitation rapide, dans un solvant mixte d'éthylène glycol et du méthanol en présence du tensioactif dodécylsulfate (DS :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ ).<sup>35</sup> Les auteurs expliquent la nano-structuration via un mécanisme (Figure 3) lié à l'auto-assemblage de nano-feuillets d'HDL sous l'action du mélange des solvants impliqués.

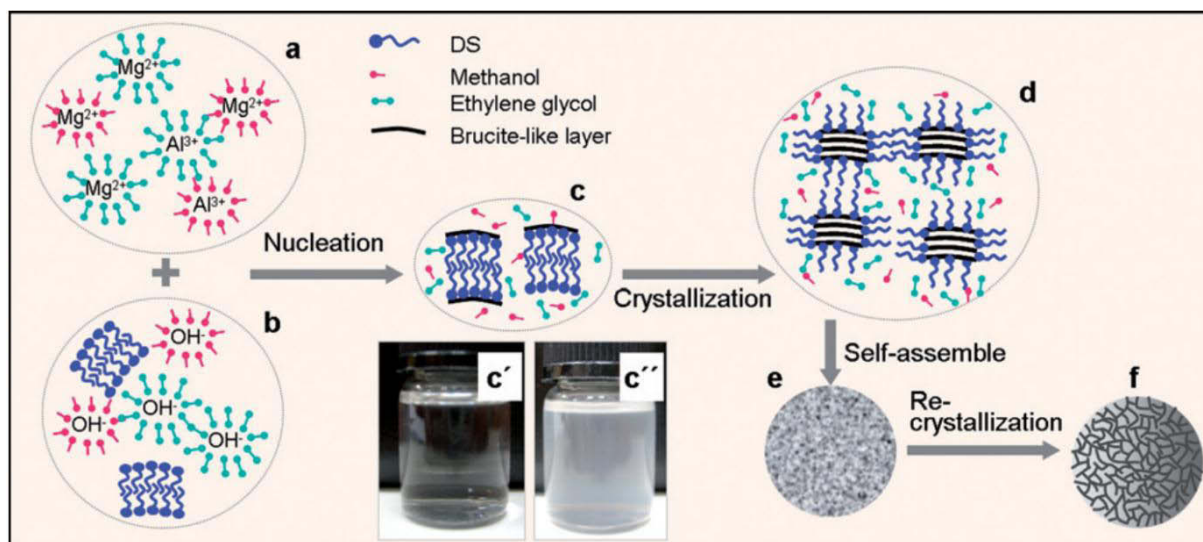


Figure 3: Illustration schématique du mécanisme de formation des microsphères d'HDL.<sup>35</sup>

D'autre part, la synthèse directe des feuillets d'HDL déformés et intercalés par des petits anions inorganiques est difficile. La flexibilité des feuillets HDL a été étudié expérimentalement en utilisant les deux méthodes de synthèse classique : la coprécipitation et la méthode urée dans des solutions contenant la tensioactif dodécylsulfate (DS) comme gabarit de contrôle de la morphologie et comme anion interlamellaire.<sup>84</sup> La morphologie des feuillets courbés ou pliés d'une phase MgAl-HDL de départ est conservée soit pendant la décomposition du DS interlamellaire en  $\text{SO}_4^{2-}$ , soit pendant l'échange anionique des DS par les  $\text{CO}_3^{2-}$  (Figure 4). Une étude comparable a été également réalisé en utilisant un autre tensioactif : la dodecanesulfonate (SAS :  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SO}_3^-$ ).<sup>85</sup>

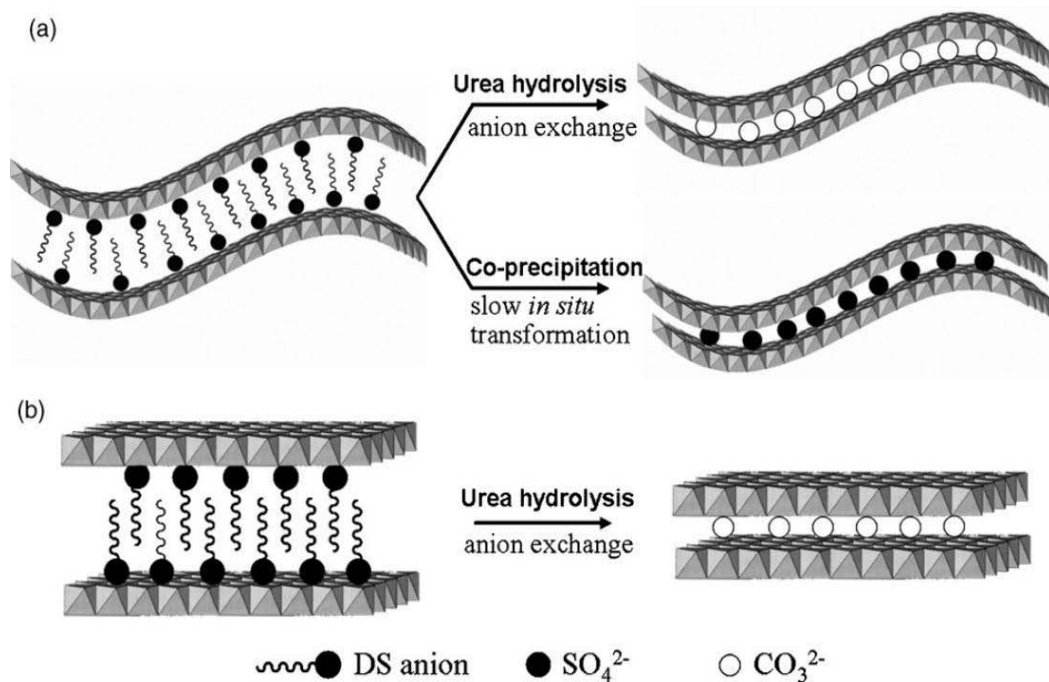


Figure 4: Illustration schématique de la transformation du DS intercalé dans l'HDL avec (a) feuillet plié et (b) feuillet plane. Lors de cette transformation, la morphologie de l'HDL est conservée.<sup>84</sup>

Wang et al ont également mis en évidence la possibilité de contrôler la morphologie de la phase NiAl-HDL grâce à l'utilisation d'un bio-polymère. La présence d'alginate  $[(C_6H_8O_6)_n]$  dans le milieu réactionnel lors de la synthèse par la méthode urée induit alors l'auto-assemblage des feuillets et la formation de nanostructures sphériques tridimensionnelles.<sup>86</sup> La morphologie des agrégats d'HDL dépend de plusieurs paramètres de synthèse dont le temps du traitement hydrothermal, la concentration des ions métalliques (Figure 5), et la température de réaction. De fortes interactions entre les cristaux d'HDL et l'alginate sont responsables des changements morphologiques des particules d'HDL.

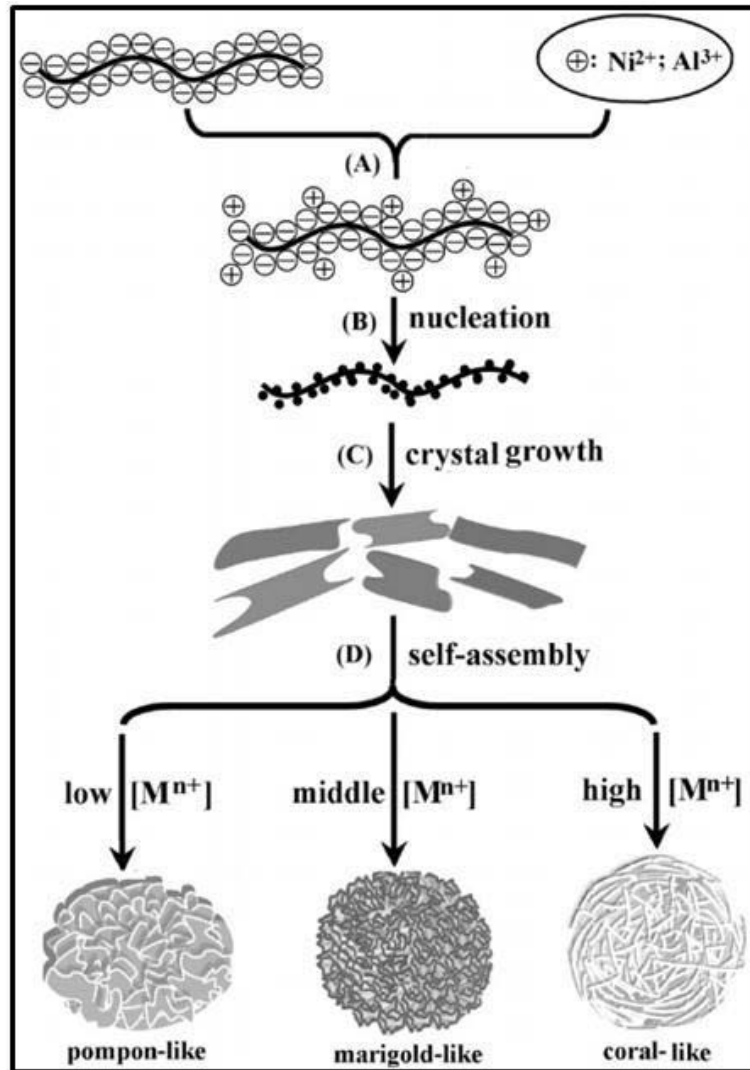


Figure 5: Illustration schématique du mécanisme de formation des nano-structures 3D du NiAl-HDL.<sup>86</sup> (A) Attraction électrostatique entre les ions métalliques et les groupes carboxyliques de l'alginate. (B) L'alginate aide à la nucléation des cristaux d'HDL. (C) Formation de nano-feuillets primaires d'HDL. (D) Formation de différentes morphologies 3D par auto-assemblage d'un grand nombre de nano-feuillets d'HDL primaires à différentes concentrations d'ions métalliques.

### II.3.2.2. Gabarit solides

D'autres structures 3D d'HDL synthétisées par coprécipitation sont préparées en présence des microsphères de polystyrène (PS) pour mouler la charpente d'HDL.<sup>87</sup> Li et al<sup>12</sup> ont rapporté la préparation de particules sphériques creuses d'HDL avec les microsphères de PS comme gabarit solide (Figure 6). Dans le processus de préparation, les nanofeuillets exfoliés de MgAl-HDL ont été assemblés avec de la poly(sodium 4-styrène sulfonate) (PPS) en utilisant la technique couche par couche (Layer by Layer : LBL) sur les microsphères de PS pour obtenir un composite (PS/HDL) avec une structure de coquille qui a été calcinée à



480°C pour retirer le gabarit organique et ensuite réhydratés à l'air humide pour reconstruire la structure de l'HDL.

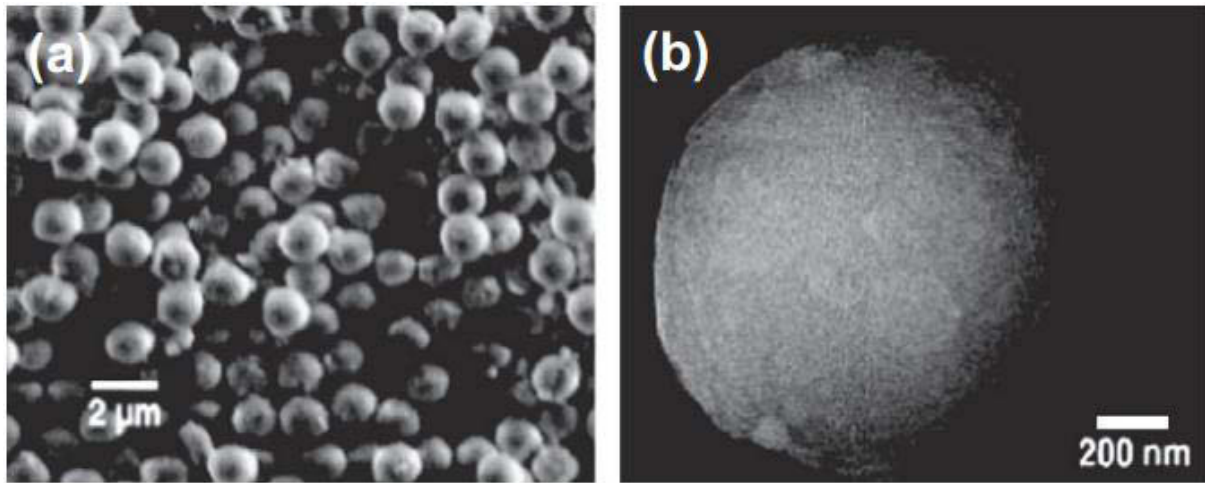


Figure 6: (a) et (b) photo MEB du matériau nanocomposite HDL-PS.<sup>12</sup>

La méthode des opales inverses a aussi été développée au laboratoire afin d'accéder à des phases HDL macroporeuses. Cette méthode utilise des cristaux colloïdaux et permet l'obtention de matériaux macroporeux avec un arrangement tridimensionnel de pores ordonnés (Figure 7). Ces structures HDL macroporeuses ont été obtenues par infiltration successive d'une solution de précurseurs puis de soude dans les interstices d'un empilement compact de billes monodisperses de polystyrène. Une fois le solide formé par précipitation, la macroporosité est libérée grâce à l'élimination par solubilisation ou calcination des billes structurantes.<sup>88</sup>

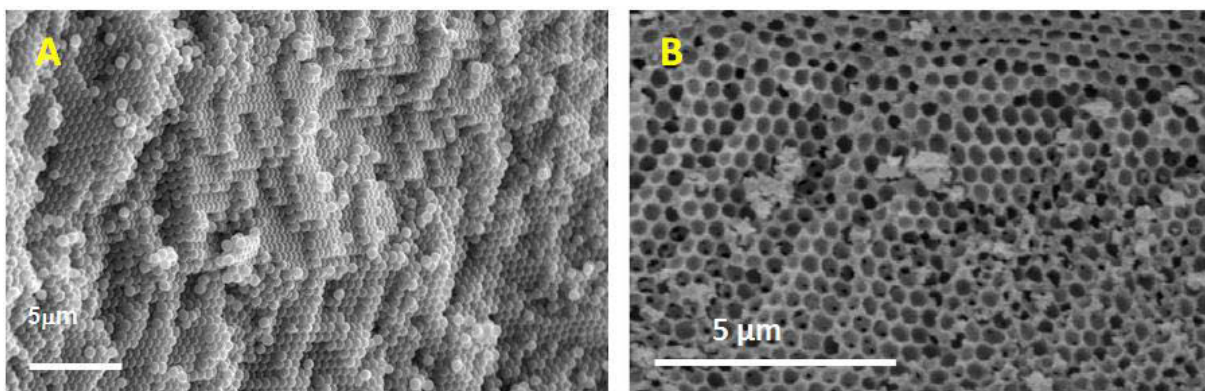


Figure 7: Clichés MEB (A) d'un cristal de PS obtenu par centrifugation et (B) d'une opale inverse de MgAl<sup>88</sup>

### **II.3.2.3. Synthèse par émulsion**

Afin de contrôler la croissance des particules d'HDL, des synthèses en présence d'émulsion ou encore de micro-émulsion sont également envisageables. Une émulsion est un système hétérogène composé de deux liquides non miscibles généralement de l'eau (E) et de l'huile (H). L'un des deux liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttelettes, d'huile dans l'eau (émulsion direct) ou d'eau dans l'huile (émulsion inverse), la première phase citée étant la phase dispersée. La dispersion dans ces systèmes est instable car il y a création d'une tension interfaciale. Pour augmenter la stabilité du système, il faut diminuer cette tension. Pour cela des additifs tels que les tensioactifs (CTAB, DDS) sont utilisés comme stabilisants de l'interface eau/ huile et structurants.

Les microémulsions quant à elles sont des solutions micellaires transparentes dont le diamètre des gouttes est inférieur à 100 nm. Elles caractérisent des systèmes thermodynamiquement stables.<sup>89</sup> Ces systèmes sont constitués d'une phase huileuse, d'eau et de tensioactif. Certains tensioactif (TA) fréquemment utilisés (DDS...) nécessitent l'utilisation d'un co-surfactant (souvent un alcool à chaîne longue), dont le volume de la chaîne hydrocarbonée est très différent de celui du tensioactif, pour favoriser la formation de la microémulsion en augmentant la déformabilité de l'interface.<sup>90</sup> La microémulsion synthétisée permet en particulier de confiner la synthèse de nombreuses nanoparticules inorganiques.<sup>91</sup>

Une technique nommée « double microémulsion »<sup>92</sup> a été utilisée pour préparer des phases MgAl, NiAl et ZnAl-HDL.<sup>93</sup> Avec cette technique, deux microémulsions eau dans l'huile de bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr/n-butanol/isooctane/eau) sont mélangées, contenant chacune l'un des réactifs qui contribuent à la précipitation. L'échange intermicellaire des solutés est alors essentiel pour la formation du produit désiré.<sup>94</sup> Les gouttelettes, soumises au mouvement Brownien, entrent continuellement en collision pour mener à la formation des dimères de courte durée avec mélange du contenu aqueux. Ce processus dynamique assure une répartition homogène des réactifs à l'intérieur des réservoirs de gouttelettes d'eau et ainsi la formation de nanoparticules monodispersées (Figure 8).

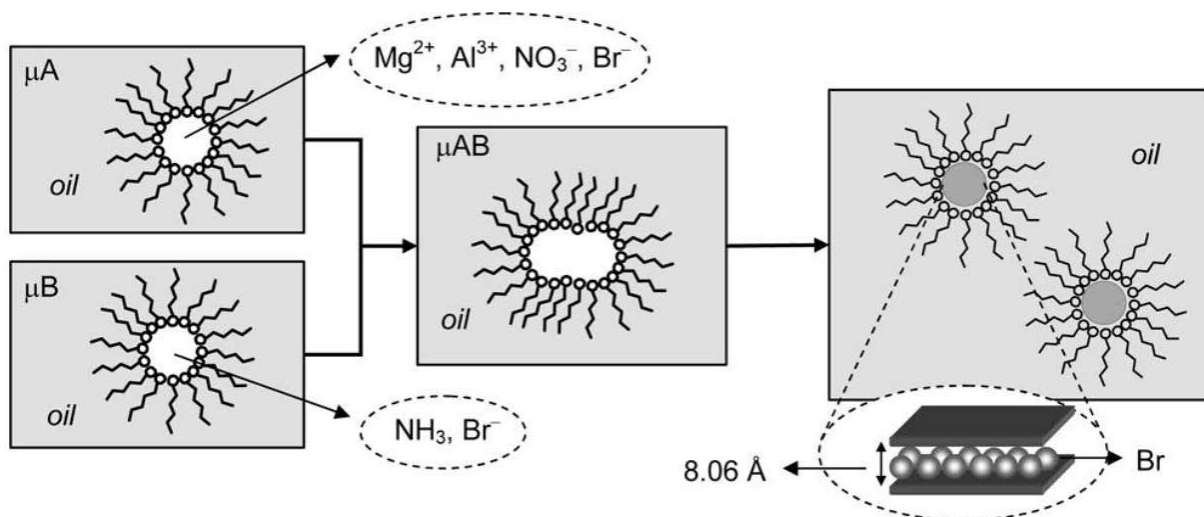


Figure 8: Schéma représentatif des différentes étapes de la technique « double microémulsion » utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'HDL.<sup>93</sup>

Les résultats de cette étude montrent qu'il est relativement facile d'obtenir une grande variété de nanoparticules de  $M^{II}$ - $Al^{III}$ -HDL, souhaitable afin d'envisager des développements dans plusieurs domaines des nanotechnologies.

Hu et al ont également décrits le contrôle de la synthèse de phase  $Mg_2Al$ -HDL dans un système de microémulsion inverse : eau dans l'huile.<sup>95</sup> La synthèse d'HDL a été réalisée dans une microémulsion inverse de dodécylsulfate de sodium (NaDDS)-eau-isooctane avec un rapport molaire eau/ tensioactif = 24. Les étapes de la synthèse (Figure 8) sont :

- Mélange de deux microémulsions, une contenant les sels métalliques et l'autre de la soude.
- Echange des cœurs aqueux.
- Coprécipitation confinée au sein des gouttelettes.

Cela a permis d'obtenir des plaquettes d'HDL de taille nanométrique avec un diamètre compris entre 40 et 50 nm et une épaisseur de 10 nm. D'autres modifications de la microémulsion inverse, basées sur l'utilisation de copolymères triblocs lors de la cristallisation, ont permis d'induire différentes orientations de la croissance des HDL. Ainsi des morphologies en forme de rubans ou encore de ceintures ont été observées.

Dans la littérature pour un système Eau/ Huile/ Tensioactif donné, certaines variables de synthèse contrôlent la taille des particules. Parmi ces variables, le rapport molaire  $\omega = [H_2O]/ [TA]$  détermine la taille des gouttelettes d'eau stabilisées par le Tensioactif dans la

phase huileuse et donc la taille des microréacteurs. Dans le système de microémulsion, les chaînes hydrocarbonées du tensio-actif ont tendance à s'auto-assembler afin de minimiser le contact avec les molécules d'eau. Wang et son équipe de travail ont discuté ce paramètre et ses effets sur le contrôle de la taille des particules de la phase CoAl-HDL synthétisé cette fois ci par la méthode urée en chauffant la solution à 90°C pendant 4 jours .<sup>96</sup>

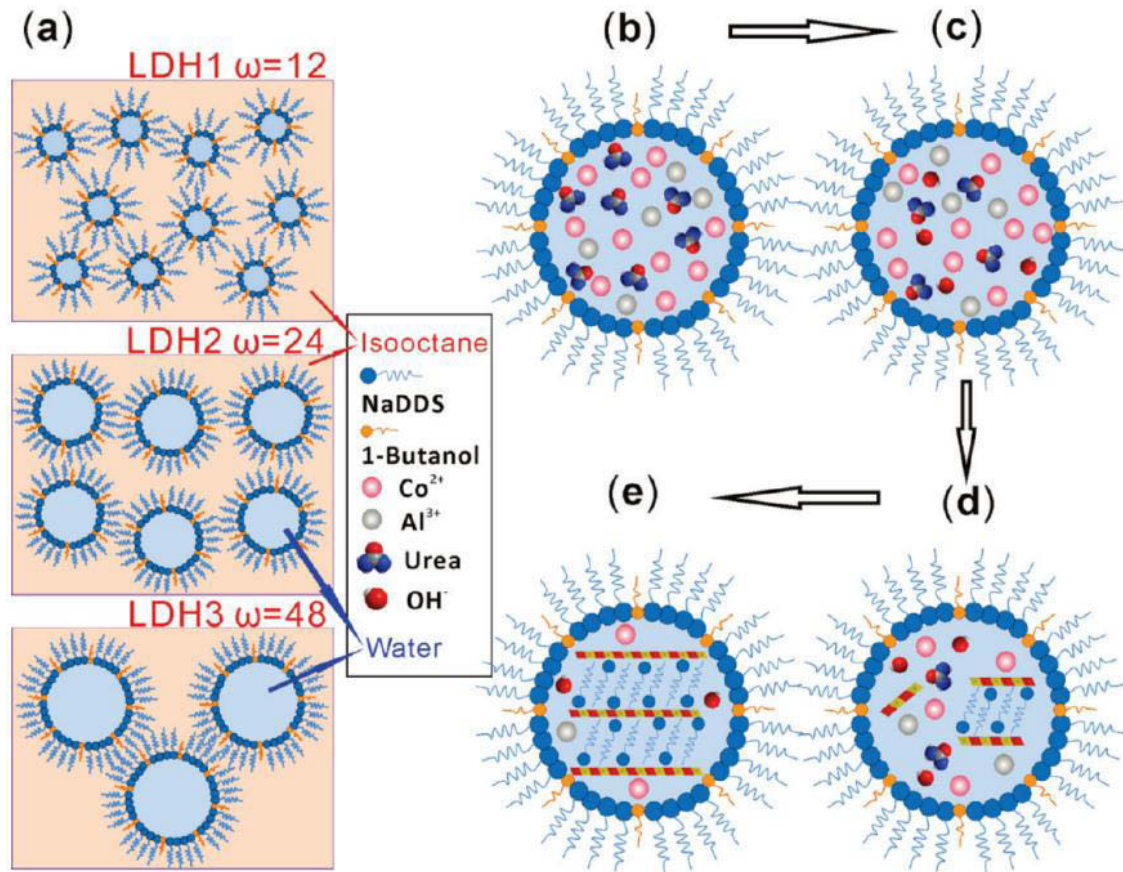


Figure 9: Représentation schématique<sup>96</sup> de la formation de nanoplaquettes d'HDL dans une microémulsion inverse: (a) trois microémulsions avec des  $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{TA}]$  différents de, (b) mélange de sels métalliques et d'urée à l'intérieur d'une micelle, (c) début d'hydrolyse de l'urée, (d) cristallisation de la phase HDL et (e) l'HDL final dans un réservoir d'eau.

Pour tous les systèmes quelle que soit la valeur de  $\omega$ , les micelles apparaissent avec les têtes hydrophiles des molécules de tensioactif à l'intérieur de l'agrégation alors que les chaînes hydrophobes sortent dans la phase huileuse. La taille des réservoirs d'eau encapsulée par les molécules de tensioactif peut être ajustée en faisant varier le rapport molaire  $\omega$  (Figure 9). Cette méthode a également été utilisée avec succès pour la synthèse d'une phase NiAl-HDL.<sup>97</sup>

### III. Structure des HDL

#### III.1. Polytypisme des phases HDL

La structure des phases HDL est caractérisée par des interactions forte de type iono-covalentes au sein des feuillets hydroxydes et des interactions faibles de type Van der Waals et liaisons hydrogène entre les feuillets (le long de la direction d'empilement des feuillets). Ces interactions faibles dans la direction d'empilement des feuillets sont à l'origine du phénomène du polytypisme des composés HDL. Aussi, il existe ainsi différents polytypes HDL qui diffèrent par la séquence d'empilement des feuillets hydroxydes.

La maille élémentaire des minéraux de type Hydrotalcite peut comprendre plusieurs feuillets de type brucite, produisant donc des cristaux avec différents polytypes. Par exemple, la maille élémentaire de la phase minérale  $MgAl-CO_3$  peut être à deux feuillets dans la Manasseite (polytype 2H) ou à trois feuillets dans l'Hydrotalcite (polytype 3R). D'autres polytypes de différentes compositions chimiques, comprenant un ou six feuillets ont été également décrits.<sup>98, 99</sup> Bookin et Drits ont beaucoup contribué à la compréhension du polytypisme dans les phases HDL.<sup>100</sup> Dans le paragraphe suivant, nous reprenons la nomenclature qu'ils ont établie pour la classification du polytypisme dans le système HDL

#### III.2. Classification selon Bookin et Drits<sup>100</sup>

Ce paragraphe présente la déduction systématique et théorique des polytypes possibles de l'hydrotalcite. Nous commençons par les polytypes ayant des mailles hexagonales avec  $a = a_0 \sim 3\text{Å}$  et une périodicité le long de l'axe c de 1, 2, 3, et 6 feuillets. Les sites cristallographiques des groupes OH dans les feuillets brucitiques sont représentés par les lettres majuscules A, B, et C, et les positions des cations métalliques dans les feuillets par des minuscules a, b et c (Figure 10a).

Supposons que la surface supérieure du premier feuillet brucitique est une couche hydroxyle dans laquelle les groupes OH occupent les sites A; les cations remplissent les positions octaédriques b et la surface inférieure est formée par des groupes OH qui occupent les sites C. Un tel feuillet peut être représenté symboliquement par AbC. Pour alléger la notation, les symboles attribués aux positions des cations sont souvent supprimés.

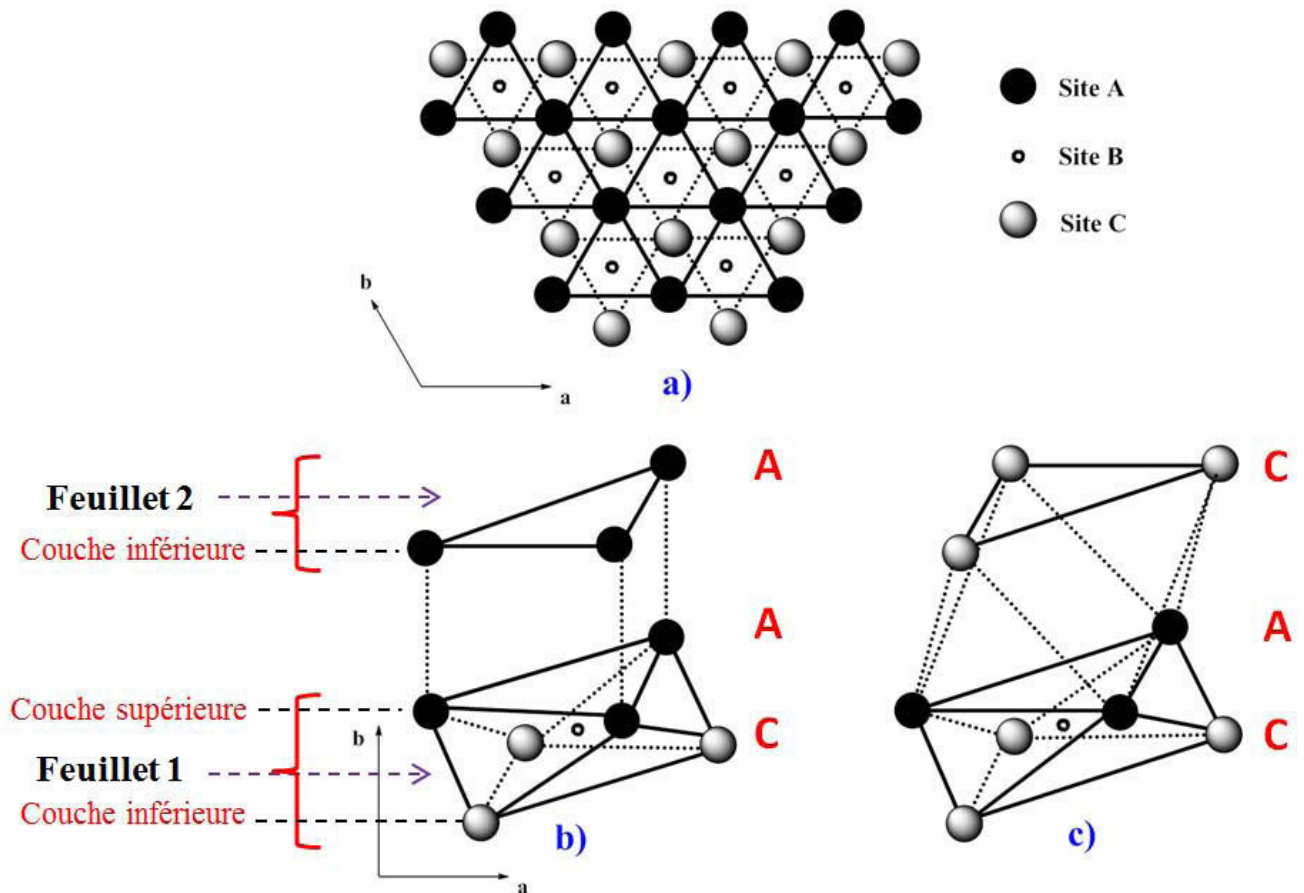


Figure 10: Segment de la structure d'hydroxalcite : a) empilement hexagonale des atomes dans le feuillet brucitique, b) empilement des feuillets avec un interfeuillet de type P, (c) empilement des feuillets avec un interfeuillet de type O.<sup>100</sup>

Dans la simulation des polytypes, on suppose que les groupes OH de la couche inférieure du feuillet brucitique suivant peuvent occuper l'une des positions A, B ou C. S'ils résident dans les sites A, les groupements OH qui se font face ( $2 \times 3\text{OH}$ ) forment un prisme dans l'espace interlamellaire (Figure 10b). Ce type d'interfeuillet définit un environnement prismatique noté P et/ou par un signe égal (=). Si par contre, les groupes OH de la couche inférieure du feuillet résident dans les sites B ou C, les groupements OH qui se font face forment un octaèdre dans le domaine interlamellaire (Figure 10c) et il en résulte un environnement octaédrique dans l'interfeuillet noté O ou par un tiret (-). La classification Bookin et Drits tient compte à la fois de la symétrie cristalline (hexagonale H ou rhomboédrique R) et de la symétrie des sites de l'espace interlamellaire P et O.

Les différents polytypes HDL sont ainsi déduits de l'empilement du feuillet AC permettant de les considérer comme un « synthon » structural.<sup>101</sup>

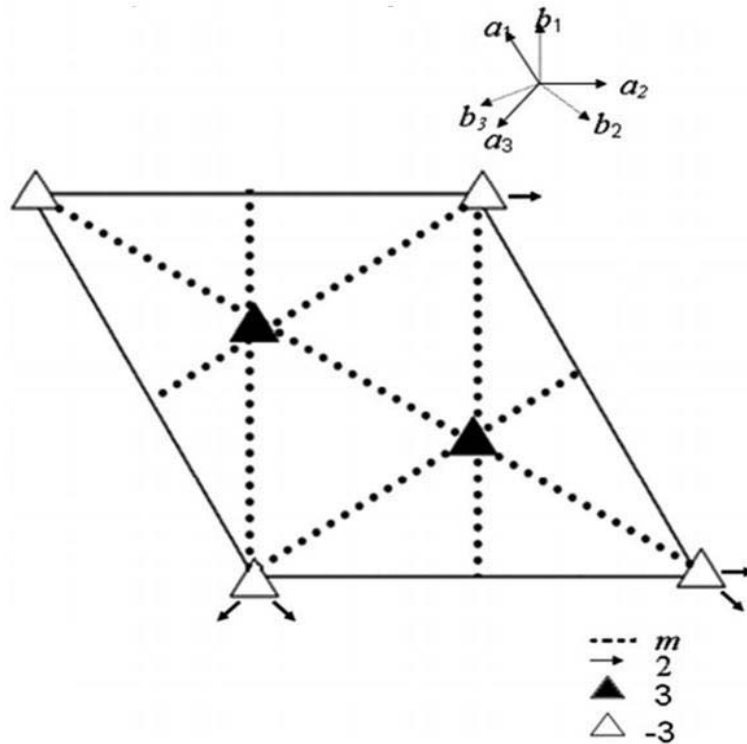


Figure 11: Schéma des éléments de symétrie présents dans un seul feuillet.<sup>101</sup>

Comme indiqué sur la Figure 11, le feuillet ou synthon AC possède les éléments de symétrie suivant :

- axes d'ordre 3 et  $\bar{3}$  perpendiculaires au feuillet et parallèles à la direction d'empilement, en position  $(0, 0, z)$ ,  $(1/3, 2/3, z)$  et  $(2/3, 1/3, z)$ .
- axes d'ordre 2 parallèles au feuillet.
- plan miroir perpendiculaire au feuillet.

Le groupe d'espace du feuillet est ainsi  $P\bar{3}2/n1$ .

### III.3. Différentes séquences d'empilement du synthon AC

Pour conserver la symétrie d'ordre 3 rhomboédrique, l'empilement des feuillets successifs peut s'effectuer selon les trois vecteurs  $(0, 0, z)$ ,  $(1/3, 2/3, z)$  et  $(2/3, 1/3, z)$ ,  $z$  étant la distance interlamellaire, ainsi que leurs combinaisons.

Une autre façon pour conserver cet axe d'ordre 3 est de considérer l'empilement d'un feuillet AC et de son image dans un miroir selon l'un des vecteurs ci-dessus. Ceci génère un polytype « 2 couches » ; par contre les axes d'ordres 3 de deux feuillets adjacents reliés par un miroir deviennent alors un axe colloïdale  $6_3$  (symétrie hexagonale).

### III.3.1. Polytype à 1 couche

L'empilement de feuillets de type AC exactement les uns au-dessus des autres (vecteur d'empilement 00z) conduit à un polytype 1 couche avec une maille hexagonale désignée par 1H ; les groupements OH forment des sites octaédriques dans l'espace interlamellaire.

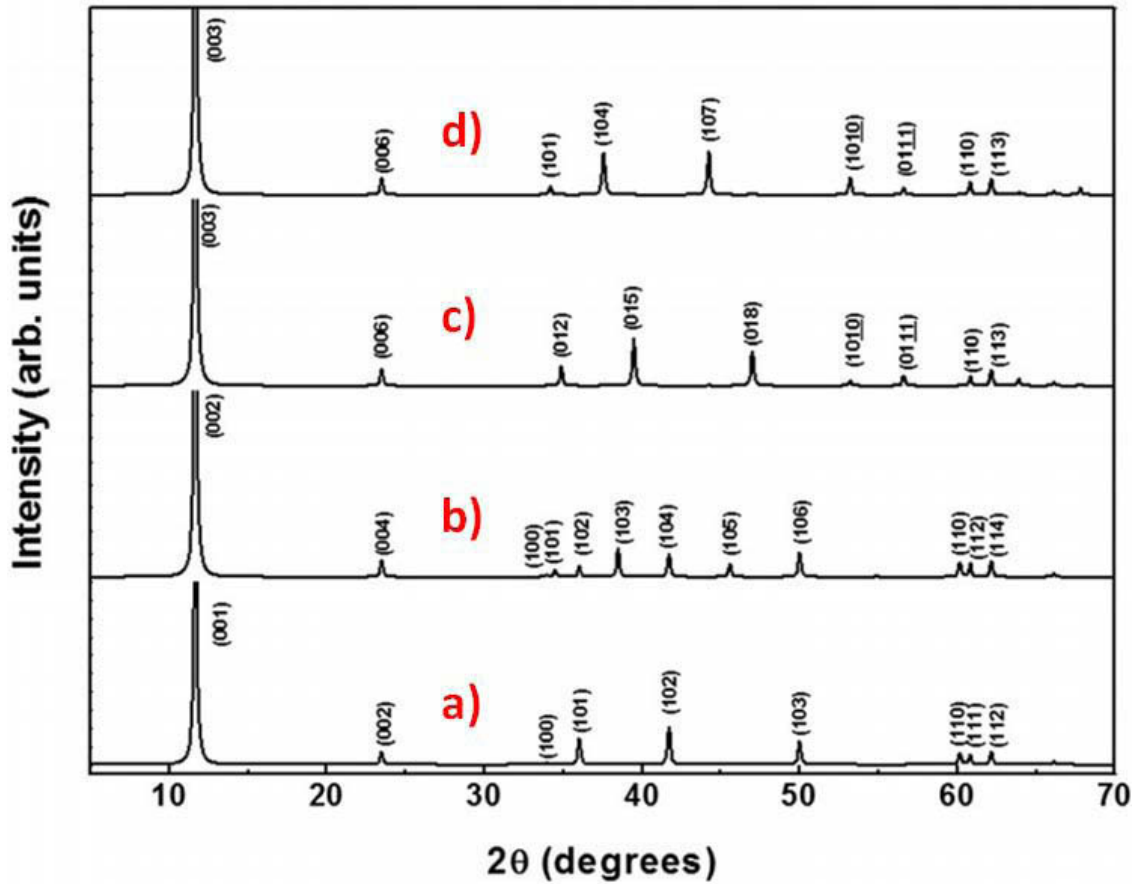


Figure 12: Diagrammes RX correspondant aux différents polytypes : a) 1H, b) 2H<sub>1</sub>, c) 3R<sub>1</sub> et d) 3R<sub>2</sub>.<sup>101</sup> Le diagramme RX d'un polytype 1H est donné par la Figure 12-a.

### III.3.2. Polytype à 2 couches

Les polytypes à 2 couches peuvent être obtenus par l'empilement de feuillets AC et CA en utilisant les vecteurs d'empilement (0, 0, z), (1/3, 2/3, z) et (2/3, 1/3, z) ou une combinaison de ceux-ci. Ainsi, le vecteur (0, 0, z) génère une maille hexagonale AC=CA et des environnements prismatiques dans l'espace interlamellaire ; ce polytype est noté 2H<sub>1</sub>.

L'application du vecteur d'empilement (1/3, 2/3, z) génère une maille AC-AB avec des sites interlamellaires de géométrie octaédriques ; ce polytype est noté 2H<sub>2</sub>.



Enfin, le vecteur  $(2/3, 1/3, z)$  génère également un polytype de séquence AC-BC-AC aussi noté  $2H_2$  et énantiomère du précédent.

### III.3.3. Polytype à 3 couches

Le nombre de combinaisons ou possibilités d'empilement des couches augmente avec le nombre de couches.

Dans le cas des polytypes 3 couches, il existe 9 empilements possibles dont 2 de symétrie hexagonale et 7 de symétrie rhomboédrique.

L'application du vecteur  $(2/3, 1/3, z)$  aux trois couches successives AC=CB=BA=AC conduit à une maille de symétrie rhomboédrique avec des environnements prismatiques dans l'espace interlamellaire ; ce polytype est noté  $3R_1$ .

De la même façon, l'application du vecteur  $(1/3, 2/3, z)$  génère aussi une maille de symétrie rhomboédrique mais avec des environnements octaédriques pour l'espace interlamellaire ; la séquence d'empilement est AC-BA-CB-AC et le polytype correspondant est noté  $3R_2$ .

Pour toutes ces séquences, les diagrammes RX correspondant ont été simulés notamment en utilisant le programme DIFFaX.<sup>102</sup> Les polytypes 2H conduisent à la symétrie de Laue  $6/mmm$  alors que les polytypes 1H et 3R possèdent la symétrie  $\bar{3}m$  (Tableau 1).

Tableau 1: Vecteurs d'empilement qui conservent la symétrie à 3 couches du synthon  $[MX_2]$ , les symétries de Laue correspondantes du cristal et la symétrie locale du site interlamellaire.<sup>101</sup>

Polytype	Stacking vector	Laue Symmetry	Interlayer site symmetry
1H	$(0, 0, 1)$	$\bar{3}m$	$D_{3d}$
$2H_1$	Reflection followed by $(0, 0, 1)$	$6/mmm$	$D_{3h}$
$2H_2$	Reflection followed by $(1/3, 2/3)$ / $(2/3, 1/3)$	$6/mmm$	$D_{3d}$
$3R_1$	$(2/3, 1/3)$	$\bar{3}m$	$D_{3h}$
$3R_2$	$(1/3, 2/3)$	$\bar{3}m$	$D_{3d}$

### III.4. Effet de la nature de l'anion

Le polytype  $3R_1$  de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) est le plus souvent observé dans le cas des matériaux HDL synthétiques.

L'observation des raies d'indice  $0kl$  notamment les raies 012, 015 et 018 sur le diagramme de diffraction X confirme la présence d'un polytype  $3R_1$  (Figure 13).

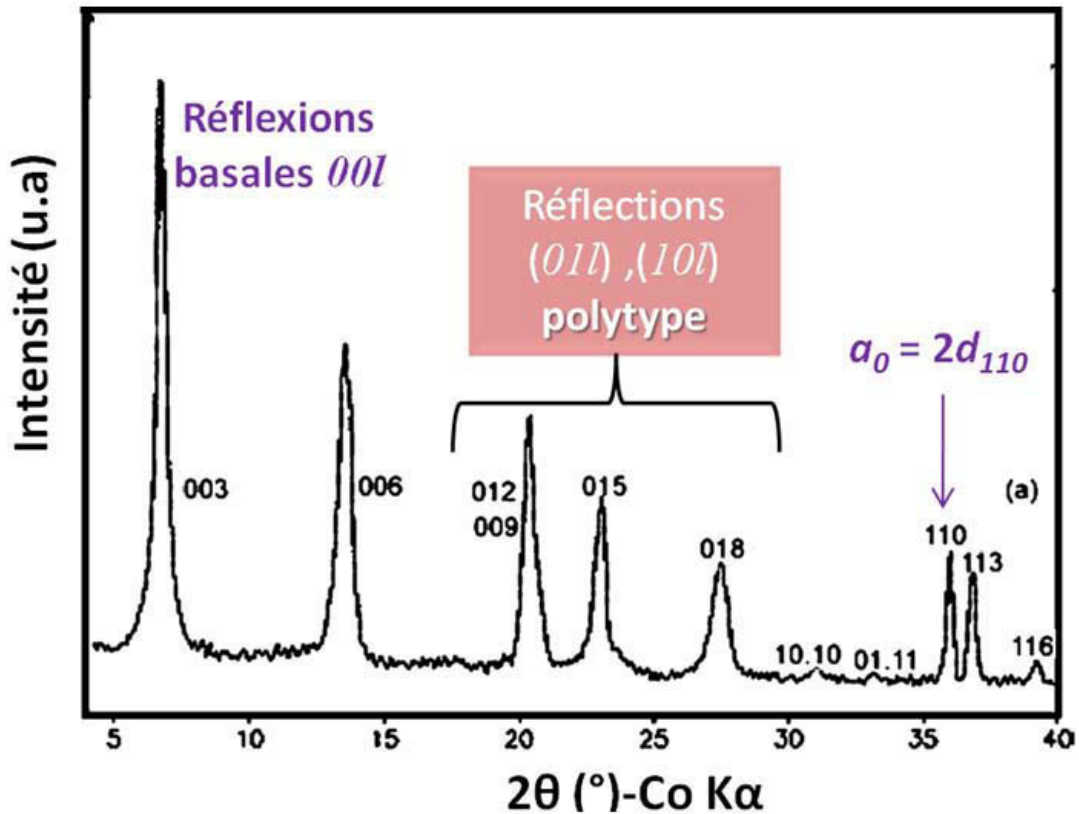


Figure 13: Diffractogramme RX de l'Hydrotalcite. Polytype  $3R$ , symétrie rhomboédrique  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0,306 \text{ nm}$ ,  $c = 2,34 \text{ nm}$ .

Dans le cas d'anions carbonate, l'environnement prismatique formé par les groupements OH de deux feuillets adjacents permet une optimisation des interactions par liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène selon le schéma présenté sur la Figure 14.

Dans le cas d'espèces interlamellaires présentant une géométrie tétraédrique comme les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , la diversité des polytypes augmente considérablement, cette géométrie s'accommodant à la fois d'un environnement prismatique et octaédrique (Figure 14b et Figure 14c).

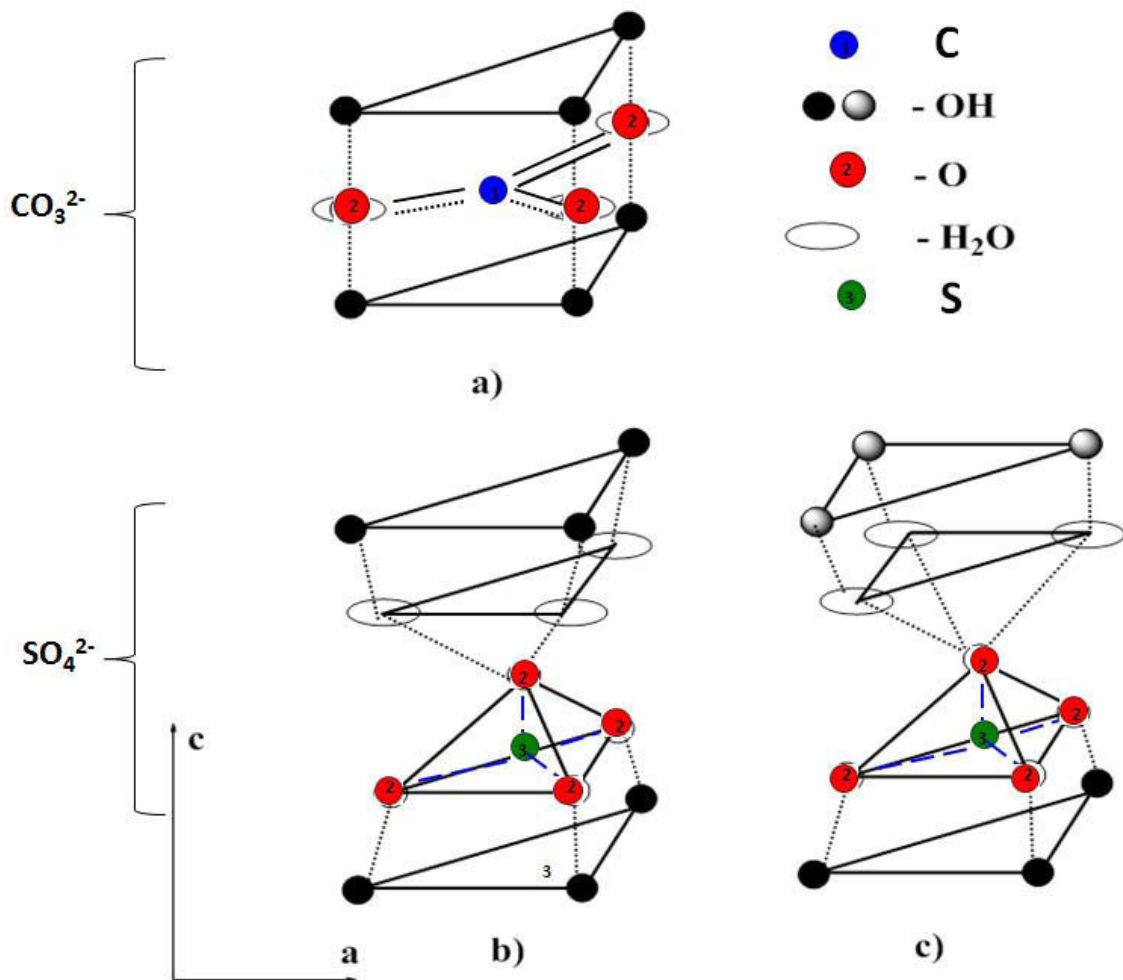


Figure 14: Arrangement des molécules d'eau et (a) des anions carbonate occupant des sites interlamellaires de type P, (b) des anions sulfate occupant des sites interlamellaires de type P et c) des anions sulfate occupant des sites interlamellaires de type O. Les groupements OH sont les hydroxyles du feuillet brucitique; les O sont les atomes d'oxygène des anions interlamellaire. Les lignes en pointillé représentent les liaisons hydrogène dans l'espace interlamellaire.<sup>103</sup>

Dans le cas des anions carbonate, les molécules d'eau occupent les mêmes sites cristallographiques que les atomes d'oxygène de l'anion.

Dans le cas des anions sulfate, si la position de la base tétraédrique par rapport à la couche hydroxyle du feuillet brucitique est suffisamment rigide, la liaison entre l'atome d'oxygène apicale avec les groupements hydroxyles de la couche supérieure se fait à travers les molécules d'eau (Figure 14b et c).<sup>103</sup>

Noter qu'en fonction des conditions de stockage (atmosphère sèche ou humide), les phases HDL intercalées par des anions sulfate peuvent se déshydrater ou incorporer des

molécules d'eau supplémentaires ce qui peut rendre difficile la détermination du polytype.<sup>99</sup>  
104

### III.5. Désordre lié à des défauts d'empilement

On désigne par défauts d'empilement, en premier lieu, la perte de périodicité de la séquence d'empilement liée au polytype. L'appellation « turbostratique » quant à elle désigne un empilement de feuillets d'orientation aléatoire autour de l'axe *c* commun dans la direction d'empilement.

Il existe enfin l'interstratification qui correspond à la superposition de 2 ou plusieurs types de couches et/ou interfeuillets de natures chimiques différentes.

Les différents défauts d'empilement produisent un élargissement non uniforme des pics de diffraction X, caractéristique du type de défaut. Des simulations à l'aide du programme DIFFaX sur des échantillons de Ni(OH)<sub>2</sub> (fortement désordonnés) ont ainsi montré que les défauts d'empilement élargissent les réflexions *h0l*, tandis que la turbostraticité provoque un élargissement asymétrique des réflexions *hk0* alors que l'interstratification élargit tous les réflexions hors *hk0*.<sup>105</sup>

Ramesh et al ont classé et quantifié les défauts d'empilement dans la phase Ni(OH)<sub>2</sub> et décrit l'élimination progressive de ces défauts pour obtenir à la fin une phase bien ordonnée.<sup>106</sup> Ils montrent que les défauts d'empilement disparaissent progressivement par un traitement hydrothermal à différentes températures (338 à 473 K) et pour différentes durées (5 à 48h). Les défauts de type 3R<sub>2</sub> (17 à 20% de défaut d'empilement de type 3R<sub>2</sub> dans une matrice 1H) évoluent ainsi vers des défauts de type 2H<sub>2</sub> à 413 K puis l'ensemble devient 1H à 473 K.

Malgré les efforts de synthèse réalisés, l'obtention de l'hydroxyde de nickel exempt de défauts d'empilement semble difficile. Selon la méthode de préparation les résidus de défauts d'empilement restent compris entre 1 à 3 %.<sup>107</sup>

Concernant les défauts d'empilement dans les phases HDL, ils ont été étudiés entre autre par Bellotto et al. par Diffraction des rayons X (affinements Rietveld et simulations DIFFaX) dans le cas des systèmes MgAl, MgGa et NiAl intercalés par des anions carbonate et obtenus par la méthode de coprécipitation.<sup>108</sup> Ces auteurs ont montré que la plupart des échantillons synthétisés présentent une séquence d'empilement aléatoire, résultant de

l'intercroissance des deux polytypes rhomboédrique ( $3R_1$ ) et hexagonale ( $2H_1$ ). Ces défauts ne disparaissent pas par traitement hydrothermal à 470 K.

Les travaux de Radha et al. ont montré que la densité des défauts d'empilement observés dans le cas de  $\text{CoAl-CO}_3$ , obtenu par coprécipitation, varie avec la valeur du pH de coprécipitation.<sup>109</sup> Ainsi, la phase  $\text{CoAl-CO}_3$  précipitée à  $\text{pH} = 8$  incorpore un pourcentage de défauts d'empilement, 20%, par rapport à celle préparée à  $\text{pH} = 10$  qui contient-elle 55% de défauts. Ces défauts qui correspondent à un mélange de deux polytypes  $3R_1$  et  $2H_1$  ne sont pas éliminés par un traitement hydrothermal à différentes température (335 - 453K).

Radha et al. ont aussi étudié le système  $\text{NiAl-CO}_3$  synthétisé à la fois par la méthode de coprécipitation et la méthode urée.<sup>110</sup> Les simulations effectuées sur l'échantillon synthétisé par coprécipitation montrent que l'élargissement des réflexions  $0kl$  observé sur le diffractogramme X est dû à la présence de 50% de polytype  $2H_1$  incorporé au sein d'une matrice  $3R_1$  (Figure 15).

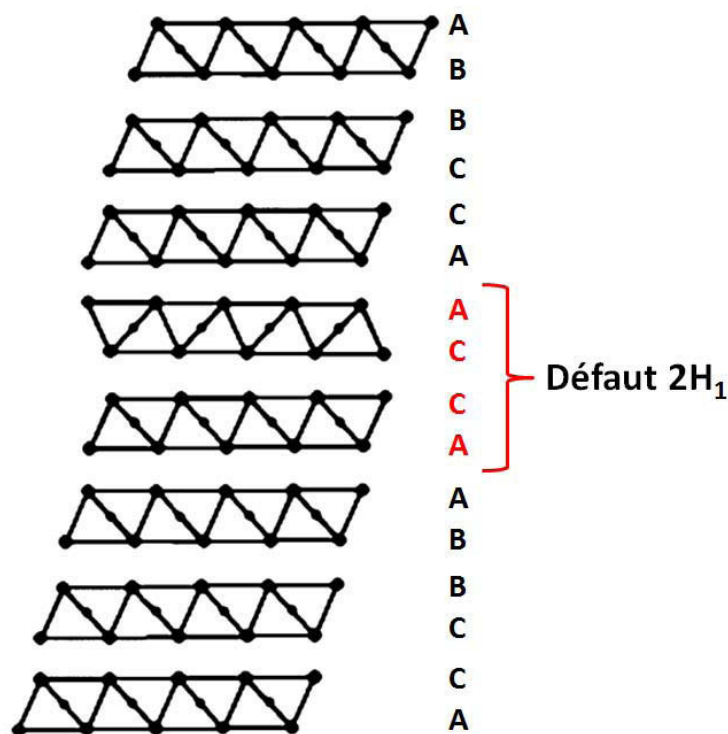


Figure 15: Représentation schématique d'un polytype  $3R_1$  dont la séquence est interrompue par l'incorporation aléatoire du défaut  $2H_1$  (seuls les feuillets hydroxydes sont représentés).<sup>110</sup>

La méthode urée permet de jouer sur la cinétique de précipitation, un facteur jugé déterminant pour atteindre des taux de cristallinités élevés. Ceci a été vérifié par Radha et al. qui montrent l'élimination progressive du désordre d'empilement sur un ensemble d'échantillons préparés dans une gamme de température entre 373 à 453 K : le taux de défauts

passé ainsi de 25 % à 373 K à 7 % pour les échantillons préparés à 453 K.<sup>110</sup> Ceci est attribué à une amélioration du processus de nucléation avec la température, néanmoins, malgré la forte cristallinité des échantillons obtenus par cette méthode, les défauts d'empilements demeurent.

Kamath et al. ont aussi étudié le polytypisme dans le système LiAl-X (avec X = Cl, Br) et les changements structuraux qui s'opèrent à différentes températures par traitement hydrothermal.<sup>111</sup> Ils constatent ainsi que ces phases présentent un désordre turbostratique. Le chauffage entre 100 et 275 °C permet la déshydratation du produit et une mise en ordre des espèces interlamellaires X<sup>-</sup> (X = Cl, Br) qui migrent vers des sites de multiplicité plus faible (sites 6h vers sites 2a, 2c, 2d) afin d'optimiser les interactions avec le feuillet hydroxyde.<sup>112</sup> Cette mise en ordre de l'espace interlamellaire n'a pas d'effet sur les défauts d'empilement qui demeurent persistents. Dans le cas de la phase LiAl-HDL intercalée par les anions carbonate (système monoclinique-polytype 1M)<sup>113</sup>, les cristallites sont largement affectées par des défauts d'empilement qui entraînent à un élargissement de toutes les réflexions *hkl* du diffractogramme RX sur poudre. Les simulations par DIFFaX montrent que ces défauts d'empilement sont de type 2O (polytype orthorhombique) au sein de la matrice de polytype 1M. D'autre part, la déshydratation du domaine interlamellaire par chauffage introduit un désordre turbostratique ce qui est à l'opposé du comportement des phases LiAl-X (X = Cl, Br) intercalées par des anions halogénures (paragraphe précédent).

Plusieurs facteurs semblent déterminer l'ordre/ le désordre et la cristallinité dans le système HDL. En règle générale, lorsque la symétrie de l'anion intercalé correspond à la symétrie locale du site interlamellaire, l'ordre est favorisé ; pour d'autres symétries un désordre d'empilement et/ou un désordre turbostratique apparaît.<sup>114</sup> Les ions carbonate et chlorure incorporés dans une matrice ZnAl-HDL conduisent à un ordre d'empilement de type 3R<sub>1</sub> au niveau des feuillets hydroxydes et les espèces interlamellaires occupent des sites cristallographiques bien définis même si leur occupation est statistique.

En général, les phases HDL intercalés par les anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> adoptent le polytype 3R<sub>1</sub> et plus rarement le polytype 2H<sub>1</sub>, les deux présentant des sites interlamellaires prismatiques. Ceux-ci ne fournissent pas seulement des sites cristallographiquement bien définis pour les atomes de C et O des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, mais facilitent aussi les liaisons de type hydrogène entre les atomes d'oxygène des ions carbonate et les groupements hydroxyle des feuillets.<sup>13</sup>

Les anions tels que les ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (*T<sub>d</sub>*), BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (*C<sub>3v</sub>*) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (*C<sub>2v</sub>*) dont la symétrie ne correspond pas à la symétrie des sites interlamellaires (*D<sub>3h</sub>* ou *O<sub>h</sub>*) introduisent un nombre

important de défauts d'empilement, conduisant à des désordres turbostratiques. Radha et al. ont aussi étudié la relation entre la symétrie de coordination locale de l'anion sulfate intercalé et la symétrie du cristal.<sup>115</sup> L'anion sulfate (de symétrie moléculaire  $T_d$ ) est intercalé avec l'un de ses axes de rotation parallèle à l'axe c (direction d'empilement) ; s'il s'agit de l'axe  $C_3$  (symétrie  $C_{3v}$ ), une intercroissance de deux polytypes  $3R_1$  et  $1H$  est observée alors que s'il s'agit d'un axe  $C_2$  (symétrie de coordination  $D_{2d}$ ), on obtient un polytype  $2M$ . Lorsque l'anion sulfate maintient la symétrie  $T_d$  dans l'espace interlamellaire, un désordre turbostratique est constaté.

En conclusion, les éléments structuraux suivants qui a priori s'expriment à courte distance tels que (i) l'orientation des groupes hydroxyle dans le domaine interlamellaire, (ii) la symétrie des sites interlamellaire, (iii) la symétrie de l'anion intercalé et (iv) la configuration de l'anion, en réalité affectent l'ordre d'empilement à longue distance et donc la «cristallinité» des HDL.<sup>114</sup> La méthode de synthèse et les cinétiques de cristallisation ont également un effet majeur sur l'ordre ou le désordre et la cristallinité des HDL.<sup>73, 114, 116</sup>

## IV. Microstructure des phases HDL

L'étude de la microstructure des phases HDL est importante pour mieux comprendre leurs propriétés physiques et chimiques.

Les techniques permettant des études microstructurales sont la diffraction des rayons X, les microscopies électronique haute résolution HRTEM et à force atomique AFM et la granulométrie laser.

Bien que la diffraction des rayons X ne permette d'estimer que la dimension des domaines de cohérence, ce qui n'est pas strictement équivalent aux cristaux observés en microscopie, la DRX est une technique dite « rapide » à mettre en œuvre, d'un coût modéré et qui offre une représentation statistique d'un échantillon moyen.

L'étude microstructurale par DRX est basée sur l'analyse des profils des raies de diffraction. Ainsi, plusieurs effets contribuent à l'élargissement des pics<sup>117</sup>:

- l'élargissement instrumental qui dépend de la géométrie des faisceaux incident et diffracté (taille et divergence du faisceau) et de la distribution spectrale du rayonnement incident ;

- l'hétérogénéité de la composition chimique dans le matériau, qui se traduit par une distribution des distances interréticulaires ;
- l'hétérogénéité des déformations des domaines cohérents (distorsions);
- la taille des domaines cohérents de diffraction ;

Le profil observé  $h(2\theta)$  est la convolution de deux fonctions : une fonction  $f(2\theta)$  due à la microstructure de l'échantillon et une fonction  $g(2\theta)$  qui caractérise l'élargissement instrumental :

$$h(2\theta) = g(2\theta) * f(2\theta)$$

Avant toute analyse, une correction de l'élargissement instrumental doit être alors effectuée. La transformée de Fourier d'une fonction exprimée par un produit de convolution est le produit simple des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F(n) = H(n)/G(n)$$

où  $F(n)$ ,  $H(n)$  et  $G(n)$  sont respectivement les coefficients de Fourier normalisés des profils  $f$ ,  $h$  et  $g$ , et  $n$  est l'harmonique de Fourier. Le profil  $f(2\theta)$  qui nous intéresse peut donc être reconstitué à partir de ses coefficients de Fourier (Méthode proposée par Stokes<sup>118</sup> ; Méthode de Warren-Averbach<sup>117</sup>).

Les coefficients de Fourier peuvent être déterminés également en lissant chaque profil de diffraction par une fonction mathématique (profil analytique) qui est ajustée aux données expérimentales par une optimisation aux moindres carrés (Modélisation complète du diagramme).<sup>119</sup>

#### **IV.1. Méthode de Warren – Averbach : séparation des effets de taille et des effets de distorsions du réseau dans l'espace direct**

Dans l'espace direct, la transformée de Fourier de l'intensité diffractée est le résultat du terme de taille ( $A_L^S$ ), de distorsion ( $A_L^D$ ) et instrumental ( $A_L^I$ ):

$$A_L = A_L^S \cdot A_L^D \cdot A_L^I$$

Warren et Averbach<sup>117</sup> ont proposé une méthode générale pour traiter le problème d'une poudre pour laquelle l'élargissement est simultanément dû à la taille des particules et à la



présence des déformations. En considérant chaque domaine cohérent de diffraction comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueurs  $L$  et perpendiculaires aux plans de réflexion, le profil d'une raie de diffraction peut être représenté sous la forme d'une série de Fourier suivante:

$$f(s) = K \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A(l, s_n) \cos(2\pi l \Delta s) + B(l, s_n) \sin(2\pi l \Delta s))$$

Où  $K$  est une constante,  $\Delta s = s - s_n = 2(\sin \theta - \sin \theta_n)/\lambda$ , ( $s_n$  est le centre du pic), et  $l$  est une distance normale au plan de diffraction. La moyenne des longueurs  $L$  des colonnes est la taille moyenne  $D$  des domaines cohérents de diffraction ( $\langle L \rangle = D$ ).

Dans le cas où les pics de diffraction sont symétriques (métaux cubiques centrés et matériaux à énergie de défaut d'empilement élevée), la partie imaginaire  $B(l, s_n)$  de l'équation  $f(s)$  est supposée nulle.

Si on considère les domaines cohérents comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur  $L$ , on peut montrer que le coefficient  $A(l, s_n)$  est le produit d'un coefficient  $A^S(l)$ , lié à l'effet de taille, et d'un coefficient  $A^D(l, s)$  relatif à la distorsion (déformation) de ces domaines :

$$A(l, s) = A^S(l) \cdot A^D(l, s)$$

Le coefficient de taille est réel et indépendant de l'ordre de la réflexion, contrairement au coefficient de distorsion. En particulier,  $A^S(l)$  est déterminé par la distribution des longueurs des colonnes  $p(L)$  :

$$A^S(l) = \frac{1}{\langle L \rangle} \int_{|l|}^{\infty} (L - |l|) p(L) dL$$

Le coefficient de distorsion est déterminé par :

$$A^D(l, s) = \int_{-\infty}^{\infty} p(e_l) \cos(2\pi l s e_l) de_l$$

Où  $p(e_l)$  est la distribution des déformations des colonnes. Pour  $l$  et  $s$  petits, le développement limité des cosinus des coefficients,  $A^D(l, s)$  conduit à l'équation suivante :

$$\ln[A^D(l, s)] \approx -2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle$$

Où  $\langle e_l^2 \rangle$  est la moyenne quadratique de la distorsion.

La représentation graphique des logarithmes des coefficients  $A(l, s_n)$  en fonction de  $s$  permet d'évaluer  $A^S$  et  $\langle e_l^2 \rangle$ , si au moins deux ordres de la même réflexion sont disponibles.

#### IV.2. Modélisation complète du diagramme ou « whole powder pattern modelling » : séparation dans l'espace réciproque

Dans l'espace réciproque, l'intensité diffractée est le produit de convolution du terme de taille ( $I_L^S$ ), de distorsion ( $I_L^D$ ) et instrumental ( $I_L^I$ ):

$$I_L = I_L^S \otimes I_L^D \otimes I_L^I$$

Cette approche consiste à déterminer directement les paramètres de taille de domaine cohérent et de distorsion du réseau à partir de l'étude des profils de raie de diffraction. L'approche la plus sommaire consiste à étudier les dépendances en  $S$  de l'élargissement des raies de Bragg ; c'est la méthode Williamson-Hall.<sup>120</sup>

La modélisation complète du diagramme ou « Whole powder pattern modelling » consiste, à partir de modèles préexistants de profils de raies, à reconstruire par méthode d'affinement de Rietveld le profil expérimental.

Dans le cas d'un élargissement lié à un effet de taille, l'élargissement est caractéristique de la moyenne et de la distribution des tailles apparentes de l'ensemble des cristallites en position de diffraction. Cette largeur est définie par :

$$\beta(\theta_0) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(\theta) d\theta}{I_{max}(\theta_0)}$$

où  $\beta$  est la largeur intégrale,  $I(\theta)$  est la contribution de l'échantillon au profil d'une raie  $H$  donnée. La relation entre la largeur du pic et la distribution des tailles est donnée, ensuite par la formule de Scherrer :

$$\beta_s(\theta) = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_v \cos(\theta)}$$

$$\beta_s^* = \frac{1}{\langle D \rangle_v}$$

où la largeur intégrale attribuée aux effets de taille  $\beta_S$  peut être donnée soit en unités d'angle, soit en unités réciproques ( $\text{\AA}^{-1}$ ), avec la conversion  $\beta = \frac{\lambda}{\cos(\theta)} \beta^*$ . La moyenne qui est réalisée donne accès à la taille apparente  $\langle D \rangle_v$ , utilisant la distribution volumique  $p_v(R_n)$  du nombre de colonnes  $N_H(n)$ , constituées de  $n$  mailles dans la direction de  $\mathbf{H}$ .

Les modifications du profil intrinsèque de l'échantillon dues à l'effet des microdéformations conduit à un élargissement qui dépend de  $d$ ; Il est relié aux microdéformations  $\tilde{\varepsilon}$  par :

$$\beta_D = 2B\tilde{\varepsilon} \tan(\theta)$$

$$\beta_D^* = B\tilde{\varepsilon}d^*$$

où la constante  $B$  dépend de la distribution particulière des microdéformations considérées. En général on prend  $B = 2$ , et seulement pour une distribution gaussienne des microdéformations, cela permet d'établir la relation  $\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} < e^2 >^{\frac{1}{2}}$  entre les deux paramètres de microdéformations.

#### IV.2.1. L'anisotropie des effets de taille

L'anisotropie des effets de tailles peut être prise en compte en développant le paramètre de taille  $\langle D \rangle_v$ , associé à la largeur intégrale  $\beta_S$  sur la base des fonctions harmoniques sphériques :

$$1/\langle D \rangle_v = \sum c_{lm} Y_l^m$$

Ce développement permet de définir une taille apparente anisotrope pour chaque direction de l'espace qui est donnée dans la direction d'un vecteur réciproque d'indices  $(hkl)$ . Les coefficients à affiner  $c_{lm}$  peuvent alors être contraints en fonction de la classe de Laue du composé étudié.<sup>121</sup>

#### IV.2.2. L'anisotropie des micro-déformations

Indépendamment de la nature des défauts, l'effet des microdéformations peut se modéliser en considérant qu'ils sont équivalents à l'effet d'une distribution statistique des paramètres de maille dans l'échantillon.<sup>122-124</sup>

On peut caractériser une maille quelconque à l'aide du tenseur métrique  $G^* = (a^*, b^*, c^*)^t (a^*, b^*, c^*)$ , dont les six éléments peuvent se considérer comme des variables aléatoires. Si l'on fait l'hypothèse supplémentaire que ces variables sont gaussiennes, leur distribution est alors complètement définie par la matrice de variance-covariance  $S_{ij} = cov(\alpha_i \alpha_j) = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle$  où  $S_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$ , de la variable aléatoire multidimensionnelle  $X = (G_{11}^*, G_{22}^*, G_{33}^*, G_{12}^*, G_{13}^*, G_{23}^*) = (\alpha_i)_{i=1,6}$ . Chaque réflexion  $H = ha^* + kb^* + lc^*$  est alors à une position donnée par la variable aléatoire :

$$M_{hkl}(X) = 1/d_{hkl}^2 = (h, k, l)G^*(h, k, l)^t = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + 2(\alpha_4 hk + \alpha_5 hl + \alpha_6 kl)$$

qui a pour valeur moyenne :

$$\langle M_{hkl} \rangle = M(\langle X \rangle, hkl)$$

et pour variance :

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_i \sum_j S_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j}$$

Cette dernière est proportionnelle à l'élargissement.

## V. Effets des paramètres microstructuraux sur les propriétés notamment électrochimiques des matériaux HDL

Les matériaux lamellaires polycristallins tels que les hydroxydes simples ou les HDL contiennent des imperfections qui peuvent profondément influencer leurs propriétés physiques et chimiques. Cependant peu d'études dans la littérature ont rapportées la corrélation entre la microstructure et les performances notamment électrochimiques de ces matériaux.<sup>125, 126</sup>

Les phases NiAl-HDL ont été le plus étudiées en vue de leur application potentielle comme des électrodes positives dans les batteries.

Hu et al ont ainsi examiné les propriétés électrochimiques de la phase HDL  $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$  présentant différentes tailles de particules (entre 11 et 26 nm).<sup>127</sup> Les résultats montrent que la taille des particules a des effets sur la capacité de décharge à haute

densité de courant, avec une capacité plus grande pour les plus grosses particules quand elles sont déchargées à plus faible densité de courant. Cependant, lorsque la densité de courant augmente, la capacité diminue moins rapidement avec l'échantillon possédant des particules de plus petite taille.

Caravaggio et al. ont par ailleurs montré que les performances électrochimiques des phases HDL NiAl ne dépendent pas seulement du rapport  $M^{II}/M^{III}$ , mais aussi du degré du désordre structural au sein du matériau.<sup>128</sup> Ainsi la phase Ni<sub>5</sub>Al bien cristallisée échange jusqu'à 1,5 électrons dans les premiers cycles, mais n'est pas stable durant la charge évolue vers une forme oxyhydroxyde. Par contre, la phase Ni<sub>2</sub>Al présentant un désordre turbostratique avec des raies de diffraction larges et asymétriques, échange plus d'électrons (jusqu'à 1,6) et est plus stable durant la charge.

Sugimoto et al rapportent une corrélation entre la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction 003 et les performances électrochimiques de la phase NiAl-HDL en terme de potentiel de demi-décharge.<sup>129</sup> La performance de cellule dépendante de la cristallinité a été expliquée par la diminution de la polarisation en raison d'une structure plus ordonnée qui conduit à une réaction plus rapide à l'état solide.

Il est aussi intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus avec l'hydroxyde de nickel  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. L'effet des défauts d'empilement sur les performances électrochimiques des électrodes  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a ainsi été étudié par Ramesh et son équipe.<sup>130</sup> Pour ce matériau, ils ont montré que le type d'empilement 2H<sub>2</sub> présente une meilleure activité électrochimique que le type 3R<sub>2</sub>. D'autre part, ils ont regardé l'effet de la taille des particules et de la cristallinité sur les performances électrochimiques de  $\beta_{bc}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pure et substitué ( $\beta_{bc}$  = mauvaise cristallinité)<sup>131</sup> et montré que l'activité électrochimique est favorisée par le désordre structural (défaut d'empilement) et la petite taille des cristallites. Ce sont les facteurs déterminants pour une haute performance électrochimique.

# Chapitre II: Synthèse des HDL

---



## I. Introduction

Les HDL font l'objet d'un intérêt croissant du fait de leurs multiples propriétés physico-chimiques qui ouvrent sur des domaines d'application variés. Cependant, le fait que les particules d'HDL présentent une forte tendance à l'agrégation, en raison d'atomes superficiels fortement actifs,<sup>32</sup> induit une limitation de leur utilisation pour certaines applications. Comme il est mentionné dans la partie bibliographique, plusieurs méthodes de synthèse permettent d'élaborer des phases HDL. Récemment, différents travaux ont porté sur le développement de méthodes de synthèse induisant un contrôle de la taille des particules, de leur degré d'agrégation et l'obtention de nanostructures 3D d'HDL.<sup>132</sup> Les différentes approches envisagées reposent principalement sur l'utilisation soit d'additifs organiques ou encore de gabarits rigides tels que des billes de carbone ou de polystyrène (voir chapitre I).

Parallèlement, dans la littérature plusieurs travaux se basent sur une approche dite « bio-inspirée » afin d'accéder pour des classes de matériaux variés, à des morphologies et nanostructures bidimensionnelles et tridimensionnelles originales. En effet, dans la nature l'interaction entre molécules organiques et phases inorganiques est souvent observée. C'est par exemple le cas dans de nombreux processus de bio-minéralisation qui conduisent à la formation de composites ou nanocomposites organiques/inorganiques complexes du fait de la présence de biomolécules lors de la formation du biominéral.<sup>133</sup> Généralement, une telle association confère aux biomatériaux des propriétés exceptionnelles. En outre, il existe de nombreux exemples où des ions métalliques interagissent avec les molécules bio-organiques. À cet égard, des acides aminés tels que l'histidine et la cystéine coordonnés à un atome de zinc présent dans de courts domaines protéiques forment ce qu'on appelle le doigt de zinc défini comme un domaine de liaison à l'ADN.<sup>134</sup> En conséquence, un grand nombre de modes de coordination du zinc avec des ligands d'acides aminés a été étudié.<sup>135</sup>

Aussi en science des matériaux, de nombreuses études s'intéressent à l'influence de biomolécules lors de la formation de composés inorganiques. Par exemple, Hoffmann et al. ont mis en évidence l'influence de différents acides aminés et peptides sur la structure et la morphologie des produits formés à la surface d'un substrat au cours de la précipitation de solutions aqueuses de nitrate de zinc en présence d'hexaméthylène tétramine.<sup>136</sup> (Figure 16A et B) Une série de poly-amino acide avec différents degrés d'hydroxylation a également été utilisée comme modificateur de croissance cristalline, pour diriger le processus de bio-minéralisation de phosphate de calcium.<sup>137</sup> (Figure 16C et D).



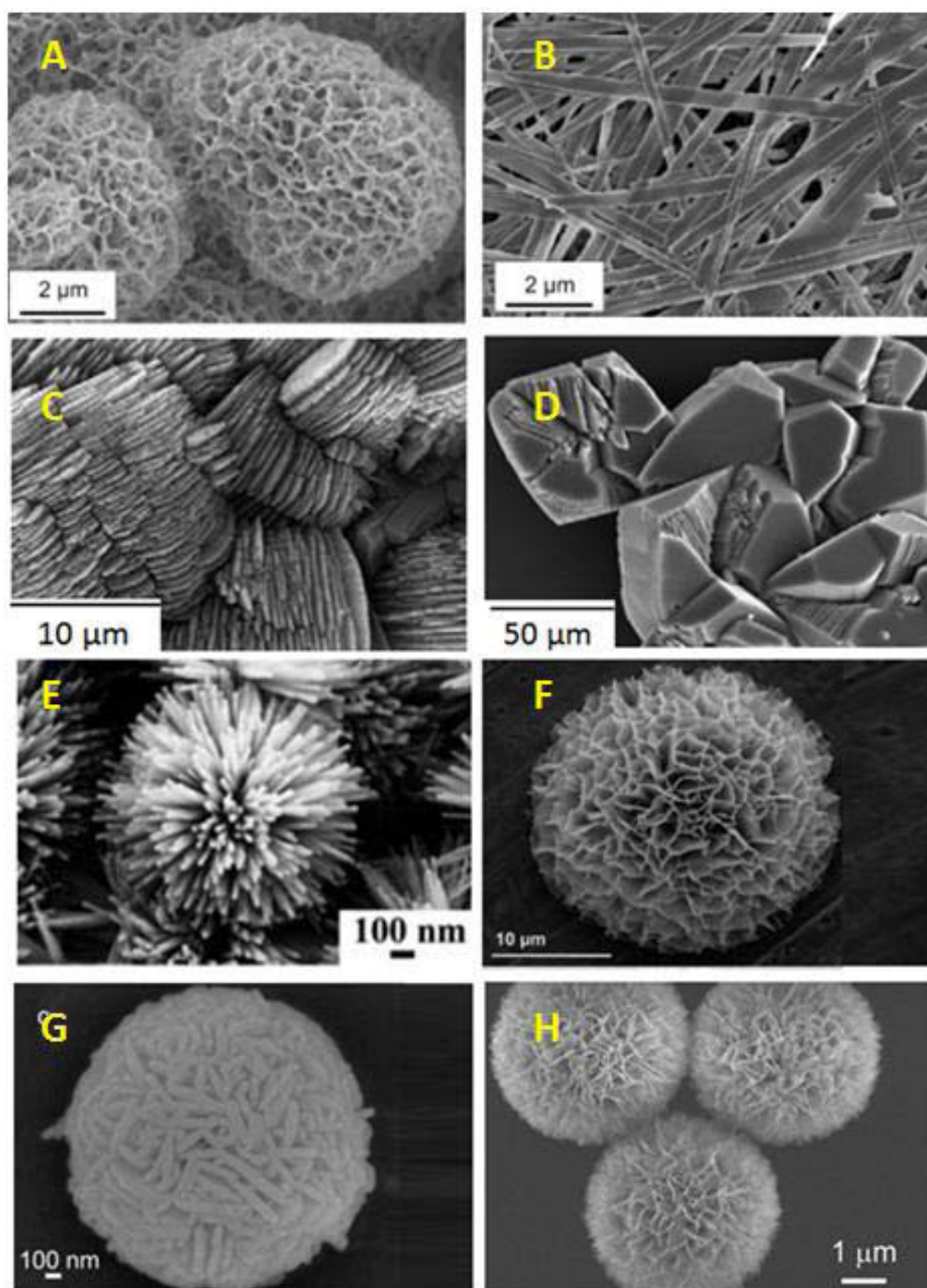


Figure 16: Morphologies de matrices inorganiques synthétisées en utilisant différentes molécules organiques et différentes conditions de synthèse: (A) et (B) Solution de nitrate de Zinc en présence respectivement de 30 mM [Zn], 30 ml HMTA, 7,5 mM Trp-Gly et 15 mM [Zn], 15ml HMTA, 1,88 mM Gly-Glu,<sup>136</sup> (C) et (D) Phosphate de calcium modulé par des poly-amino acides avec respectivement 80% et 100% de degré d'hydroxylation,<sup>137</sup> (E) Co(OH)<sub>2</sub> en présence de Lysine,<sup>138</sup> (F) Cu(OH)<sub>2</sub> en présence de Glycine,<sup>139</sup> (G) β-Ni(OH)<sub>2</sub> en présence de Glycine,<sup>140</sup> (H) β-Ni(OH)<sub>2</sub> en présence d'EDA.<sup>141</sup>

Parallèlement les propriétés électrochimiques de Co(OH)<sub>2</sub> ont été améliorées grâce à un contrôle de la morphologie en présence de Lysine sous conditions hydrothermales

(100°C).<sup>138</sup> La Lysine joue dans ce cas, le rôle d'agent de contrôle pour l'hydrolyse induisant la formation de longs bâtonnets arrangés sphériquement de façon comparable à un squelette d'oursin (Figure 16E). Une coquille bien ordonnée et d'architecture complexe d'hydroxyde de cuivre a pu aussi être facilement synthétisée en utilisant les molécules de glycine comme additifs organiques.<sup>139</sup> D'autre part, la glycine a été également impliquée dans la préparation des sphères creuses de Ni(OH)<sub>2</sub> et NiO, sous traitement hydrothermal en conditions fortement basiques. Grâce à une étude réalisée pour des temps de synthèse croissants (30 min-24h), les auteurs ont mis en évidence l'obtention de sphères solides pour des temps courts, ce qui les a conduit à proposer que le mûrissement d'Oswald était le processus sous-jacent dans l'obtention de sphères creuses pour des temps de réaction plus élevés.<sup>140</sup> Soulignons que l'utilisation d'autres agents tel que l'éthylène-diamine (EDA) permet aussi de complexer les ions de nickel, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de précipitation et de conduire également à l'obtention de sphères creuses de Ni(OH)<sub>2</sub>.<sup>141</sup> Il est alors possible en modulant les paramètres de synthèse et en particulier les concentrations de réactifs, de faire varier le diamètre des sphères ainsi que l'épaisseur des plaquettes associées entre elles.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet d'additifs organiques complexant et plus particulièrement à celui d'acides aminés sur la formation de phases HDL, sur leur structure et sur leurs morphologies. Soulignons, que des phases HDL hybrides formées par l'association de feuillettes d'HDL et de différents acides aminés sont déjà décrits dans la littérature. Les acides aminés (L-phénylalanine, L-tyrosine, L-cystéine, Alanine, Arginine, Glycine...)<sup>142-144</sup> peuvent en effet être intercalés dans la structure HDL par différentes méthodes, que ce soit par simple échange anionique ou encore par coprécipitation de la phase HDL directement en présence de l'acide aminé. Dans les différentes études de la littérature, il n'a jamais à notre connaissance, été fait mention d'un rôle particulier de l'acide aminé sur le procédé de synthèse, ni même de morphologies particulières pour les phases HDL hybrides obtenues. Dans notre travail, nous avons privilégié une méthode de thermolyse de complexes de cations métalliques formés en présence d'acides aminés dans des conditions fortement basiques. Les phases obtenues ont été comparées avec des phases synthétisées par les méthodes de synthèse de référence telles que la coprécipitation et la méthode urée. Aussi, nous décrirons dans ce chapitre les modes opératoires des différentes méthodes. Ensuite, nous détaillerons l'influence des différents paramètres de synthèse tels que la nature et la concentration des réactifs, la température et le temps sur la formation de la phase [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>].

## II. Méthodes de synthèse utilisées

Au cours de ce travail, trois méthodes de synthèse différentes ont été réalisées. Deux d'entre elles sont déjà abondamment décrites dans la littérature (voir chapitre I) pour permettre l'obtention de phases HDL pures, la troisième a été développée au laboratoire et approfondie au cours de ce travail. Les différents protocoles de synthèse utilisés sont décrits ci-dessous. Soulignons que les sels métalliques utilisés sont toujours des sels de nitrates et que le rapport théorique  $M^{II}/M^{III}$  a été systématiquement fixé à 2.

### II.1. Coprécipitation directe

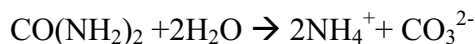
Pour la synthèse, d'une phase  $[\text{NiAl-CO}_3]$ , on prépare 100 ml d'une solution des nitrates métalliques (1M) comme suit : 0,066 mol de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,66M) et 0,033 mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,33M) sont dissous dans de l'eau distillée. Parallèlement, 100 ml d'une solution basique carbonatée est également préparée par dissolution de 0,2 mol de NaOH (2M) et 0,05 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (0,5M) dans de l'eau distillée.

Afin de réaliser la coprécipitation, 40 ml de la solution des sels métalliques (1M) sont ajoutés très lentement, à débit constant, dans un réacteur contenant 200 ml d'eau distillée, de façon à ce que l'addition soit complète après douze heures. Le pH du mélange réactionnel est maintenu constant dans le domaine  $9,95 < \text{pH} < 10,05$  par l'addition contrôlée de la solution basique. A la fin de l'addition, le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures supplémentaires à température ambiante. Cette phase de mûrissement permet d'améliorer la cristallinité du produit. Le précipité obtenu subit ensuite plusieurs cycles de lavage-centrifugation afin d'éliminer les sels ( $\text{NaNO}_3$ ) formés au cours de la synthèse. Finalement le produit est séché à  $30^\circ\text{C}$  et récupéré sous forme de poudre. Afin d'améliorer la cristallinité de la phase ainsi obtenue une partie du solide recueilli est soumis après dispersion dans de l'eau distillée à un traitement hydrothermal pendant 24h à  $120^\circ\text{C}$ .

### II.2. Méthode urée

On prépare 20 ml d'une solution de sels métalliques (Nickel et Aluminium) de concentration 0,5 M. Cette solution est ensuite ajoutée à 80 ml d'eau distillée contenant 100

mmol d'urée solide, correspondant à un rapport molaire Urée/ ( $\Sigma \text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) de 10. Alors, 35 ml de cette solution est soumise à un traitement hydrothermal à 190°C (sous pression autogène) pendant 48h, afin d'activer la thermo-décomposition de l'urée selon l'équation ci-dessous et d'induire la précipitation de la phase HDL.



Le produit final est alors isolé par centrifugation, lavé trois fois, séché à 30°C et récupéré sous forme de poudre.

### II.3. Synthèse hydrothermale en présence d'acide aminé

Les acides aminés sont des molécules amphotères possédant deux groupes fonctionnels: à la fois un groupe carboxyle (-COOH) et un groupe amine (-NH<sub>2</sub>). Ils peuvent agir comme des acides et comme des bases. Parmi ceux-ci, les acides  $\alpha$ -aminés se définissent par le fait que leur groupe amine est lié à l'atome de carbone adjacent au groupe acide carboxylique, ce qui leur confère la structure générique H<sub>2</sub>N-CHR-COOH, où R représente la chaîne latérale, qui identifie l'acide  $\alpha$ -aminé. Les acides aminés sont distingués d'après les propriétés de leur chaîne latérale : les acides aminés apolaires (ou aliphatiques, hydrophobes) et ceux polaires (hydrophiles) dont certains sont acides, d'autres basiques et d'autres encore sont neutres. La plupart des acides aminés sont facilement solubles dans l'eau et les solvants polaires. D'autre part, les acides  $\alpha$ -aminés sont solubles, mais à moindre degré dans les solvants non polaires. Il est important de retenir que cette solubilité est largement dépendante des propriétés de la chaîne latérale : la solubilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone du radical, mais inversement augmente si ce radical R est porteur de fonctions polaires (NH<sub>2</sub>, COOH) ou hydrophiles (OH).

Expérimentalement, un acide aminé (NH<sub>2</sub>-R-COOH où R représente la chaîne latérale qui identifie l'acide aminé) et du sulfate de sodium (15 mmol) sont dissous dans 25 ml d'une solution de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Une solution verte claire est obtenue après agitation pendant 5 min. 10 ml de NaOH 5M ( $\text{OH}^- / (\Sigma \text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 10$ ) sont alors ajoutés rapidement sous agitation, induisant une augmentation du pH de [3,5-5] à [11,5-13,5] selon la nature de l'acide aminé utilisé.

Ensuite, la solution est transférée dans un autoclave (en acier inoxydable) comprenant une chemise en téflon 40 ml de capacité qui est soumise à un chauffage à 120°C pendant 24

heures. Après le traitement hydrothermal et le refroidissement de l'autoclave à température ambiante, un précipité vert est obtenu. Le surnageant est éliminé. Le pH de la solution avant et après traitement hydrothermal est constant. Le précipité est alors isolé par centrifugation, lavé trois fois avec de l'eau distillée et séché à température ambiante.

Pour mieux appréhender l'influence des acides aminés dans ce procédé et avoir des matrices HDL de références, des synthèses ont aussi été réalisées dans les mêmes conditions mais sans acides aminés. Soulignons que selon les conditions expérimentales, l'addition de soude dans la solution de sel induit ou non une précipitation.

#### II.4. Mécanisme de synthèse

La dissolution des sels de nitrates de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  conduit à une solution de couleur verte de pH acide  $\sim 3$ . L'addition du sulfate de sodium n'affecte pas le pH du milieu ni la couleur de la solution. A un pH élevé (supérieur ou égal au pHi de l'acide aminé) et pour un rapport  $Q = n_{\text{Acide aminé}}/n_{\text{Ni}^{2+}}$  élevé, la couleur de la solution translucide passe instantanément du vert au bleu (Figure 17) sans induire de précipitation. Un tel changement du pH et de couleur traduit la complexation des cations  $\text{Ni}^{2+}$  par les acides aminés. Il a été possible d'étudier cette complexation par spectroscopie UV-visible en présence de glycine (Figure 17). Elle se traduit par le décalage des bandes d'absorption vers les hautes énergies du spectre bleu après ajout de NaOH par rapport au spectre vert avant ajout de NaOH.

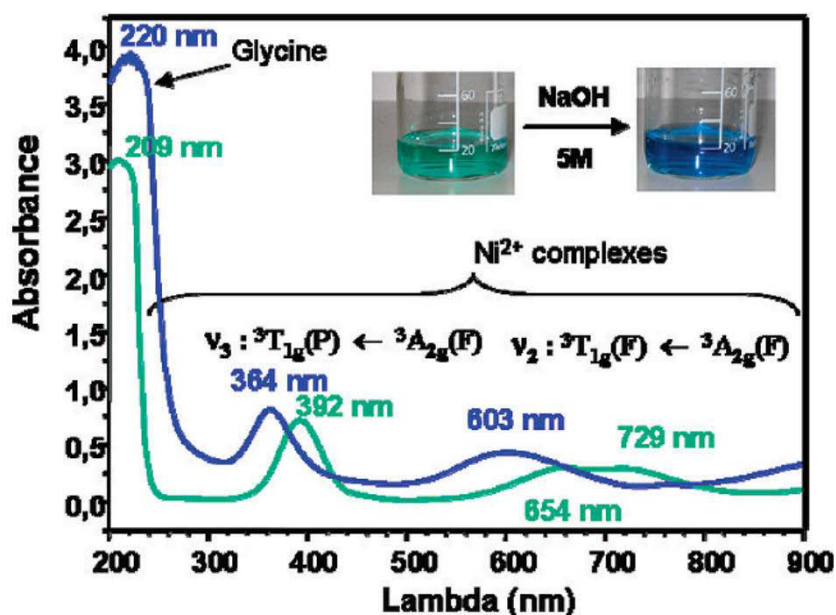


Figure 17: Spectre UV-visible avant (vert) et après (bleu) l'ajout du NaOH concentré (exemple donné dans le cas de l'utilisation de glycine dans un rapport  $Q = 8$ )

A faible pH, le spectre d'absorption UV-visible de la solution indique que les cations métalliques existent sous forme des complexes  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . A une valeur élevée de pH, un décalage des bandes du complexe de  $\text{Ni}^{2+}$  vers les hautes énergies est observé montrant le remplacement des six ligands ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Il est bien connu que les anions d'acides aminés sont de puissants agents chélateurs qui peuvent coordonner un ion métallique de transition, soit par l'un ou par les deux groupements amino et carboxylate.<sup>145</sup> La stabilité du complexe avec les cations divalents et trivalents dépend de la constante de stabilité. Dans le cas de la glycine, les constantes de stabilité de NiGly et AlGly sont respectivement de 6,1 et 0,77M.<sup>146</sup> Il semble donc que la titration de la solution de précurseurs conduit à la formation du complexe triglycinate de Nickel  $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$ ,<sup>147</sup> qui est ensuite utilisé comme précurseur moléculaire au cours de l'étape du traitement hydrothermal. Concernant les espèces aluminées, elles sont solubles à pH élevé, sous forme de tetrahydroxoaluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .<sup>148</sup> Lors du traitement hydrothermal, le complexe de Ni est déstabilisé, induisant ainsi la libération des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution qui précipitent conjointement avec les espèces aluminées du milieu pour former l'HDL comme cela est mis en évidence dans la suite de ce chapitre.

### III. Etude des phases $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$ préparées

Différentes techniques d'analyses chimiques ont été réalisées afin de définir les compositions des produits obtenus lors des synthèses telles que : la spectrométrie de fluorescence X, la technique ICP/AES (Inductive Conduction Plasma/Atomic Emission Spectroscopy) et la microsonde électronique. Parallèlement, les produits ont été caractérisés d'un point de vue structural par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et raman et d'un point de vue morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). La quantité d'eau ainsi que le comportement thermique des composés ont été déterminés par analyse thermogravimétrique (ATG).

Afin de faciliter l'analyse de nos résultats, les échantillons seront dénommés en fonction des paramètres étudiés, en mettant en gras le paramètre variant.

Les échantillons de référence sont nommés par la suite selon la nature des cations métalliques et leur méthode de préparation. L'échantillon obtenu par coprécipitation sera noté NiAl-Cop-1M-25°C et NiAl-Cop-1M-120°C-24h pour l'échantillon soumis à un traitement

hydrothermal à 120°C pendant 24 heures. Celui obtenu par la méthode urée sera noté NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.

D'autres part, les échantillons préparés par synthèse hydrothermale en présence d'acide aminé seront nommés selon l'exemple suivant : un échantillon préparé pour un taux d'acide aminé Q ( $Q = n_{\text{Acide Aminé}}/n_{\text{Nickel}}$ ) égale à 2, avec une concentration en sels métalliques  $[\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}]$  égale à 0,2M et traité thermiquement à 120°C pendant 24 heures est noté : NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h.

### III.1. Phases de référence obtenues par coprécipitation et méthode urée.

#### III.1.1. Analyses Chimiques

Afin de vérifier la stœchiométrie des phases de référence, nous avons réalisé l'analyse chimique élémentaire de ces échantillons. Les compositions chimiques de ces phases sont données dans le Tableau 2. Pour l'ensemble des phases préparées, nous constatons que les valeurs des rapports Ni/Al sont très proches des rapports initiaux en sels métalliques présents dans les solutions de précurseurs utilisés. Ce résultat indique que pour ces deux méthodes, les conditions de pH conduisent à la précipitation des ions aluminium et nickel dans des conditions stœchiométriques. Le contenu en eau de ces échantillons a été calculé à partir des mesures d'ATG. Il apparaît qu'une teneur en eau plus faible est obtenue après un traitement hydrothermal et en particulier lors d'une synthèse par la méthode urée. Une telle diminution pourrait être liée à une augmentation de la cristallinité de la phase HDL.

Tableau 2 : compositions chimiques des échantillons  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$

<i>Echantillon</i>	<i>Rapport Ni/Al</i>	<i>Technique d'analyse utilisée</i>	<i>nH<sub>2</sub>O</i>
<i>NiAl-Cop-1M-25°C</i>	<i>1,9</i>	<i>Spectrométrie de fluorescence X</i>	<i>3,3</i>
<i>NiAl-Cop-1M-120°C-24h</i>	<i>1,9</i>	<i>Spectrométrie de fluorescence X</i>	<i>2,7</i>
<i>NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h</i>	<i>1,94</i>	<i>Microsonde électronique</i>	<i>1,9</i>

#### III.1.2. La diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des trois composés obtenus sont représentés sur la Figure 18. Tous présentent les raies caractéristiques de matrices HDL pures. Les diffractogrammes RX

sont caractéristiques d'un réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique et toutes les raies sont indexables dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et comportent trois régions distinctes :

(1) la région à bas angles ( $<20^\circ 2\theta$ ) contenant les réflexions basales  $00l$  dont les positions dépendent de la taille de l'anion intercalé.

(2) la région aux moyens angles ( $30-50^\circ 2\theta$ ) contenant les réflexions  $h0l$  et  $0kl$  dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par le désordre structural ainsi que par la croissance aléatoire des différents polytypes.

(3) la région aux grands angles ( $55-65^\circ 2\theta$ ) contenant les réflexions  $hk0$  et  $hkl$  caractéristiques du feuillet métallique  $M(OH)_2$  et qui restent largement invariant dans les différents HDL et quel que soit le polytype.

En première approximation, la position angulaire de la première raie ( $003$ ) donne accès de manière directe à la distance interfeuillet, ainsi on peut calculer  $c = 3 \times d_{003}$ . La position angulaire de la raie ( $110$ ) nous permet de déterminer la valeur du paramètre  $a$ , c'est-à-dire la distance interatomique métal-métal dans le feuillet, par la relation  $a = 2 \times d_{110}$ .

Le diagramme de diffraction de l'échantillon NiAl-Urée-0,5M-120°C-24h présente des raies de diffraction ( $00l$ ) et ( $11l$ ) fines (Figure 18), typique d'un matériau bien cristallisé, tandis que celles correspondants à l'échantillon NiAl-Cop-1M-25°C montrent un élargissement anisotrope. Cet élargissement est lié à la diminution de la taille des cristallites.

En effet, la phase NiAl-Cop-1M-25°C montre des réflexions ( $01l$ ) larges et asymétriques, indiquant également la présence de défauts d'empilement. Comme attendue, le traitement hydrothermal de la phase NiAl-Cop-1M-25°C conduit à une phase présentant des raies plus fines traduisant une amélioration de la cristallinité de la phase. Cependant les défauts d'empilement restent présents.



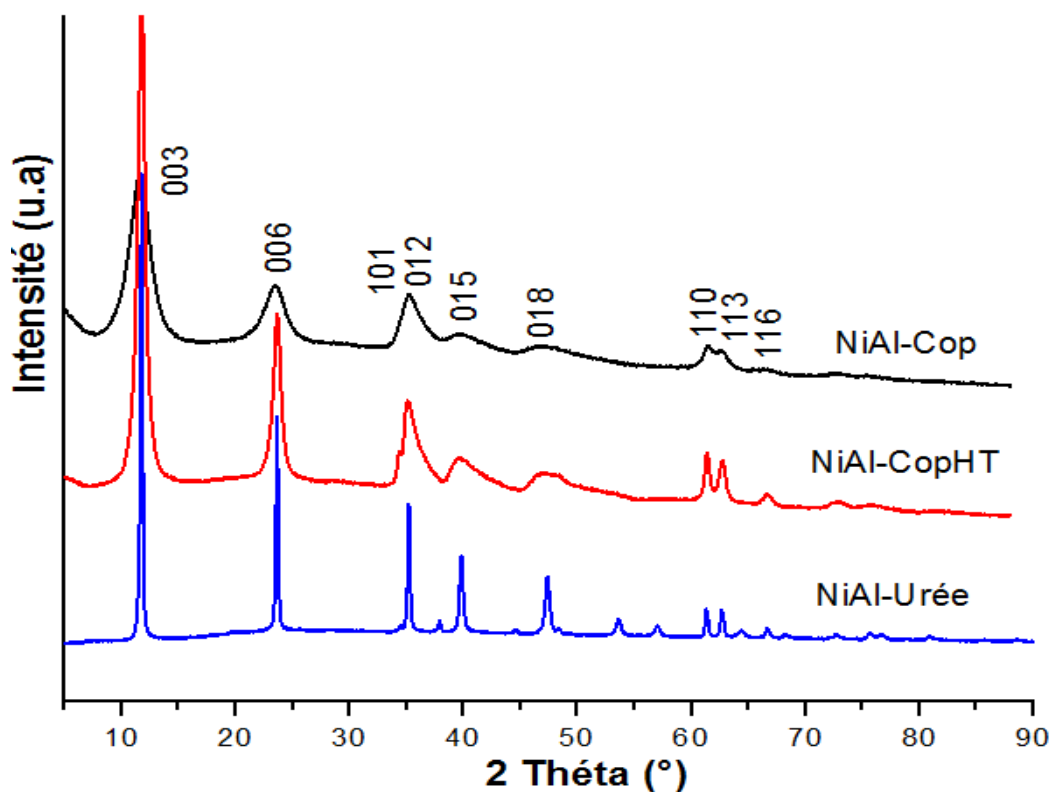


Figure 18 : Diffractogrammes RX des phases obtenues par coprécipitation directe avant et après traitement hydrothermal et par la méthode urée en conditions hydrothermales

Parallèlement, la forme symétrique des réflexions ( $01l$ ) observée pour l'échantillon NiAl-Urée-0,5M-120°C-24h traduit pour cette phase l'absence de défauts d'empilement

Dans le Tableau 3, nous donnons les paramètres de maille des trois composés étudiés en nous basant sur l'affinement Le Bail du profil des données de diffraction X. On observe une légère augmentation du paramètre de maille  $a$  de l'échantillon NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h par rapport à celui de l'échantillon NiAl-Cop-1M-25°C. Une telle augmentation correspond à une augmentation du rapport Ni/Al au sein de la phase cristallisée. On remarque que quelle que soit la phase, une valeur similaire est obtenue pour le paramètre  $c$  dont la valeur dépend essentiellement de l'espèce anionique présente dans le domaine interlamellaire et du taux d'hydratation. En effet, la présence d'ions carbonate lors des synthèses favorise l'intercalation de cet anion qui présente une forte affinité pour les phases HDL. Les faibles variations observées pour le paramètre  $c$  sont probablement dues à différents états d'hydratation des composés (Tableau 2).

Tableau 3 : Paramètres de maille

Echantillon	Paramètre de maille (nm)	
	<i>a</i>	<i>c</i>
NiAl-Cop-1M-25°C	0,30167 (1)	2,2672 (2)
NiAl-Cop-1M-120°C-24h	0,30165 (3)	2,2448 (2)
NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h	0,30258 (2)	2,2613 (3)

### III.1.3. Caractérisation spectroscopique par Infra-Rouge

Les HDL présentent en général les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande d'absorption centrée vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux bandes de vibrations  $\nu_{OH}$ . Cette région du spectre infra-rouge est caractéristique des interactions entre les groupements OH des feuillets, les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et les anions de l'interfeuille.
- Une autre bande présente à  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\delta_{\text{HOH}}$ . La bande intense dans les trois échantillons située à  $1346\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  intercalé.
- Les bandes observées dans la région de plus faibles fréquences correspondent aux bandes de vibrations de la matrice et peuvent être attribuées aux vibrations M-O ( $841$  à  $647\text{ cm}^{-1}$ ) et O-M-O ( $427\text{ cm}^{-1}$ ).
- Les fréquences et les largeurs de ces bandes de vibration dépendent de la composition en cations divalents et trivalents et du degré d'ordre dans les feuillets.

Les spectres Infra-Rouge des échantillons étudiés sont comparables et caractéristiques de phases HDL intercalées par des ions carbonate<sup>149</sup> (Figure 19). L'examen des spectres IR montre :

Les bandes à basses fréquences de l'échantillon NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h sont relativement fines et bien définies indiquant une structure bien ordonnée par rapport aux échantillons de coprécipitation (NiAl-Cop-1M-25°C et NiAl-Cop-1M-120°C-24h), pour lesquels les bandes entre  $500$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont nettement plus larges.

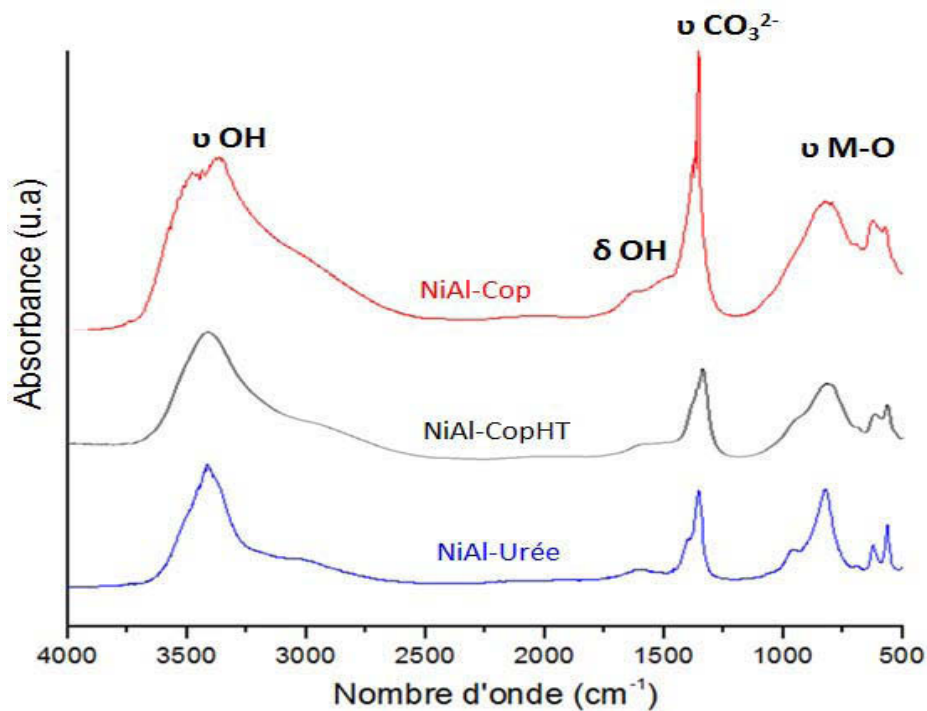


Figure 19 : Spectres Infra-Rouge des échantillons : NiAl-Cop-1M-25°C, NiAl-Cop-1M-120°C-24h et NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.

On observe également que la bande centrée à  $3430\text{ cm}^{-1}$  du spectre de l'échantillon NiAl-Cop-1M-25°C est plus large et décalée vers les bas nombres d'onde par rapport à celle observée après traitement hydrothermal (NiAl-Cop-1M-120°C-24h). Ceci est également à corrélérer avec l'amélioration de la cristallinité au sein de l'échantillon. Cet effet sur la bande à  $3450\text{ cm}^{-1}$  est encore plus marqué dans le cas de l'échantillon NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.

### III.1.4. Caractérisation morphologique (MEB/MET)

Les images MEB et MET des trois échantillons sont présentées sur la Figure 20. D'une part, pour la phase obtenue par coprécipitation, nous observons la formation de petites particules assez mal définies ayant une forte tendance à l'agglomération en « rose des sables ». Parallèlement, une nette augmentation de la taille des particules est observée après traitement hydrothermal. La disparition des agrégats en roses des sables observée pour l'échantillon NiAl-Cop-1M-120°C-24h comparé à l'échantillon NiAl-Cop-1M-25°C (Figure 20A et B) suggère un processus de dissolution / re-précipitation partiel lors du traitement hydrothermal qui modifie l'agrégation secondaire des particules et conduit à des plaquettes isolées de forme mieux définie. En effet, les conditions hydrothermales favorisent la solubilité

du solide ainsi que la croissance des particules selon le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène consiste à la dissolution des petites particules et à une recristallisation des plus grandes. Ceci explique l'obtention de particules de NiAl-Cop-1M-120°C-24h bien définies dont le diamètre est compris entre 30 et 50 nm. D'autre part, la précipitation homogène des phases HDL en présence d'urée à température élevée conduit elle à la formation de particules bien définies de forme quasi hexagonale dont la taille est relativement homogène avec  $230 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  de diamètre et environ  $40 \pm 8 \text{ nm}$  d'épaisseur (Figure 20C).

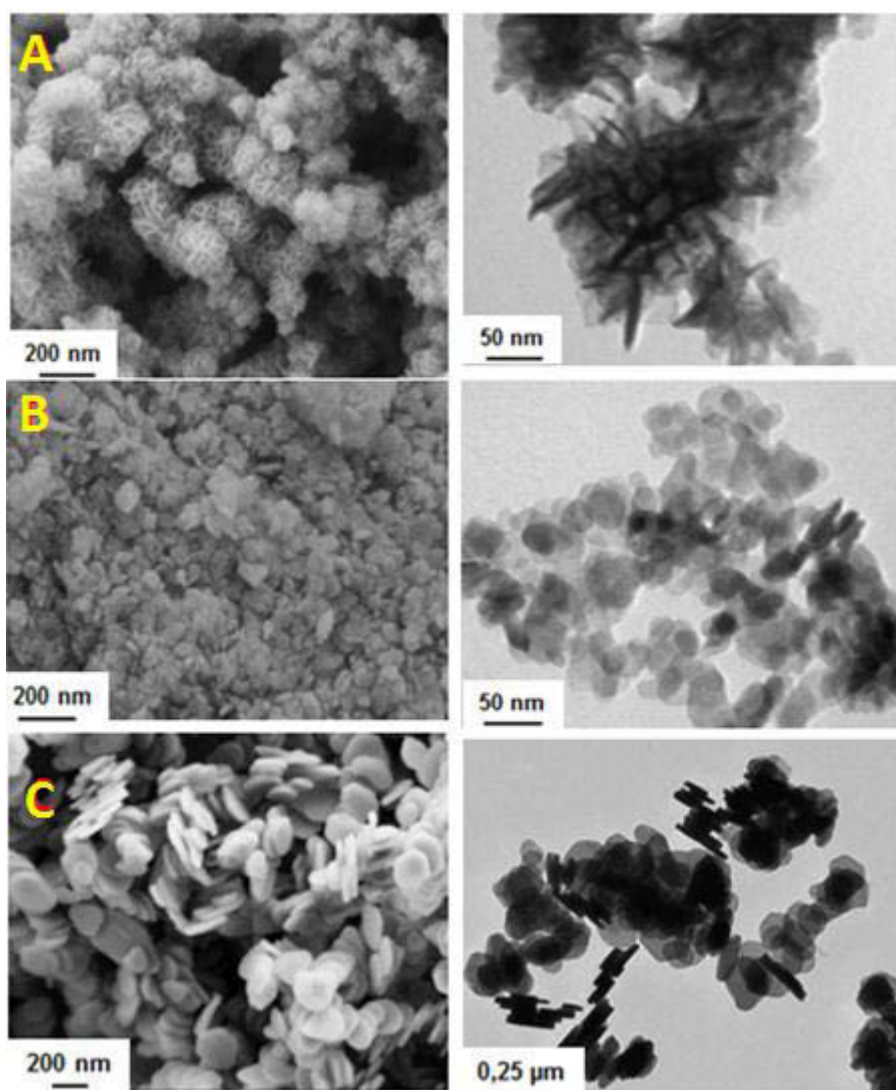


Figure 20 : Images MEB/MET des échantillons : (A) NiAl-Cop-1M-25°C, (B) NiAl-Cop-1M-120°C-24h, (C) NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h

Rappelons qu'il a été mis en évidence que dans la méthode urée, la dimension des particules peut être contrôlée en fonction de la température, de la concentration des sels et du temps de synthèse.<sup>78, 150, 151</sup>

### **III.2. Synthèse hydrothermale en absence d'acide aminé (R = acide aminé/Ni = 0)**

Dans un premier temps, nous avons étudié la formation des phases HDL dans les conditions décrites dans le paragraphe II.3 mais en l'absence d'acide aminé ( $Q = \text{acide aminé} / n\text{Ni} = 0$ ) et en particulier l'influence de la variation de la concentration en sels métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) du milieu, ainsi que la quantité de soude (5mol/l) ajoutée. Les conditions de synthèse sont donc un rapport Ni/Al égal à 2, une masse de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) égale à 2g (ou 0,014 mol) et un volume d'eau ajouté égal à 25 ml.

#### **III.2.1. Influence de la concentration en sel métallique**

Les diffractogrammes RX des phases synthétisées pour différentes concentrations en sel (volume de soude constant) sont représentés sur la Figure 21. Ils confirment par la présence de toutes les raies caractéristiques, que les conditions utilisées permettent effectivement la formation de phase HDL pures. Les distances interlamellaires ( $\sim 0,77$  nm) calculées à partir de la position angulaire de la réflexion  $003$  sont caractéristiques d'une phase HDL intercalée par les anions carbonate. Les paramètres de maille de ces phases sont reportés dans le Tableau 4. Ils ont été déterminés en première approximation à partir des raies  $001$  et  $110$ .

Le diagramme de diffraction X de l'échantillon NiAl-Q0,04M-120°C-24h (Figure 21-a) montre des raies ( $001$ ) et ( $110$ ) fines, typiques d'un matériau bien cristallisé, tandis que celles correspondantes aux échantillons NiAl-Q0,08M-120°C-24h (Figure 21-b) et surtout NiAl-Q0,4M-120°C-24h (Figure 21-d) montrent un élargissement des pics, généralement attribué à la diminution des tailles des cristallites. En outre, les échantillons présentent des réflexions  $011$  larges et asymétriques indiquant la présence des défauts d'empilement. La nature de ce type de défauts d'empilement sera étudiée en détail dans le chapitre suivant.

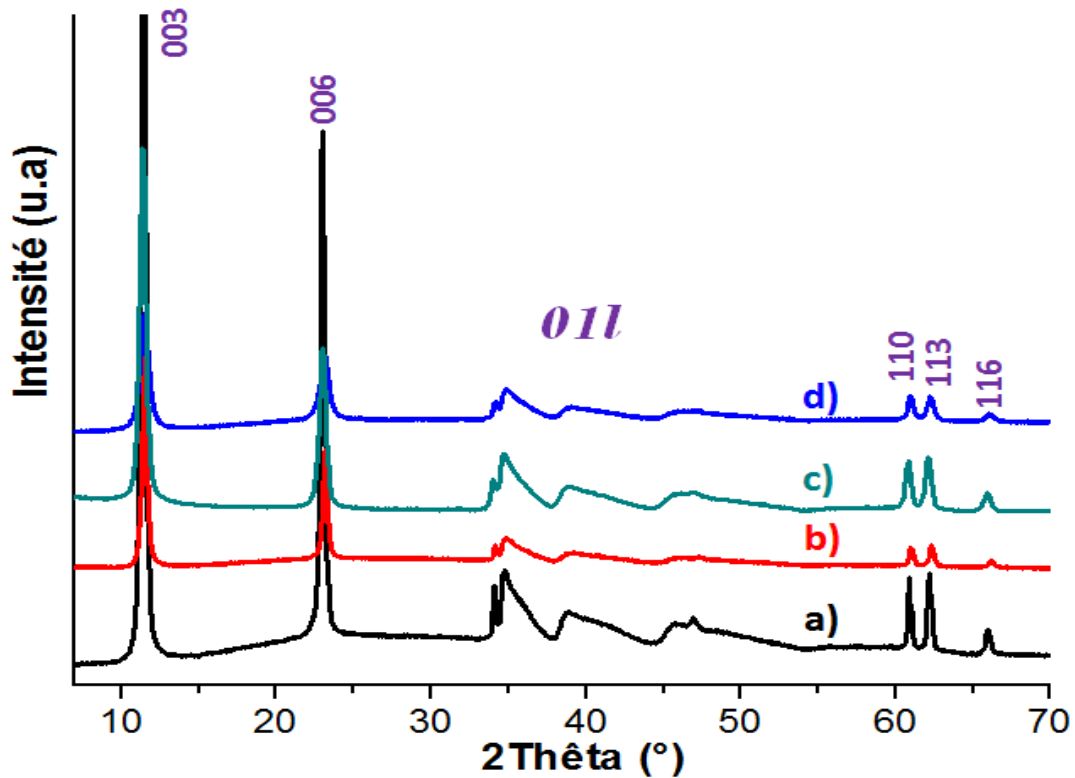


Figure 21: Diffractogrammes RX des phases NiAl-HDL : a) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h, b) NiAl-Q0-0,08M-120°C-24h et c) NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h, d) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h

Tableau 4 : Paramètres de maille des phases NiAl-Q0-120°C-24h

Echantillon	$d_{003}$ (nm)	$c$ (nm)	$a$ (nm)
NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h	0,77	2,324	0,304
NiAl-Q0-0,08M-120°C-24h	0,76	2,305	0,304
NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h	0,77	2,316	0,304
NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h	0,77	2,313	0,304

Les spectres Infra-rouge des différents échantillons sont présentés sur la Figure 22. Ils sont comme pour les phases de référence caractéristiques de phases HDL pures avec (paragraphe III.1.3). De légères différences se manifestent cependant par:

- L'épaule observé à  $3700\text{ cm}^{-1}$  pour les concentrations les plus fortes traduit la présence d'eau faiblement liée.
- Les bandes de vibrations du réseau  $\nu$  M-O et  $\nu$  O-M-O (entre  $900$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ ) qui dépendent du degré d'ordre des feuillettes, montrent que ces derniers sont de moins en moins ordonnés lorsque l'on augmente la concentration en sels métalliques.

- Notons qu'une bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des anions sulfate est également observée dans le cas des échantillons NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h et NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h.

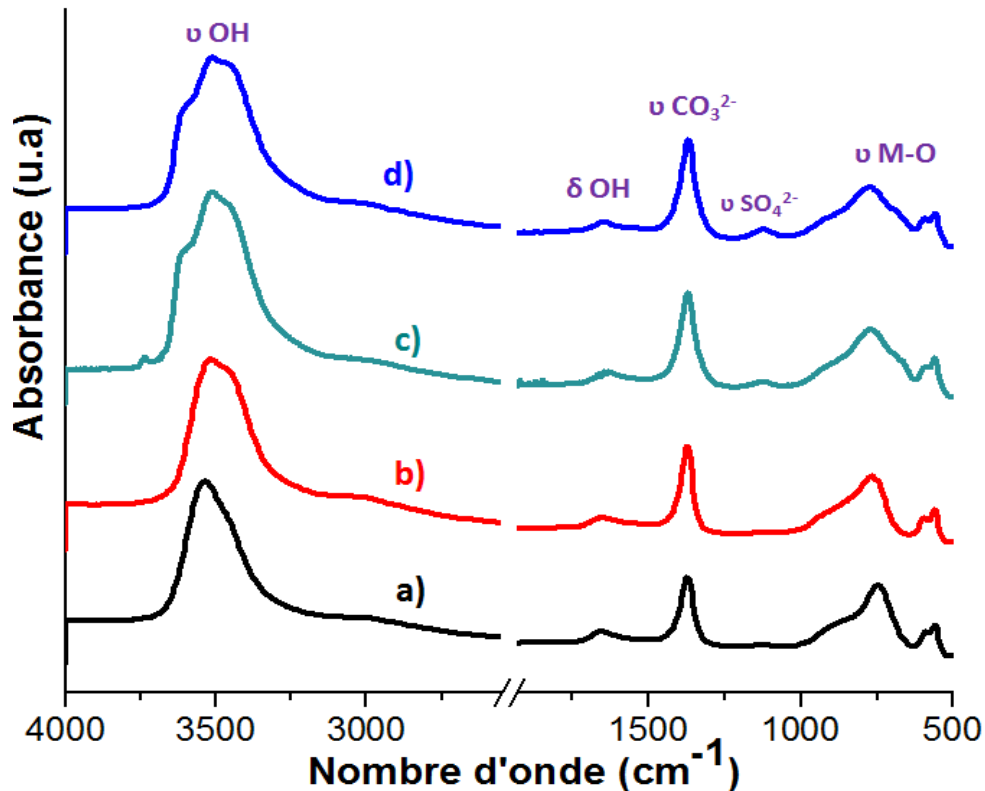


Figure 22: Spectres Infra-rouge de: a) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h, b) NiAl-Q0-0,08M-120°C-24h, c) NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h, d) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h.

La Figure 23 montre les images MEB des phases HDL obtenues avec des concentrations de 0,04M et 0,4M. Ces images dans les deux cas mettent en évidence des morphologies en forme des plaquettes hexagonales comparables à celles observées précédents pour les échantillons NiAl-Cop-1M-120°C et NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h. Cependant, nous observons des plaquettes entre 130 et 200 nm de diamètre et entre 25 et 35 nm d'épaisseur dans le cas de l'échantillon NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h (Figure 23-A) alors que des plaquettes de dimensions nettement inférieures sont observées dans le cas de l'échantillon NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h, avec une forte tendance à l'agglomération (Figure 23-B). Ces plaquettes mesurent entre 70 – 115 nm de diamètre et entre 25 – 30 nm d'épaisseur. Aussi, la diminution de la concentration en sels métalliques induit l'augmentation de la taille des particules, ce qui est en bon accord avec l'augmentation de la taille de cristallites mis en évidence en DRX.

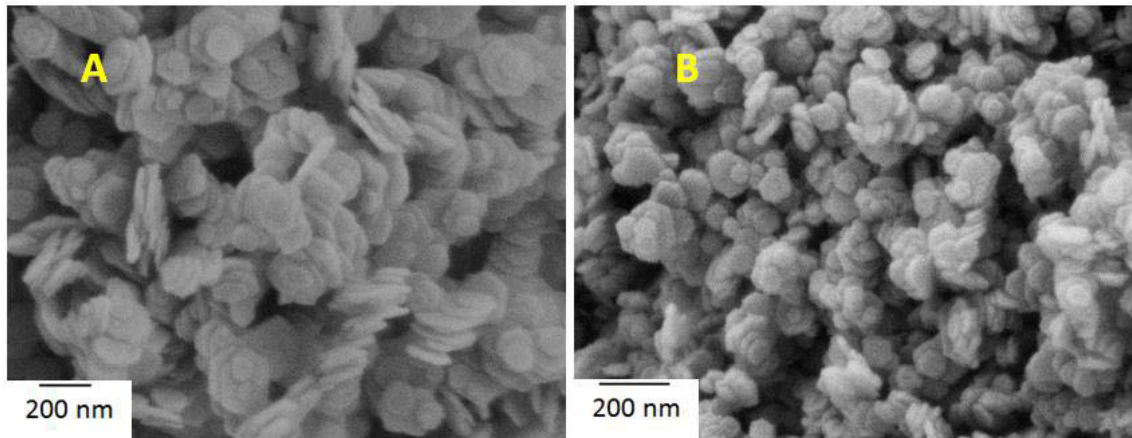


Figure 23: Images MEB du : (A) NiAl-Q0-0,04M-120°C-24h et (B) NiAl-Q0-0,4M-120°C-24h

### III.2.2. Influence du volume de soude ajouté

Le volume de soude est un autre paramètre important puisqu'il conditionne la valeur du pH. Cinq synthèses ont été réalisées en faisant varier le volume de NaOH [5M] de 2, 4, 6, 8 et 10 ml respectivement, sachant que le volume stœchiométrique pour précipiter les cations métalliques présents est de 2 ml.

Les diffractogrammes des rayons X des phases synthétisées sont présentés sur la Figure 24.

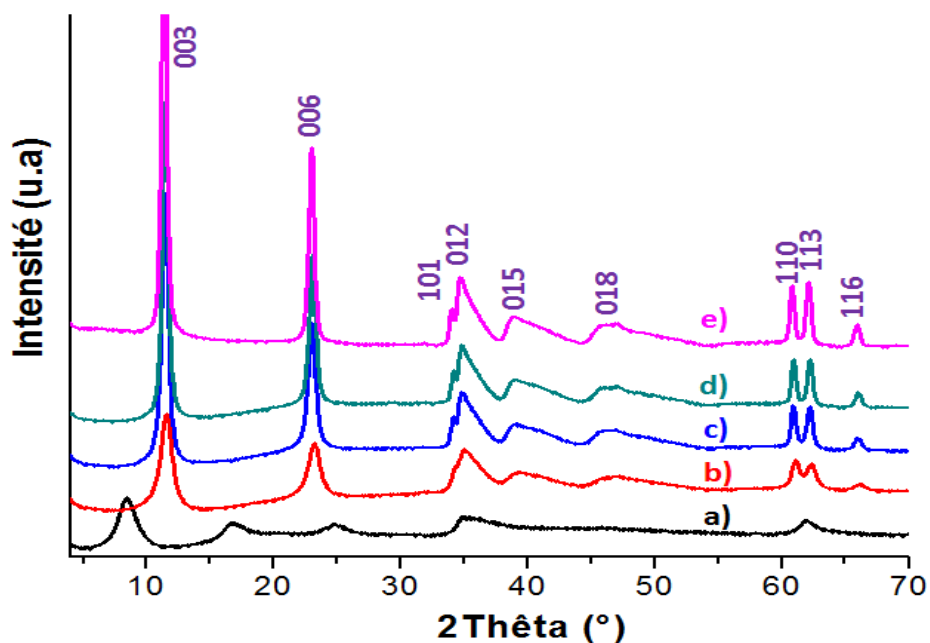


Figure 24: Diffractogrammes RX de la phase NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h pour des volumes différents de soude (5M) : a) 2 ml, b) 4 ml, c) 6 ml, d) 8 ml, e) 10 ml.



Les diffractogrammes de RX sont typiques des phases HDL. La diminution du volume de soude, diminue la cristallinité de la phase HDL. Pour plus d'informations, nous présentons dans le Tableau 5 les paramètres de mailles des différentes phases déterminés à partir des raies 001 et 110.

Tableau 5 : Paramètres de maille de la phase NiAl-Q0-0,02M-120°C-24h

Volume de soude	pH du milieu	$d_{003}$ (nm)	$c$ (nm)	$a$ (nm)
2 ml	8,5	1,07	3,217	0,299
4 ml	14	0,77	2,305	0,303
6 ml	14	0,77	2,320	0,304
8 ml	14	0,77	2,317	0,304
10 ml	14	0,77	2,316	0,304

Le Tableau 5 montre qu'à un pH légèrement basique (pH = 8,5), nous favorisons la formation d'une phase ayant une distance interlamellaire supérieure à une phase carbonate ( $d \sim 1,07$  nm) qui pourrait correspondre à une phase HDL-sulfate, qui d'après la littérature peut présenter une telle distance interlamellaire. En effet, en fonction des conditions de préparation deux distances interlamellaires différentes respectivement de 1,1 nm et 8,8 nm ont été décrites.<sup>152</sup> D'après Bookin, cette différence en distance interlamellaire est liée au taux d'hydratation de cette phase sulfate.<sup>103</sup> Cette phase est mal cristallisée même après traitement hydrothermal. Elle présente le paramètre de maille  $a$  le plus faible de la série, ce qui indique la formation d'une phase riche en aluminium. C'est généralement le cas pour des synthèses réalisées à des valeurs de pH faibles, défavorables à la précipitation complète des  $M^{II}$ . Des volumes supérieurs de soude conduisent à un pH du milieu réactionnel élevé ( $\sim 14$ ) favorable à la formation d'une phase HDL intercalée par les anions carbonate ( $d_{003} \sim 0,77$  nm) possédant des rapports Ni/Al plus élevés.

Des analyses en spectroscopie Infra-rouge ont été réalisées pour les différentes phases. Les spectres sont présentés sur la Figure 25. Ils montrent les bandes caractéristiques d'un HDL pur décrites précédemment (bandes à  $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$  et  $900-600\text{ cm}^{-1}$ ).

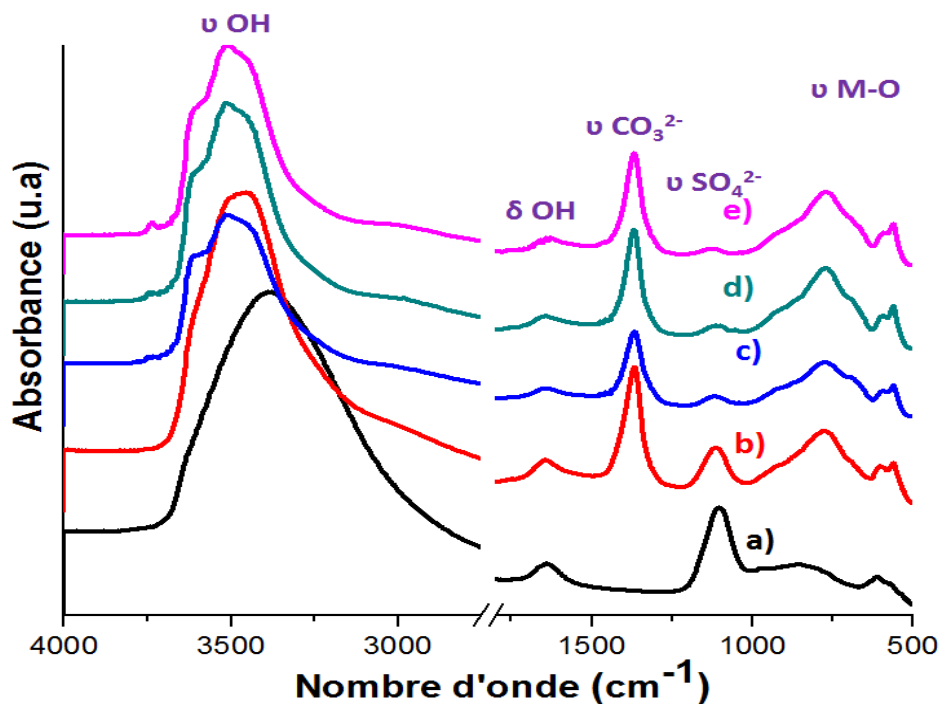


Figure 25: Spectre Infra-Rouge de la phase NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h pour des volumes différents de soude (5M) : a) 2 ml, b) 4 ml, c) 6 ml, d) 8 ml, e) 10 ml.

Soulignons que la phase obtenue avec 2 ml de soude présente une bande intense à  $1117\text{ cm}^{-1}$  tandis que la bande caractéristique des ions carbonate à  $1360\text{ cm}^{-1}$  est complètement absente. Ceci confirme, l'hypothèse émise lors de l'analyse du diagramme RX quant à la formation d'une phase HDL intercalée par des ions sulfate.

En augmentant le volume de soude, l'intensité relative de la bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$  diminue progressivement par rapport à celle à  $1360\text{ cm}^{-1}$ , la formation d'une phase carbonate est alors favorisée. A  $V_{\text{NaOH}} = 10\text{ ml}$ , la phase obtenue est intercalée uniquement par les anions carbonate. On peut penser que l'augmentation de la basicité du milieu favorise la contamination de la solution par des ions carbonate par solubilisation du  $\text{CO}_2$  de l'air, et donc favorise l'obtention d'une phase HDL carbonate.

### III.3. Synthèse hydrothermale en présence de glycine

La glycine est le plus simple des acides  $\alpha$ -aminés, possédant uniquement les deux groupements fonctionnels : le carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) et l'amine ( $-\text{NH}_2$ ). Sa formule chimique est  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , et ses constantes d'acidités:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,3$  et  $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,6$ . Dans notre étude la glycine a été utilisée comme agent complexant pour synthétiser des phases HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  selon le protocole décrit précédemment au paragraphe II.3. L'influence du taux de glycine, de

la concentration en sels métalliques, de la température et du temps a été étudiée et sera détaillée dans cette partie.

### III.3.1. Influence du taux de glycine (Q = 0 → 10)

Le Tableau 6 résume les conditions expérimentales des échantillons étudiés. Nous rappelons que le rapport Ni/Al de départ est fixé à 2 et que la quantité de sulfate ajoutée est fixée à 15 mmol (2g) pour tous les échantillons, afin de maintenir une force ionique élevée. Le taux de glycine est défini par le rapport  $Q = n_{\text{Glycine}}/n_{\text{Nickel}}$ .

Tableau 6 : Conditions de synthèse : variation du taux de glycine à 120°C pendant 24h

$[\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}]$ (mol/l)	$Q = \frac{n \text{ Glycine}}{n \text{ Nickel}}$	Solution précurseur après NaOH	Couleur	Nom de l'échantillon
0,2	0	Opaque + précipité	Verte	NiAl-Q0-0,2M-120°C-24h
0,2	2	Opaque + précipité	Verte	NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h
0,2	4	Limpide + précipité	Bleue	NiAl-Q4-0,2M-120°C-24h
0,2	6	Limpide	Bleue	NiAl-Q6-0,2M-120°C-24h
0,2	8	Limpide	Bleue	NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h
0,2	10	Limpide	Bleue	NiAl-Q10-0,2M-120°C-24h

#### III.3.1.1. Diffraction des rayons X

L'analyse des diffractogrammes des RX (Figure 26) indique que quelle que soit la valeur du rapport Q entre 0 et 10, la formation d'une phase HDL pure est observée.

Cependant, la cristallinité des phases HDL change en fonction du taux de glycine introduit dans le milieu réactionnel. Pour un rapport Q inférieur ou égal à 4, les diagrammes RX montrent des pics (00l) et (110) fins, typiques d'un matériau bien cristallisé. Cependant, ils présentent un élargissement au niveau de la zone centrale du diagramme et des réflexions (01l), indiquant la présence de défauts d'empilements. Un tel comportement a été précédemment rapporté pour la phase CoAl-HDL et attribué à l'utilisation d'un pH élevé et incontrôlé au cours de la préparation de l'échantillon.<sup>153</sup> Cet aspect structural sera étudié plus en détail dans le chapitre III.

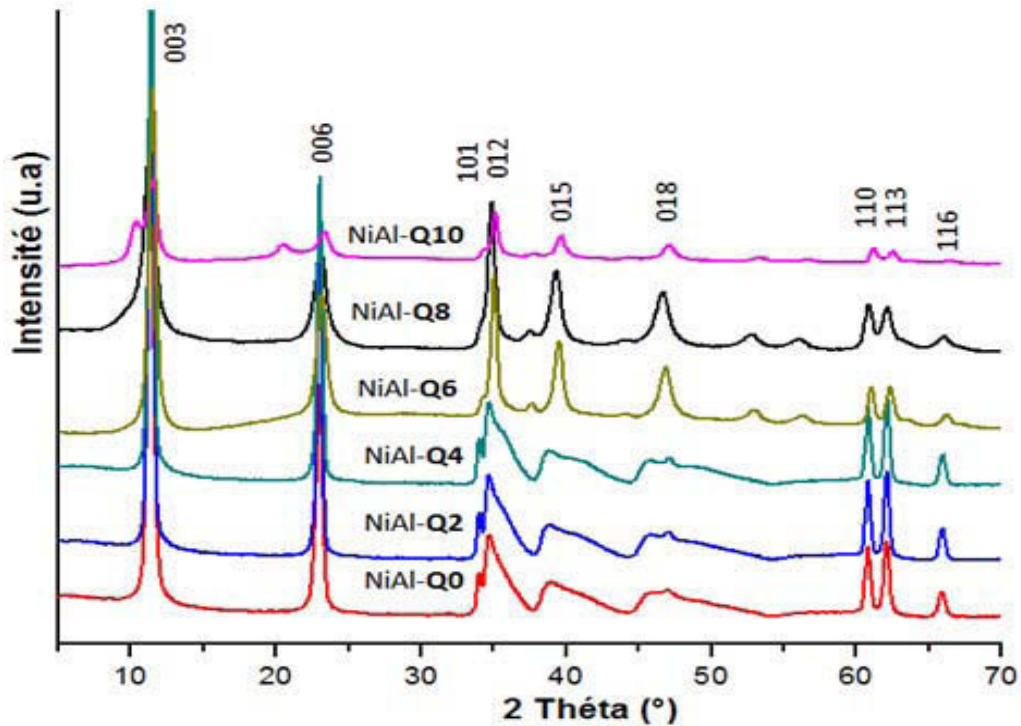


Figure 26: Diffractogrammes RX des phases NiAl- préparées avec une concentration en sels de 0,2M, un traitement hydrothermale à 120°C pendant 24h et en variant le taux de glycine ( $Q = 0-10$ )

Les distances interlamellaires  $d_{003}$  présentées dans le Tableau 7 sont caractéristiques de phases HDL intercalées par des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Toutefois pour un rapport  $Q=10$ , on note la présence d'une deuxième série d'harmoniques  $00l$  à bas angles. Ces raies de diffraction correspondent à la formation d'une phase HDL additionnelle présentant une distance interlamellaire basale plus large (0,8578 nm) et qui peut être attribuée à une phase HDL intercalée par des ions sulfate présents lors de la synthèse (paragraphe II.3.).

Tableau 7 : Paramètres de maille des composés synthétisés

Echantillon	$d_{003} = c/3$ (nm)	$c$ (nm)	$a$ (nm)
NiAl-Q0	0,772	2,316	0,3045
NiAl-Q2	0,772	2,315	0,3045
NiAl-Q4	0,772	2,3154	0,3045
NiAl-Q6	0,768	2,30376(9)	0,3038
NiAl-Q8	0,766	2,2980(5)	0,3040
NiAl-Q10	0,767/ 0,855	2,3/ 2,5	0,3

L'évolution des paramètres de maille (Tableau 7) en fonction du taux de glycine utilisé est illustrée sur la Figure 27. Nous remarquons sur chaque courbe une diminution progressive des paramètres  $a$  et  $c$  lors de l'augmentation du taux de glycine dans le milieu de synthèse traduisant une diminution du rapport Ni/Al au sein des feuillets HDL.

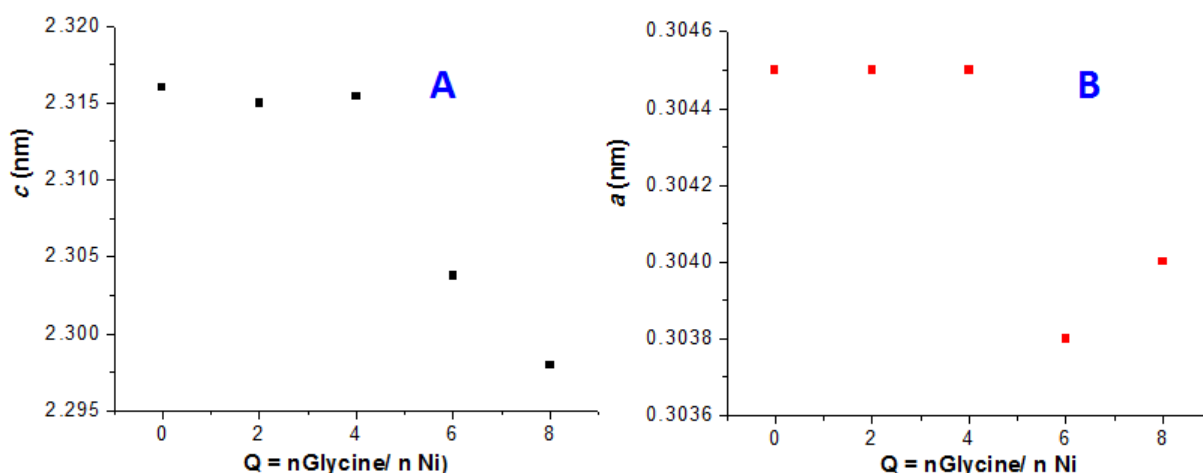


Figure 27: Représentation du(A) paramètre  $c = f(Q)$ , (B) paramètre  $a = f(Q)$

En effet, le paramètre  $a$  correspond à la distance inter-cations dans le feuillet et dépend donc du rayon des cations métalliques impliqués. Aussi en accord avec les rayons ioniques de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  respectivement de 0.69 et 0.54 Å, une diminution du paramètre  $a$  correspond à une diminution du rapport Ni/Al. Ce rapport a été quantifié par analyse microsonde pour les deux échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et a donné respectivement des valeurs de 2,97 et 2,65 en bonne accord avec l'évolution du paramètre  $a$ .

Il est intéressant de souligner que le rapport expérimental pour les phases HDL obtenues par cette méthode est assez éloigné du rapport utilisé dans les solutions de sels métalliques de départ. A la différence des phases de références obtenues par coprécipitation ou par la méthode urée, avec cette méthode en présence de glycine, la précipitation ne se fait pas de manière stœchiométrique. Un rapport Ni/Al plus élevé que celui attendu théoriquement est à relier aux conditions fortement basiques utilisées lors de la thermolyse, qui sont en faveur de la solubilité de l'aluminium sous forme d'aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et par conséquent d'une précipitation incomplète des ions  $\text{Al}^{3+}$  présent initialement en solution.

### III.3.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Les phases HDL obtenues par cette méthode ont également été caractérisées par spectroscopie IR afin en particulier d'acquérir des informations sur les espèces

interlamellaires. La Figure 28 révèle les vibrations du réseau HDL attribuées aux liaisons M-O à basse fréquence entre  $870\text{ cm}^{-1}$  et  $540\text{ cm}^{-1}$ .

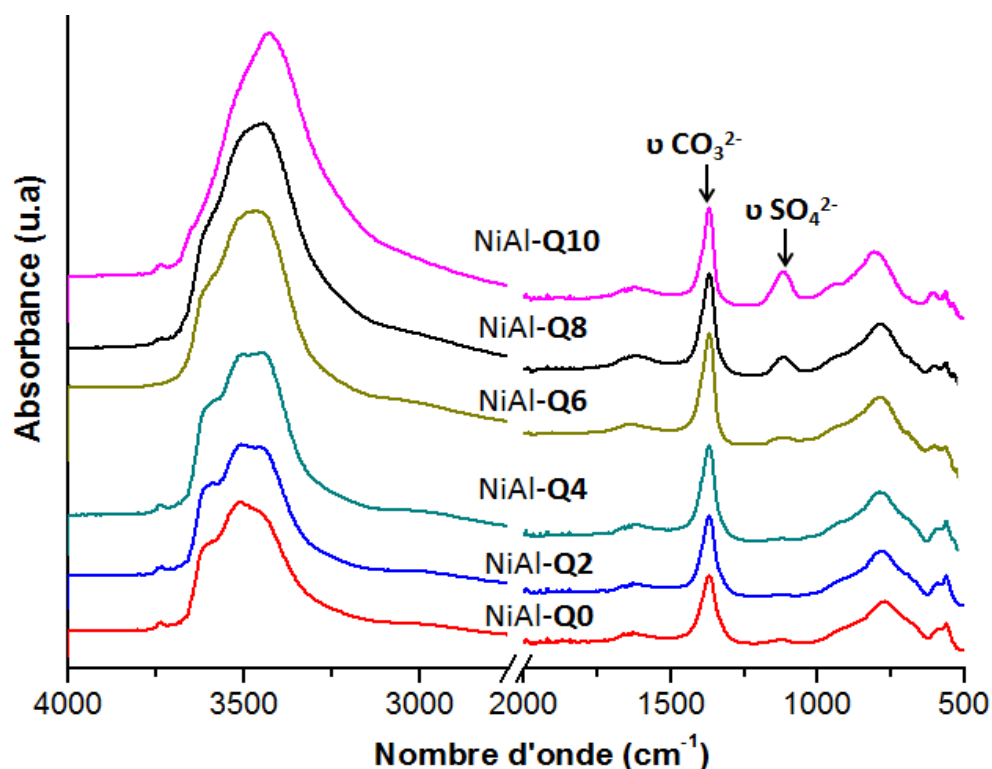


Figure 28 : Spectres Infra-Rouge des phases HDL (NiAl-0.2M-120°C-24h) préparées avec différents taux de glycine

Systématiquement une bande intense à  $1360\text{ cm}^{-1}$  est observée, traduisant la présence des ions carbonate au sein de la phase. Ce résultat confronté à la distance interlamellaire observée en DRX (Tableau 7), confirme bien l'intercalation d'ions carbonate dans le domaine interlamellaire. Parallèlement, les spectres infra-rouge indiquent également la présence d'anions sulfate pour les échantillons à taux de glycine élevé, par la présence d'une bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande commence à être observée à partir de NiAl-Q6 et son intensité relative augmente avec le taux de glycine. On observe également que l'augmentation du rapport Q s'accompagne d'un décalage de la bande large et intense située entre  $3250\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  vers les plus hauts nombre d'onde, indiquant une modification de vibrations O-H du feuillet et des molécules d'eau. Un tel décalage a déjà été observé lors de la diminution du rapport  $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$  de phases HDL.

Soulignons que sur aucun des spectres, les bandes caractéristiques de la glycine ne sont observées, indiquant qu'il n'y a ni adsorption ni intercalation de l'anion organique à la surface de l'HDL dans ce procédé.

### III.3.1.3. Caractérisations morphologiques (MEB/ MET)

La morphologie des échantillons NiAl-Q0, Q2, Q6, Q8-(0,2M-120°C-24h) a été étudiée par microscopie électronique. Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique à transmission (MET) sont présentés sur la Figure 29.

Les clichés MEB et MET (Figure 29 colonne A et B) montrent une évolution morphologique importante des échantillons en fonction du taux de glycine pour une concentration en sels métalliques constante (0,2 mol/l). Pour un rapport  $Q = \text{Glycine/Ni}$  inférieur à 6, des particules individuelles hexagonales, en forme de disque sont systématiquement observées (Figure 29-Aa, Ab). Dans certains cas, il est possible d'observer en MET certaines particules orientées perpendiculairement à la grille (Figure 29-Bb) et donc d'estimer l'épaisseur des particules à  $\sim 30$  nm, ce qui correspond à un nombre de feuilletts individuels d'HDL de 40 (épaisseur/ $d_{003}$ ). La structure en feuilletts empilés peut être distingués à plus grande magnification (voir l'image insérée dans la Figure 29-Bb).

Pour le composé préparé avec un rapport Glycine/Ni = 6, on note la présence à la fois de petites et de grandes plaquettes, probablement formées par l'association et la fusion des petits disques entre eux selon le phénomène de mûrissement dynamique d'Ostwald (Figure 29-Ac). Une augmentation de la quantité de glycine pour atteindre un rapport Glycine/Ni égale à 8, induit la formation des nanostructures hiérarchisées tridimensionnelles comme le présente la Figure 29-Ad. L'association des particules entre elles donne lieu à des morphologies en forme de pivoines avec un diamètre moyen de  $10 \mu\text{m}$  dans lesquelles les pétales sont formés par l'intercroissance de petites plaquettes. Ces observations montrent que la présence de glycine en tant que réactif complexant favorise la croissance des particules.

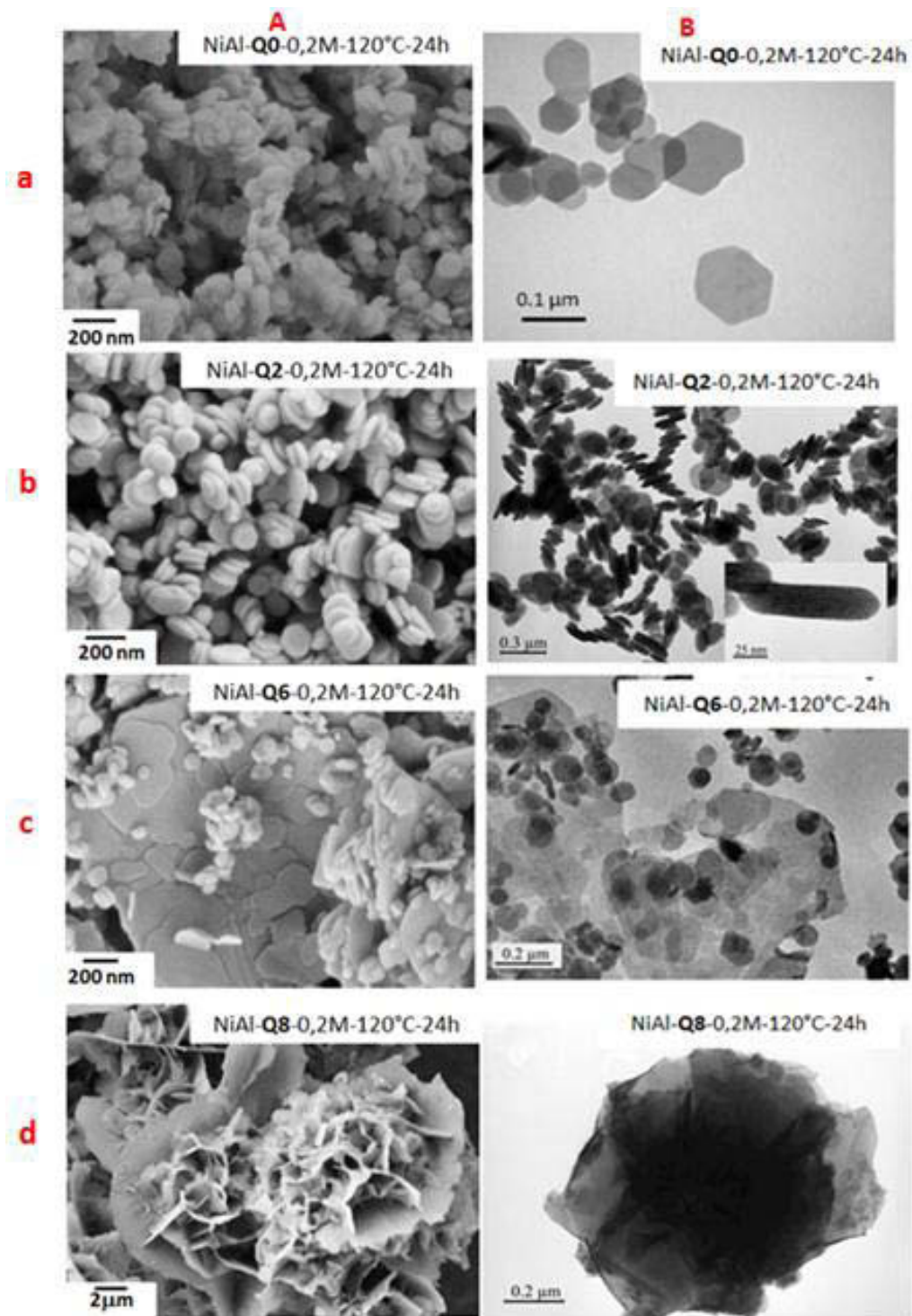


Figure 29: Cliché MEB (colonne A) et MET (colonne B) des échantillons : (a) NiAl-Q0, (b) NiAl-Q2, (c) NiAl-Q6, (d) NiAl-Q8-(0,2M-120°C-24h).

### III.3.2. Influence de la concentration en sels métalliques

Après avoir observé l'influence du taux de glycine à une concentration constante (0,2 M) en sels métalliques ( $\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ), nous avons également étudié l'influence de la



concentration en sels métalliques à taux de glycine constant. Quatre échantillons dont les conditions de synthèse sont résumées dans le Tableau 8, ont été synthétisés et comparés deux à deux.

Tableau 8: Conditions de synthèse : variation de la concentration en sels métalliques

$[\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}]$ (mol/l)	Q = $\frac{n \text{ Glycine}}{n \text{ Nickel}}$	Solution précurseur après NaOH	Couleur	Nom de l'échantillon
0,20	4	Limpide + précipité	Bleue	NiAl-Q4-0,2M-120°C-24h
0,40	4	Limpide + précipité	Bleue	NiAl-Q4-0,4M-120°C-24h
0,20	10	Limpide	Bleue	NiAl-Q10-0,2M-120°C-24h
0,16	10	Limpide	Bleue	NiAl-Q10-0,16M-120°C-24h

### III.3.2.1. Diffraction des rayons X

Sur la Figure 30, sont présentés les diffractogrammes des phases NiAl-HDL obtenues. Les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau 9.

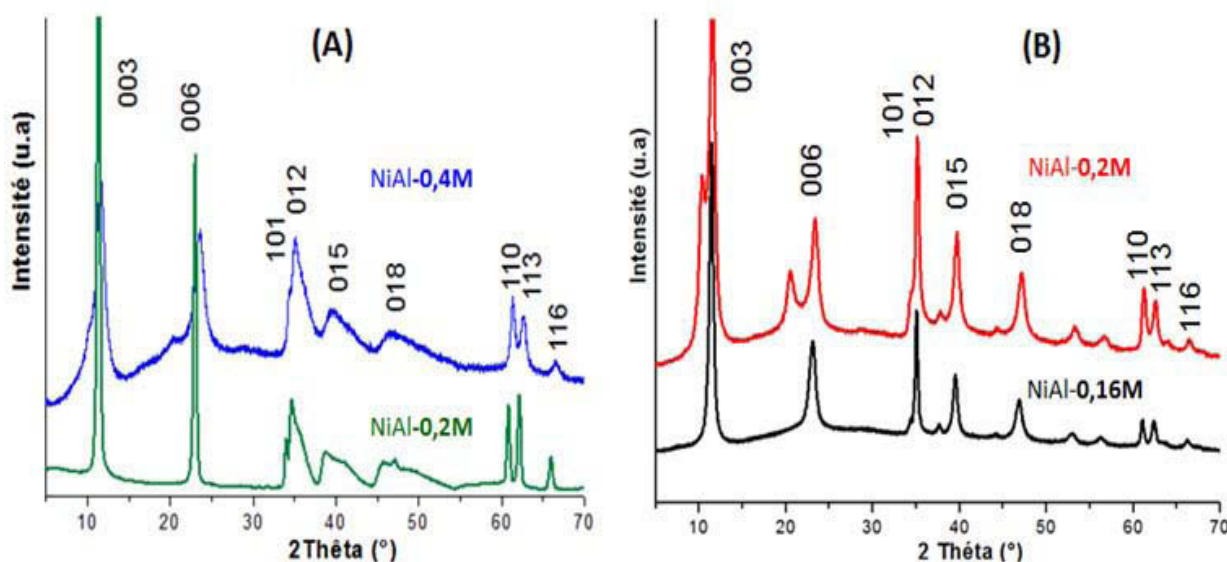


Figure 30: Diffractogrammes RX des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques à taux de glycine constant : (A)  $Q = 4$ , (B)  $Q = 10$

Pour  $Q = 4$ , l'augmentation de la concentration en sels métalliques de 0,2M à 0,4M (Figure 30A) conduit à un élargissement des raies  $00l$  et  $012$ , lié à une diminution de la taille des cristallites. Aussi, nous observons une légère diminution de la raie  $113$ , qui est

probablement due à un faible pourcentage de turbostraticité.<sup>154</sup> Pour  $Q = 10$ , la diminution de la concentration en sels métalliques de 0,2M à 0,16M (Figure 30B) favorise la disparition de la série d'harmoniques supplémentaire, attribuée à l'intercalation des anions sulfate ( $d_{003} = 0,857$  nm) décrite précédemment. Les diffractogrammes indiquent la formation d'une phase HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  pure.

Tableau 9: Paramètres de maille des composés synthétisés

Echantillon	$d_{003}$ (nm)	c (nm)	a (nm)
NiAl-0,2M-Q4	0,77	2,315	0,304
NiAl-0,4M-Q4	0,74	-	-
NiAl-0,2M-Q10	0,85/ 0,76	-	0,302
NiAl-0,16M-Q10	0,7694(3)	2,3083(2)	0,30366(1)

### III.3.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge

Les bandes de vibration de la Figure 31 sont représentatives de phases HDL. Les mêmes bandes caractéristiques que celles décrites précédemment sont observées sur les spectres.

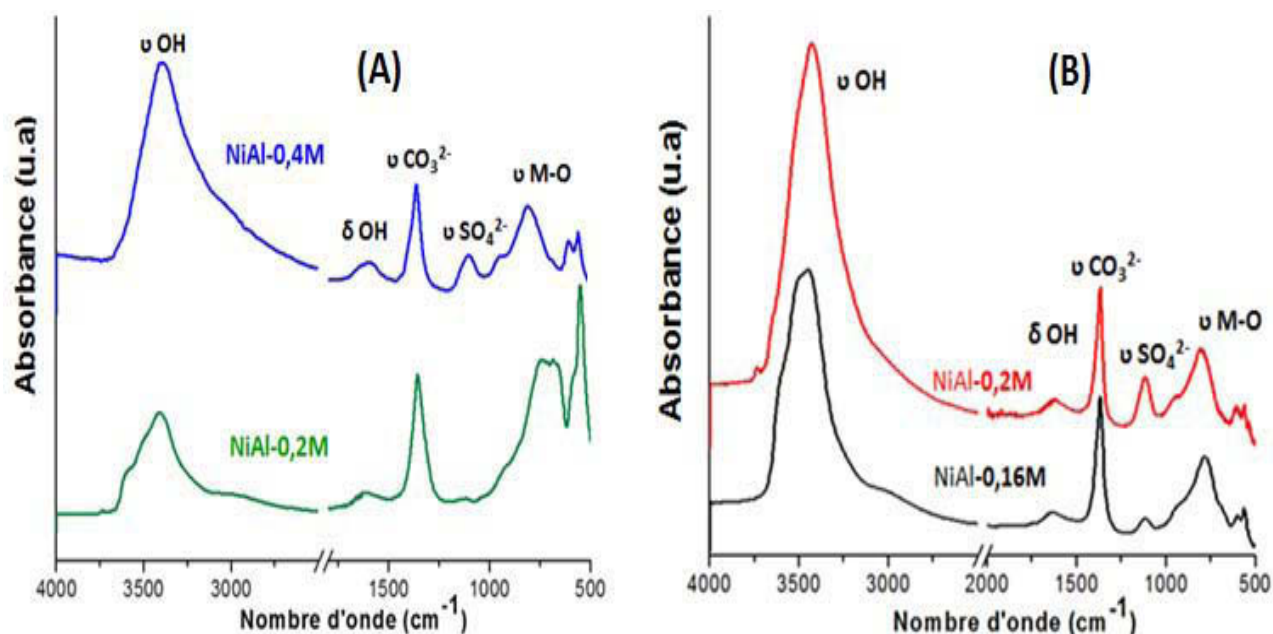


Figure 31: Spectres Infra-Rouge des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques à taux de glycine constant : (A)  $Q = 4$ , (B)  $Q = 10$

Systématiquement, l'augmentation de la concentration des sels métalliques, induit une augmentation de l'intensité relative de la bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des ions sulfate, qui est à relier à la présence en DRX d'une phase NiAl-HDL intercalée par les ions sulfate pour  $Q = 10$ . Il semble donc que pour un certain seuil de concentration en sels métalliques la quantité d'ions carbonate en solution ne soit plus suffisante, induisant alors la formation conjointe de phases HDL sulfate. Parallèlement, l'augmentation de la quantité de glycine dans le milieu réactionnel favorise également la présence des ions sulfate dans les phases précipitées.

### III.3.3. Influence du taux de glycine et de la concentration en sels métalliques.

Après avoir étudié l'influence du taux de glycine d'une part et celui de la concentration en sels métalliques d'autre part, nous avons dans ce paragraphe évalué l'influence des deux paramètres en parallèle en comparant des échantillons obtenus en augmentant le rapport  $Q$  tout en diminuant la concentration en sels métalliques. Le Tableau 10 résume les conditions expérimentales des échantillons préparés.

Tableau 10 : Conditions de synthèse des échantillons : variation de  $Q$  et de  $[Ni^{2+} + Al^{3+}]$  à  $120^{\circ}\text{C}$ , 24h

$[Ni^{2+} + Al^{3+}]$ mol/l	$Q = \frac{n\text{ Glycine}}{n\text{ Nickel}}$	Solution précurseur après NaOH	Couleur	Nom de l'Echantillon
0,4	4	Limpide + précipité	Bleue	NiAl-Q4-0,4M-120°C-24h*
0,2	8	Limpide	Bleue	NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h*
0,16	10	Limpide	Bleue	NiAl-Q10-0,16M-120°C-24h*
0,12	13	Limpide	Bleue	NiAl-Q13-0,12M-120°C-24h
0,08	20	Limpide	Bleue	NiAl-Q20-0,08M-120°C-24h
0,04	40	Limpide	Bleue	NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h

\* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents

#### III.3.3.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de RX présentés dans la Figure 32 confirment pour toutes les conditions utilisées conduisent à la formation d'une structure HDL pure intercalée par des anions

carbonate ( $d_{003} \sim 0,77$  nm), avec cependant des différences notables en fonction des paramètres de synthèse. En effet, la diminution de la concentration en sels métalliques accompagnée avec l'augmentation du taux de glycine conduit à des pics de diffraction très fins qui traduisent une nette augmentation de la cristallinité des échantillons.

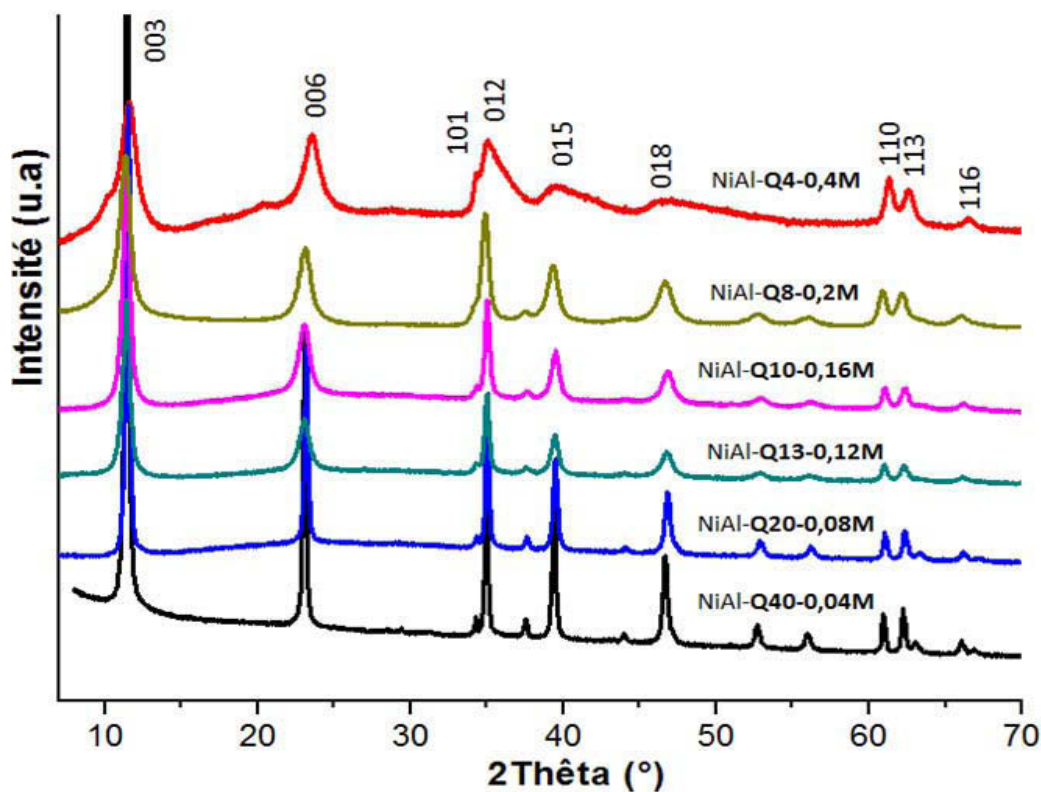


Figure 32: Diffractogrammes RX des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h).

Comme décrit précédemment, la phase obtenue pour une concentration en sels métalliques élevée (0,4M) et un taux de glycine relativement faible ( $Q \leq 4$ ), présente une plus faible cristallinité et un élargissement des raies dans la zone centrale du diagramme X. La croissance cristalline est clairement favorisée par un faible niveau de saturation en sels métalliques et une quantité importante de glycine.

### III.3.3.2. Spectroscopie Infra-rouge

L'allure des spectres infra-rouge présentés sur la Figure 33 montre à nouveau les bandes caractéristiques de phases HDL intercalées par les ions carbonate. Dans certains cas, une bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence d'ions sulfate ( $\nu_3$ ). Ces derniers sont totalement absents dans les phases avec les plus faibles concentrations et les plus grandes valeurs de Q.

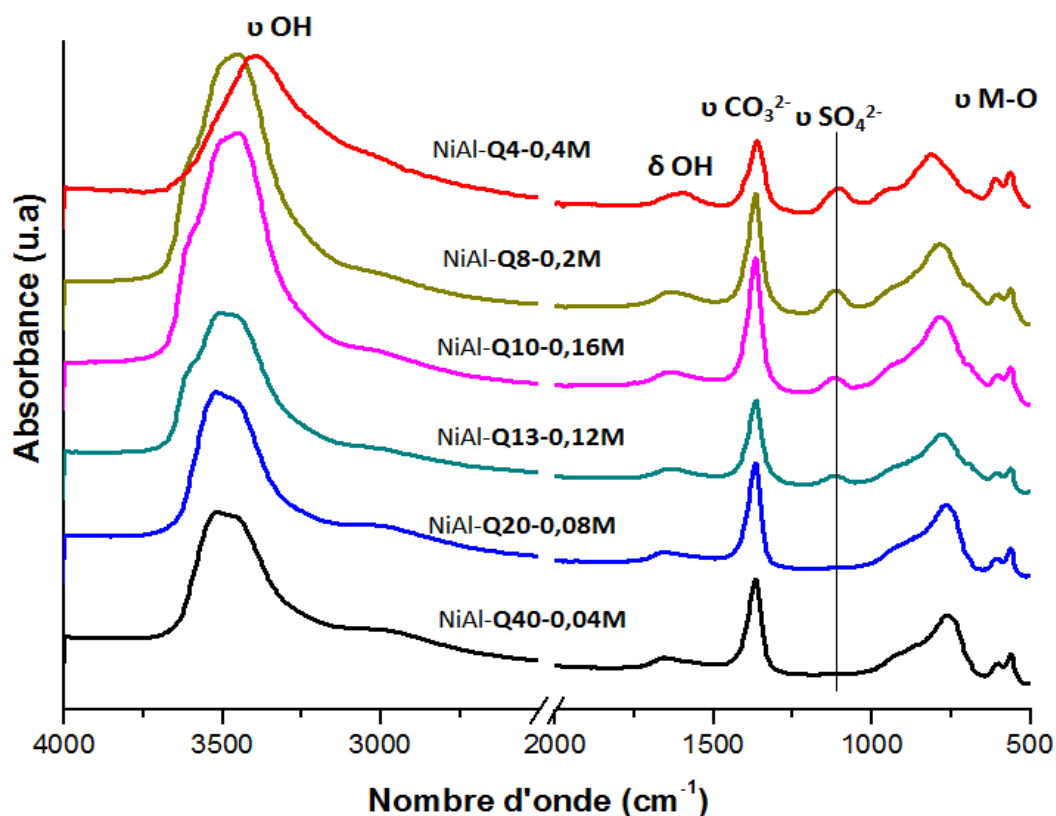


Figure 33: Spectres Infra-Rouge des phases préparées en variant la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h).

### III.3.3.3. Aspect morphologique

Les clichés de microscopie électronique à balayage pour les différentes phases sont regroupés dans la Figure 34. Un important changement de morphologie est remarqué. L'échantillon NiAl-Q4-0,4M se présente sous la forme de quelques pétales nanostructurés et une majorité de très petites particules fortement agrégées. En diminuant la concentration en sels métalliques de moitié et en doublant la quantité de glycine, on observe la formation des nanostructures hiérarchiques tridimensionnels (Figure 34; NiAl-Q8-0,2M) décrites précédemment. En continuant à diminuer la concentration en sels métalliques et en augmentant davantage le taux de glycine, on observe des structures tridimensionnelles dont les plaquettes constitutives sont de taille homogène. (Figure 34; NiAl-Q10-0,16M), tandis que pour une concentration de 0,04M et donc un taux de glycine/Ni de 40, une morphologie complètement différente est observée.

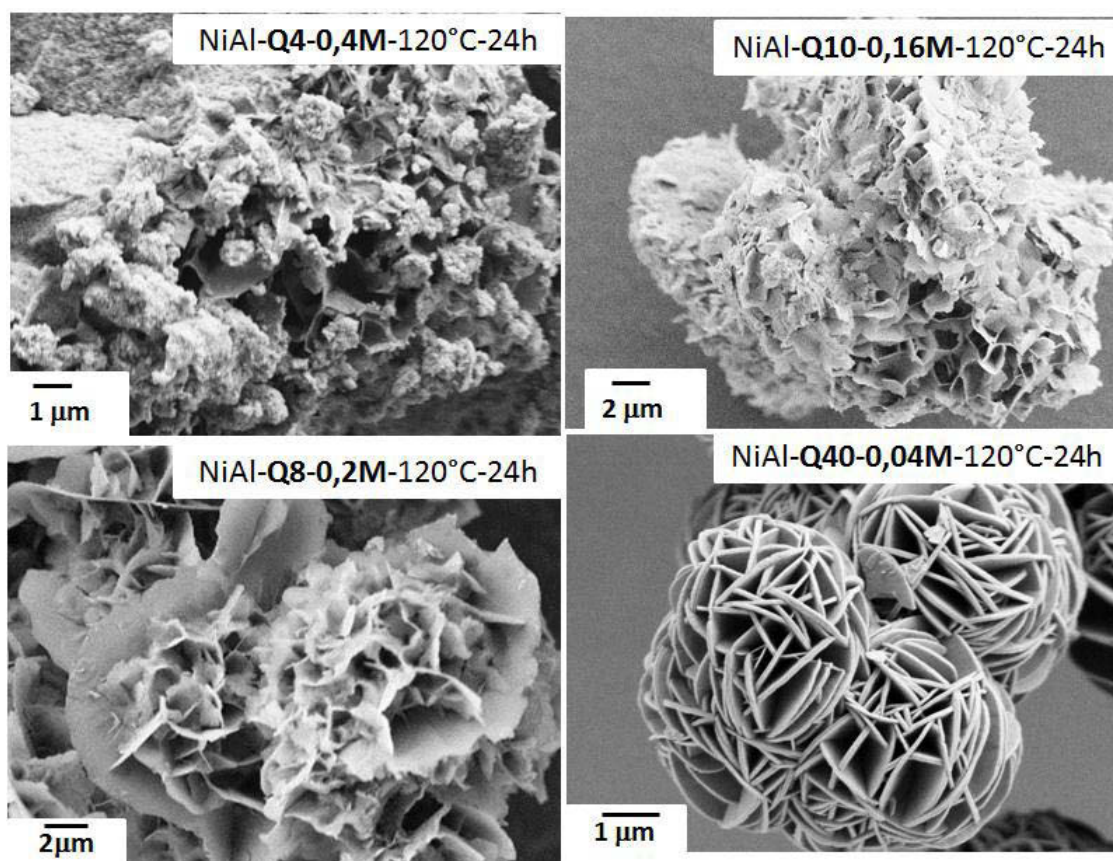


Figure 34: Cliché MEB des phases HDL obtenues en faisant varier deux paramètres de synthèse : la concentration en sels métalliques et le taux de glycine (à 120°C pendant 24h).

En effet dans ce dernier cas, des nanostructures sphériques homogènes similaires à des pelotes de laine ayant un diamètre moyen de 2  $\mu\text{m}$  sont formées (Figure 34-NiAl-Q40-0,04M). Les particules individuelles impliquées dans cet assemblage présentent une bordure circulaire et une épaisseur de l'ordre de 50 à 90 nm, ce qui correspond environ à l'empilement de 65 à 110 couches d'HDL individuelles. Cette morphologie correspond à une croissance anisotrope de particules individuelles associées d'une manière isotrope.

Il est intéressant alors de souligner la capacité de ce processus de synthèse à contrôler la morphologie des phases HDL de type  $[\text{NiAl-CO}_3]$  et donc la croissance cristalline uniquement en variant les concentrations des espèces en solution.

Les analyses de microsonde électronique révèlent de nouveau des rapports Ni/Al plus élevés que le rapport nominal de 2 utilisé dans les synthèses. Les valeurs obtenues pour les deux échantillons NiAl-Q8-0,2M et NiAl-Q40-0,04M sont respectivement 2,65 et 2,91. Comme précédemment, ceci peut être expliqué par les conditions très basiques ( $\text{pH} \sim 13,5$ ) qui favorisent la solubilité des espèces aluminate en solution. L'utilisation de concentration en

sels métalliques faible et d'un taux de glycine élevé est en faveur d'un rapport Ni/Al encore plus élevé.

### III.3.4. Influence de la température

Afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres de synthèse sur la croissance cristalline des HDL et sur la formation des phases étudiées, nous avons également examiné, l'effet de la température. Pour des conditions de synthèse intermédiaires correspondant à l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-T°-24h. Aussi, différentes températures comprises entre 80 à 200°C pour le traitement hydrothermal ont été étudiées, toutes les autres conditions restant les mêmes.

#### III.3.4.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des phases (NiAl-HDL) synthétisées à différentes températures sont tracés Figure 35.

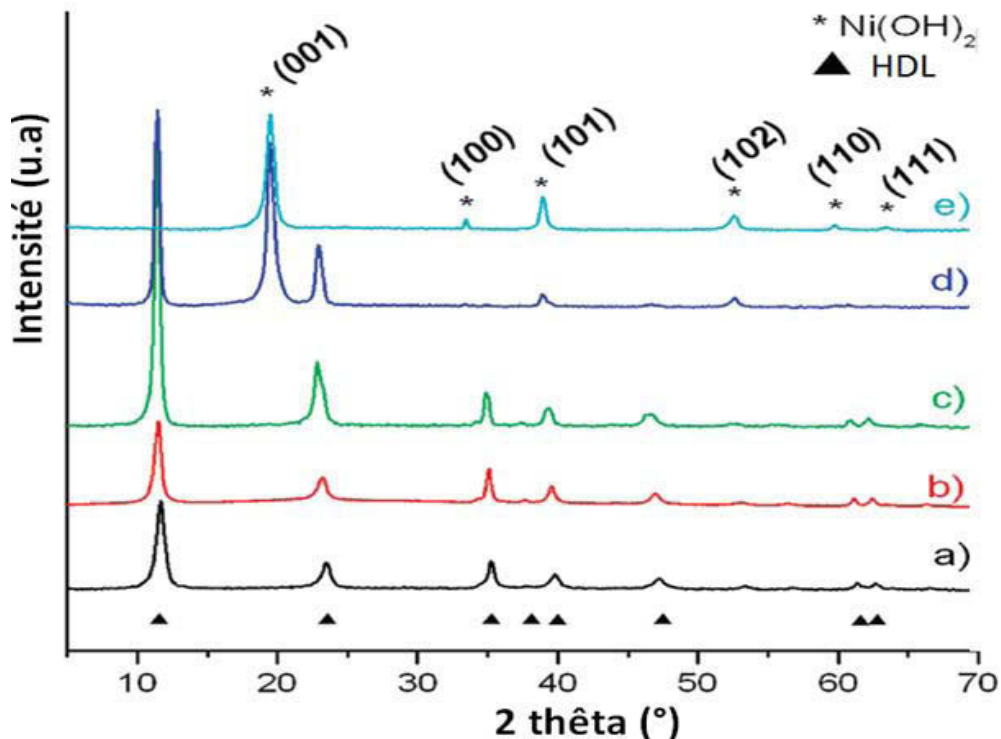


Figure 35: Diffractogrammes RX des phases obtenues pour NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h ; pour des valeurs de T°C de (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 180°C et (e) 200°C.

Les traitements hydrothermaux réalisés à des températures comprises entre 80°C et 150°C conduisent systématiquement à la formation de phases HDL pures. Pour obtenir plus d'informations sur le processus de croissance des HDL dans cette gamme de température, la taille moyenne du domaine de cohérence selon les deux directions 00l ( $L_{00l}$ ) et 110 ( $L_{110}$ ) a été calculée à partir de l'analyse du profil des pics des diagrammes de diffraction X en utilisant l'approche développée par Popa et Balzar<sup>155</sup> dans le programme MAUD. Les paramètres microstructuraux ainsi que les paramètres de maille affinés sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11: Composition chimique, taille du domaine de cohérence et distance interlamellaire des phases, NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h

Echantillon	composition chimique <sup>a</sup> x: fraction molaire de l'Al	$d_{003}$ (nm)	c (nm)	a (nm)	$L_{00l}$ (nm)	$L_{110}$ (nm)
T°: 80°C	Ni <sub>2,3</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,51</sub> .1,8H <sub>2</sub> O* x : 0,303	0,762	2,2871(2)	0,30307(1)	11	23
T° : 100°C	Ni <sub>2,3</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,51</sub> .2,0H <sub>2</sub> O* x : 0,303	0,767	2,3021(2)	0,303664(8)	14	27
T° : 120°C	Ni <sub>2,5</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,51</sub> .1,8H <sub>2</sub> O* x : 0,286	0,771	2,3133(2)	0,30407(1)	17	40
T° : 150°C	Ni <sub>2,8</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,50</sub> .2,0H <sub>2</sub> O* x : 0,263	0,780	2,3407 (2)	0,30522(1)	22	34

<sup>a</sup>Calculée à partir de l'analyse chimique

\*La quantité d'eau est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les valeurs moyennes obtenues à partir des réflexions 110 et 00l peuvent être employées pour calculer le diamètre moyen apparent et l'épaisseur du domaine cristallin.

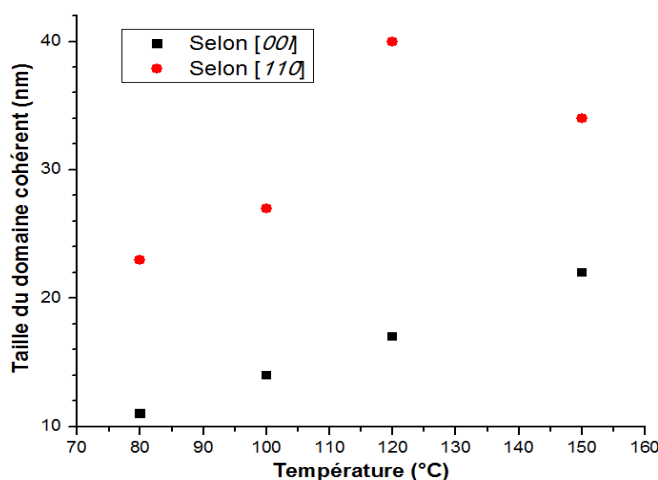


Figure 36: Variation de la taille du domaine cohérent selon [110] et [00l] vis-à-vis la température de synthèse pour des échantillons NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h



Comme la montre la Figure 36, dans les deux directions  $00l$  et  $110$ , on observe une augmentation des tailles moyennes apparentes pour des températures de réaction plus élevées, qui favorisent le phénomène de mûrissement d'Ostwald et l'amélioration de la cristallinité. En outre, l'augmentation rapide observée selon la direction  $110$  (Figure 36) indique que la nucléation et la croissance précoce a lieu principalement dans les plans cristallins  $hk0$ .

Soulignons que pour des températures de traitement hydrothermal supérieures à  $150^{\circ}\text{C}$ , des raies de diffraction supplémentaires sont observées sur le diffractogramme. Ces raies correspondent à la formation d'une phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  conjointement avec la structure de HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  (Figure 35-d). A  $200^{\circ}\text{C}$ , seules les raies caractéristiques de la phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (Figure 35-e) sont alors observées. L'application d'une température élevée dans le cas de cette méthode de synthèse (synthèse hydrothermale en présence de glycine) ne permet plus la précipitation de l'hydroxyde double, l'hydroxyde simple étant formé préférentiellement.

#### **III.3.4.2. Analyse chimique**

L'analyse chimique des échantillons préparés a été réalisée par ICP/AES (Tableau 11). En accord avec les observations structurales faites précédemment, une augmentation de la température de synthèse conduit à une augmentation du rapport Ni/Al ( $R = (1-x)/x$  avec  $x$  est la fraction molaire de l'aluminium) dans les échantillons. Le rapport Ni/Al augmente de 2,3 à  $80^{\circ}\text{C}$  vers 2,8 à  $150^{\circ}\text{C}$  alors que l'aluminium est complètement absent dans la structure lamellaire à  $200^{\circ}\text{C}$ . Ces modifications de composition suggèrent que l'augmentation de la température de synthèse, favorise progressivement un enrichissement en Ni dans les phases hydroxydes. La formation d'une phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  pure étant favorisée plutôt que la précipitation de la phase HDL à des hautes températures ( $200^{\circ}\text{C}$ ). Ces changements dans le rapport Ni/Al traduisent une augmentation de la stabilité des espèces aluminées solubles aux températures les plus élevées ne permettant plus la coprécipitation des deux cations métalliques.<sup>156</sup> L'obtention d'une phase pure  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  pour les températures les plus élevées traduit une plus faible valeur de solubilité pour cette phase que pour une phase  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

#### **III.3.4.3. Caractérisation morphologique**

Les images de microscopie électronique à balayage présentées sur la Figure 37 montrent l'évolution de la morphologie selon la température de synthèse appliquée.

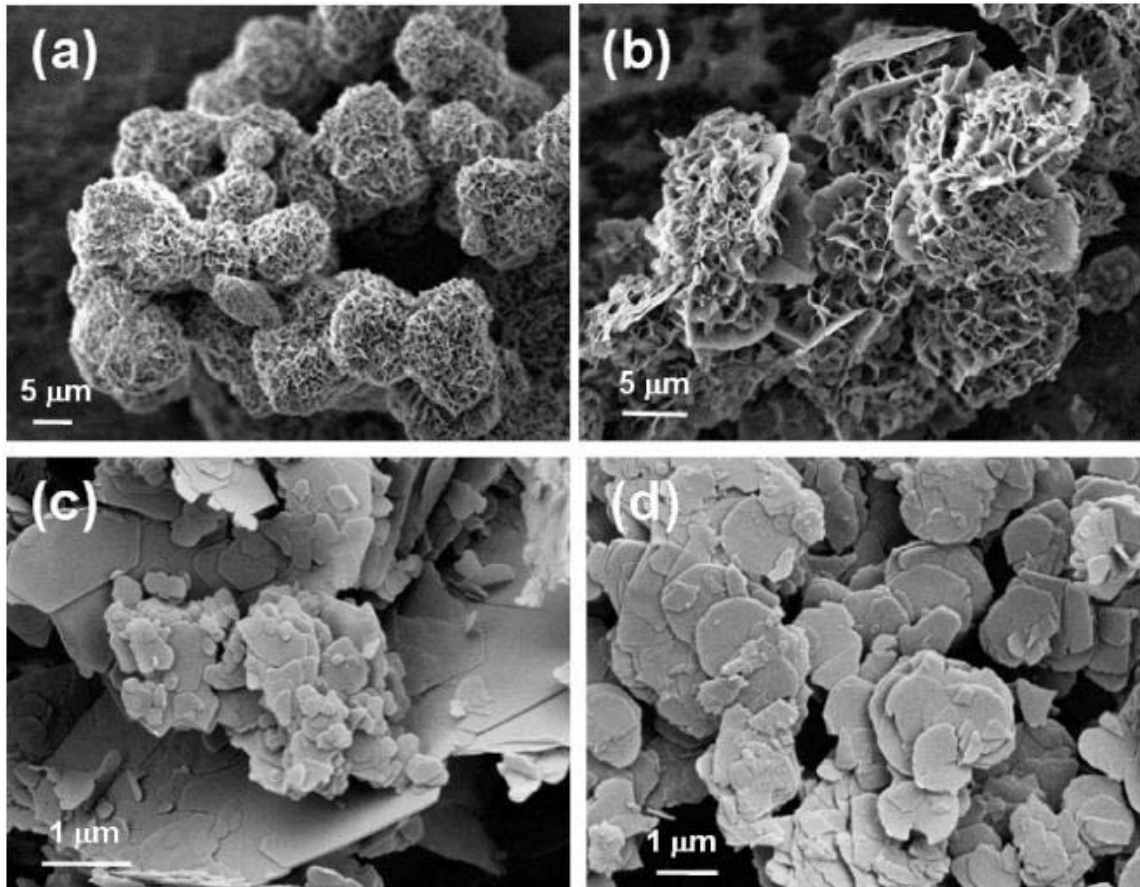


Figure 37: Images MEB de NiAl-Q8-0,2M-T°C-24h à différentes températures: (a) 80 °C, (b) 100°C, (c) 150°C et (d) 180°C.

La morphologie des échantillons étudiés varie fortement en fonction de la température. Des assemblages secondaires sphériques similaires à des éponges sont observés à basse température (80°C) alors qu'à des températures plus élevées (150°C) de larges particules empilées (200 nm – 3 μm) sont préférentiellement obtenues. Ceci est à relier à une diminution de la surface spécifique mesurée par adsorption/désorption d'azote respectivement de 39 m<sup>2</sup>/g (120°C) et 7 m<sup>2</sup>/g (150°C). Le contrôle de la morphologie des phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] peut ainsi être aisément obtenu en ajustant la température du traitement hydrothermal de la réaction.

### III.3.5. Influence du temps

Nous avons également évalué l'influence de la cinétique de la réaction sur la structure et la morphologie des phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] formées, pour les trois composés: NiAl-Q8-0,2M-120°C, NiAl-Q2-0,2M-120°C et NiAl-Q40-0,04M-120°C représentatifs des différentes conditions envisagées précédemment.

### III.3.5.1. Cinétique de l'échantillon NiAl-O8-0,2M-120°C-(1h, 2h, 3h, 5h, 12h, 14 jours)

#### III.3.5.1.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX des échantillons préparés pour des temps de réaction croissants sont présentés sur la Figure 38. Ils indiquent que la structure HDL est formée dès les premiers stades de la précipitation (~ 1h). La distance interlamellaire observée ( $d_{003} \sim 0,77$  nm) semble caractéristique d'une phase HDL intercalée par les ions carbonate.

Toutefois, les diffractogrammes X des échantillons collectés pour 2 et 3h montrent la présence d'une seconde série d'harmoniques  $00l$  à plus bas  $\theta$ . Ces raies de diffraction correspondent à la formation d'une phase HDL supplémentaire, possédant une distance interlamellaire plus grande (0,8476 nm) qui peut être attribuée à une phase HDL intercalée par les anions sulfate présents dans la solution initiale de synthèse.

Pour des durées supérieures à 3h de réaction, les diffractogrammes présentent une seule série d'harmonique caractéristique d'une phase HDL intercalée par les ions carbonate. Ces résultats tendent à mettre en évidence que la phase HDL sulfate formée en début de réaction est progressivement remplacée par une phase HDL-carbonate, du fait de la forte affinité de ces derniers pour les matrices HDL.

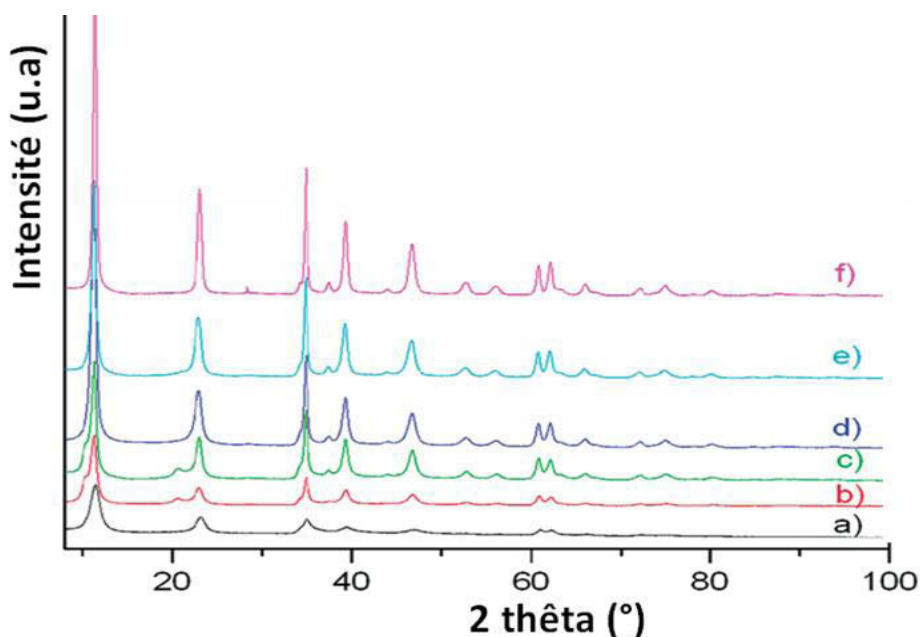


Figure 38: Diffractogrammes X des échantillons préparés à 120°C après un temps de réaction de (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, (d) 5h, (e) 12h, (f) 14 jours.

Comme dans le paragraphe précédent, pour avoir plus d'informations sur le processus de croissance en fonction du temps de synthèse à 120°C, nous donnons dans le Tableau 12 les paramètres de maille affinés et les paramètres microstructuraux ( $L_{001}$  et  $L_{110}$ ) obtenus à l'aide du programme MAUD.

Tableau 12: Composition chimique des phases, taille du domaine de cohérence et distance interlamellaire pour des échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-Durée

Echantillon	composition chimique <sup>a</sup> x: fraction molaire de l'Al	$d_{003}$ (nm)	c (nm)	a (nm)	$L_{001}$ (nm)	$L_{110}$ (nm)
1h	$\text{Ni}_{2,1}\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,50} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}^*$ x : 0,322	0,762	2,2853(2)	0,30309(2)	6	9
5h	$\text{Ni}_{2,2}\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,50} \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}^*$ x : 0,312	0,765	2,2960(2)	0,303326(9)	15	26
12h	$\text{Ni}_{2,25}\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,50} \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}^*$ x : 0,307	0,768	2,3046(3)	0,30349(1)	17	46
24h	$\text{Ni}_{2,5}\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,51} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}^*$ x : 0,286	0,771	2,3133(2)	0,30407(1)	17	40
14 jours	$\text{Ni}_{2,6}\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}^*$ x = 0,263	0,769	2,30738(8)	0,304416(8)	31	70

<sup>a</sup>Calculée à partir de l'analyse chimique

\*La quantité d'eau est déterminée par Analyse thermogravimétrique (ATG)

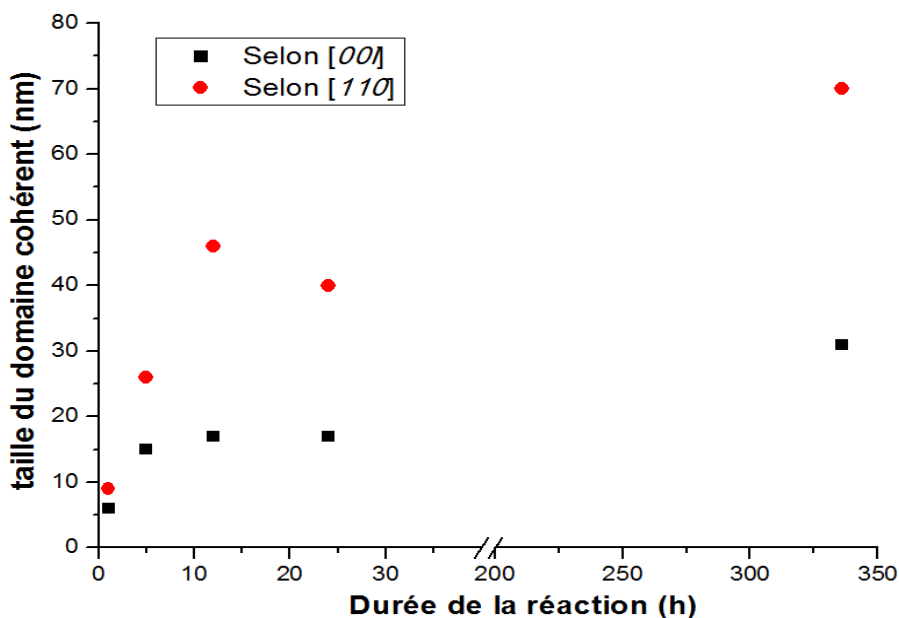


Figure 39: Variation de la taille moyenne du domaine cohérent selon les deux directions [110] et [001] vis-à-vis la durée de la réaction

Nous observons sur la Figure 39, une augmentation de la taille moyenne apparente selon les deux directions  $00l$  et  $110$  en fonction de la durée du traitement hydrothermal. Comme cela a été noté dans le cas de l'augmentation de la température, des temps de réaction plus longs favorisent également le processus de mûrissement d'Oswald, et donc l'augmentation de la cristallinité. De nouveau également, l'augmentation rapide selon la direction  $110$  (Figure 39) indique que la croissance a lieu principalement au niveau des plans cristallins  $hk0$ .

### III.3.5.1.2 Analyses chimiques

Les résultats de l'analyse chimique (Tableau 12) montrent une augmentation du rapport Ni/Al pour des temps de réaction croissants. Les valeurs passent de 2,1 pour 1h de traitement à 2,6 pour 24h. Cette évolution est confirmée par l'augmentation linéaire du paramètre de maille  $a$  avec la valeur de  $x$  c'est-à-dire la fraction molaire d'aluminium introduit (encart de la Figure 38) (Figure 40) et qui est en accord avec la loi de Vegard, décrivant le comportement d'une solution solide du point de vue de ses paramètres cristallographiques.

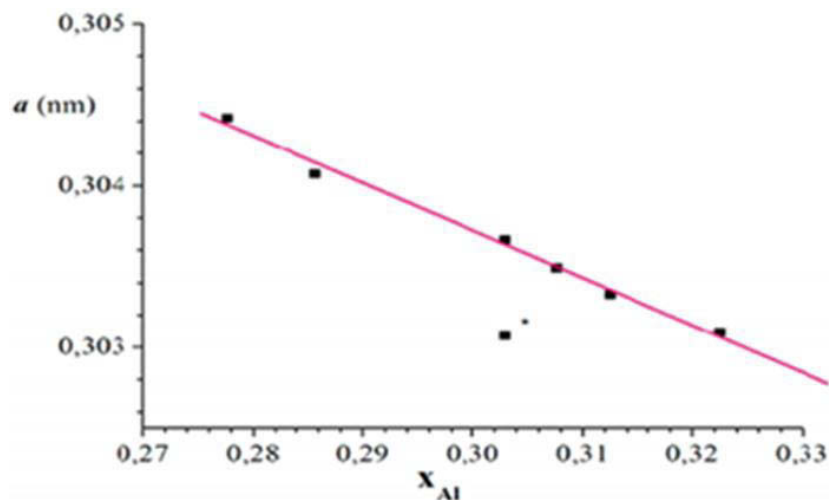


Figure 40: Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction de la fraction molaire en aluminium.

Seul le point indiqué par un astérisque est en dehors de la variation linéaire en raison de la présence d'une phase secondaire  $[NiAl-SO_4^{2-}]$ . Tandis que les premiers germes d'HDL formés sont précipités quasiment dans le rapport (Ni/Al) attendu de 2, en accord avec la solution précurseur, en augmentant le temps de réaction et donc au cours de la croissance cristalline, le rapport Ni/Al des phases d'HDL précipitées augmente pour atteindre une valeur de 2,5 pour un temps de 24h de réaction.

### III.3.5.1.3 Caractérisation morphologique

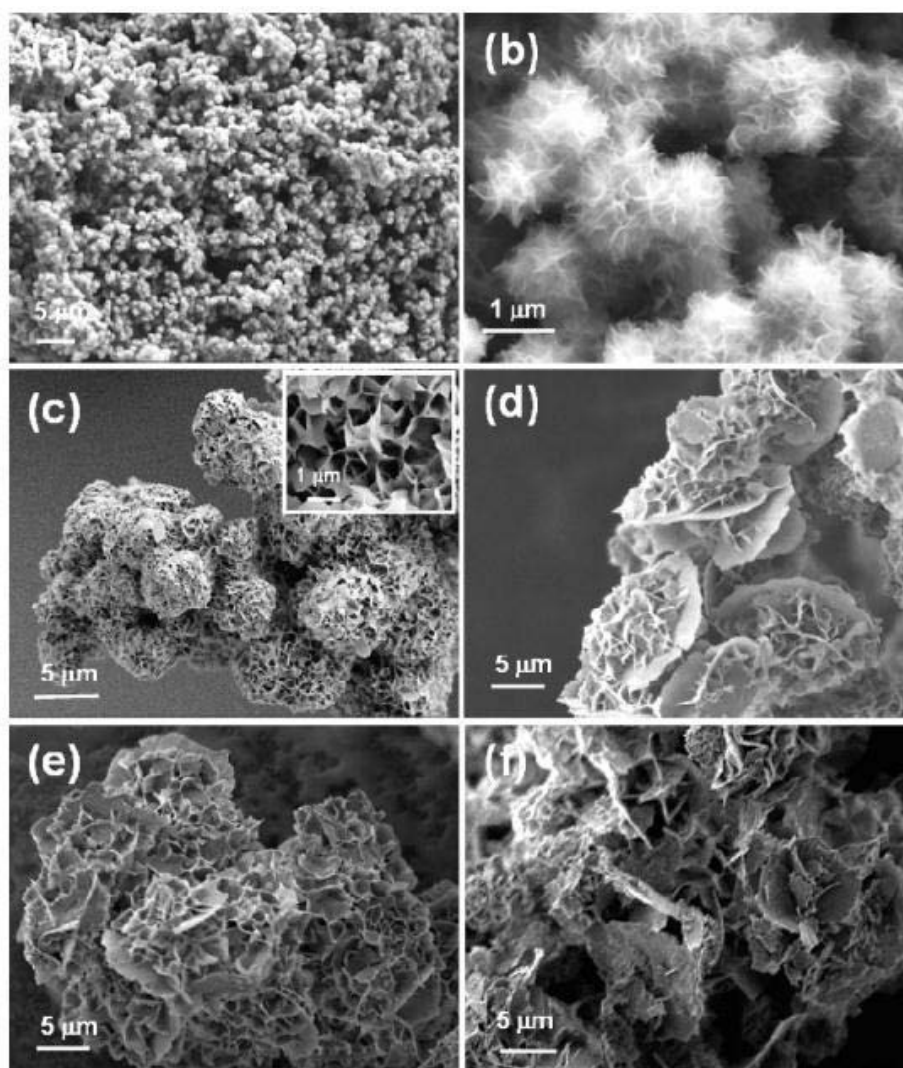


Figure 41: Images MEB de la famille NiAl-Q8-0,2M-120°C-Durée : (a) et (b) 1h, (c) 3h, (d) 5h, (e) 12h, (f) 14 jours

Les images de microscopie électronique à balayage montrent une différence de morphologie des composés en fonction du temps de la réaction (Figure 41). Pour un temps de réaction d'une heure, le composé présente une morphologie sphérique avec un diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$ , composée par l'association de fines plaquettes (Figure 41 a et b) qui évolue ensuite en moins de 4h en de larges sphères similaires à des éponges. En augmentant le temps du traitement hydrothermal entre 5h et 48h nous observons une morphologie similaire à des fleurs dont les pétales sont formés d'une inter-croissance des petites plaquettes (Figure 41d, e). Lors d'une réaction hydrothermale prolongée de 14 jours à  $120^\circ\text{C}$ , cette morphologie en fleur nano-texturée est perdue en faveur de larges particules interconnectées de forme et de taille hétérogène (Figure 41f).

### III.3.5.2. Cinétique de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-(1h, 3h, 5h, 12h, 15h, 24h)

Nous avons également étudié la cinétique de la famille d'échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-Durée, préparée à partir de la même méthode (synthèse hydrothermale en présence de glycine) mais en se limitant cette fois-ci à la caractérisation par diffraction des rayons X.

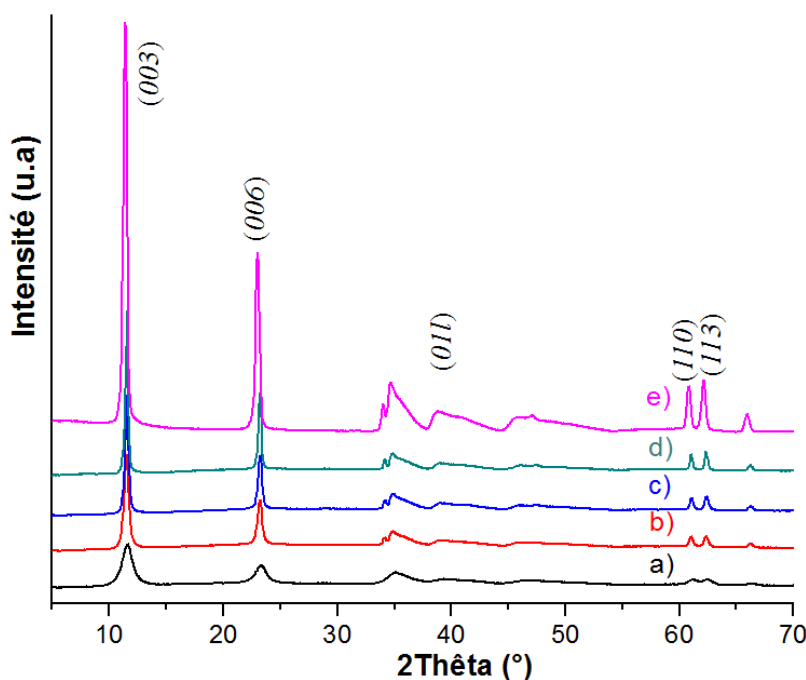


Figure 42: Diffractogrammes RX des échantillons NiAl-Q40-0,04M-120°C-Durée obtenus après (a) 1h, (b) 3h, (c) 5h, (d) 15h, (e) 24h

Les diffractogrammes des rayons X (Figure 42) indiquent également pour ses conditions de synthèse, la formation d'une phase HDL à un stade précoce de la réaction (après 1h). Quel que soit le temps de réaction, les phases sont caractéristiques d'un HDL [NiAl-CO<sub>3</sub>] pur. A partir de 3h, les raies de diffraction correspondantes aux plans (003)/(006) et (110)/(113) deviennent fines et intenses indiquant une amélioration progressive de la cristallinité des phases obtenues. Cependant, ces diffractogrammes présentent au niveau de la zone centrale des réflexions (011) larges et asymétriques et ce quel que soit le temps de réaction utilisé. Par conséquent, on peut dire que la durée du traitement hydrothermal augmente la cristallinité des échantillons comme observé précédemment, mais n'induit que peu de modification sur l'allure des diagrammes entre 32° et 55°. Une telle modification du profil provient donc de modifications structurales qui ne sont pas ou peu sensibles à la durée du traitement hydrothermal. Dans le Tableau 13, nous donnons les paramètres de maille en menant un affinement de profil des raies 00l et 110.

Tableau 13 : Paramètres de maille des composés NiAl-Q2-0,2M-120°C-Durée

Echantillon	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$d_{003}$ (nm)
1h	0,3037	2,299	0,766
3h	0,3039	2,301	0,767
5h	0,3038	2,302	0,767
15h	0,3037	2,302	0,767
24h	0,3045	2,315	0,771

Le Tableau 13 montre d'assez faibles variations des paramètres entre 1h et 15h, alors que pour un temps de réaction de 24h, la nette augmentation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  semble correspondre comme observé précédemment à la formation via un processus de mûrissement d'Ostwald d'une phase HDL ayant un rapport Ni/Al plus élevé au sein du feuillet HDL.

### III.3.5.3. Cinétique de l'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-(3h, 5h, 12h, 15h, 24h)

De la même manière que dans le paragraphe précédent, nous présentons la cinétique de l'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-Durée. Vue la faible concentration en sels métalliques utilisée, la quantité du produit après 1h du traitement hydrothermal n'est pas récupérable, d'où l'absence de la cinétique après 1h de réaction.

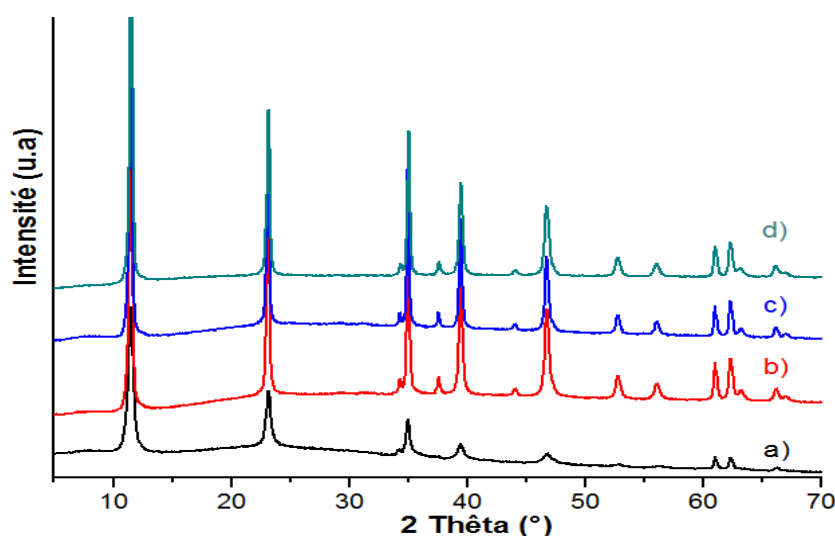


Figure 43: Diffractogrammes RX des échantillons NiAl-Q40-0,04M-120°C-Durée obtenus après (a) 3h, (b) 5h, (c) 15h, (d) 24h



Les diffractogrammes de la famille NiAl-Q40-0,04M-120°C-Durée sont présentés sur la Figure 43. Ils montrent comme pour les deux autres conditions déjà présentées, la formation d'un HDL pur [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] dans les premières heures de la réaction (3h) avec une augmentation de la cristallinité en fonction du temps de la réaction.

Dans le Tableau 14, nous donnons les paramètres de maille affinés par la méthode de Bail. Dans ces conditions, on observe uniquement des paramètres de maille légèrement plus faibles pour un temps de réaction court (3h) au-delà, la structure de la phase HDL semble peu modifiée par la durée du traitement.

Tableau 14: Paramètres de maille et domaine de cohérence des composés NiAl-Q40-0,04M-120°C-Durée synthétisés

Echantillon	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>d</i> <sub>003</sub> (nm)
3h	0,3035(2)	2,2975(3)	0,7658
5h	0,30386(6)	2,3082(2)	0,7694
15h	0,3038(2)	2,3079(3)	0,7693
24h	0,30377(2)	2,3062(3)	0,7687

### III.4. Synthèse hydrothermale des phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] en présence d'autres acides aminés

Nous avons étudié dans le paragraphe précédent la synthèse des phases HDL [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] par la méthode de « synthèse hydrothermale en présence de glycine », et l'influence de certains paramètres de synthèse sur la morphologie de ces phases. Nous avons également testé l'influence d'autres acides aminés (Sérine, Lysine, Tyrosine et Acide Glutamique) sur la synthèse de la même phase (NiAl-CO<sub>3</sub>) et étudier l'influence de la nature de l'acide aminé sur la structure et la morphologie des phases obtenues. Nous avons fixé pour toutes les synthèses de ce paragraphe, la concentration en sels métalliques du milieu à 0,2M et le rapport Q = Acide Aminé/Ni à 8, le rapport théorique de départ Ni/Al est égal à 2. La façon de nommer les échantillons reste la même que dans le paragraphe précédent, la seule différence sera la précision entre parenthèse de l'acide aminé utilisé.

Tester d'autres acides aminés a pour but d'étudier le pouvoir complexant et thermolytique ainsi que l'intercalation ou l'affinité de différents acides aminés avec la matrice

HDL. Le Tableau 15 résume les différentes conditions de synthèse en présence des différents acides aminés que nous avons utilisés.

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie Infra-rouge et microscopie électronique à balayage.

Tableau 15: récapitulatif des différentes conditions de synthèse

Acide Aminé	Glycine	Sérine	Acide glutamique	Lysine	Tyrosine
Echantillon	NiAl-Q8	NiAl-Q8	NiAl-Q8	NiAl-Q8	NiAl-Q8
pK <sub>a</sub> /pK <sub>i</sub> / pK <sub>N</sub>	2,4/ 6/ 9,7	2,2/5,7/ 9,2	2,1/ 3,2/ 9,5	2,2/5,7/ 9,2	2,2/ 5,6/ 9,2
pK <sub>c</sub>	-	-	4,7	10,5	10,5
pH avant OH <sup>-</sup>	3,5	3,5	5	9,5	3,5
V <sub>NaOH</sub> (ml)	10	10	10	10	10 + 7
pH après OH <sup>-</sup>	13,5	13,5	13,5	13,5	14
Chaîne latérale					
Solution/couleur après ajout du NaOH	Homogène/Bleue	Homogène/Bleue	Précipité/verte	Précipité/noire	Précipité/verte
Formation d'HDL avant HT	Non	Non	Oui	Oui	Oui
d <sub>003</sub> (nm)*	0,764	0,758	0,766	0,758	0,772
a (nm)**	0,303	0,302	0,303	0,302	0,304
c (nm)**	2,291	2,275	2,300	2,275	2,316
FWHM d <sub>006</sub> (°)	0,92	0,38	0,80	0,36	0,31
Morphologie	Pivoine	Pivoine	Plaquettaire	Pivoine	Plaquettaire

\*Distance calculée à partir du paramètre de maille *c* obtenu par affinement le Bail du profil

\*\* Paramètres de maille obtenus par affinement le Bail du profil

### III.4.1. Caractérisation structurale et morphologique

#### III.4.1.1. DRX des différentes phases

Les diagrammes de diffraction des rayons X présentés dans la Figure 51 confirment la formation d'une structure HDL pure intercalée par des anions carbonate ( $d_{003} \sim 0,77$  nm) pour tous les échantillons utilisés. Cependant des différences structurales et de cristallinité en fonction de la nature de l'acide aminé mis en jeu sont observées. On note en particulier : une cristallinité élevée dans le cas de l'utilisation de la lysine et la sérine (Figure 51b et c) et une moins bonne cristallinité dans le cas de l'utilisation de la glycine et l'acide glutamique (Figure 51 a et d). Par ailleurs, dans le cas de la tyrosine, les diagrammes RX montrent des pics (001) et (110) fins, typique d'un matériau bien cristallisé. En revanche, ils présentent un élargissement au niveau de la zone centrale du diagramme des réflexions (011) indiquant la présence des défauts d'empilements (Figure 51e).

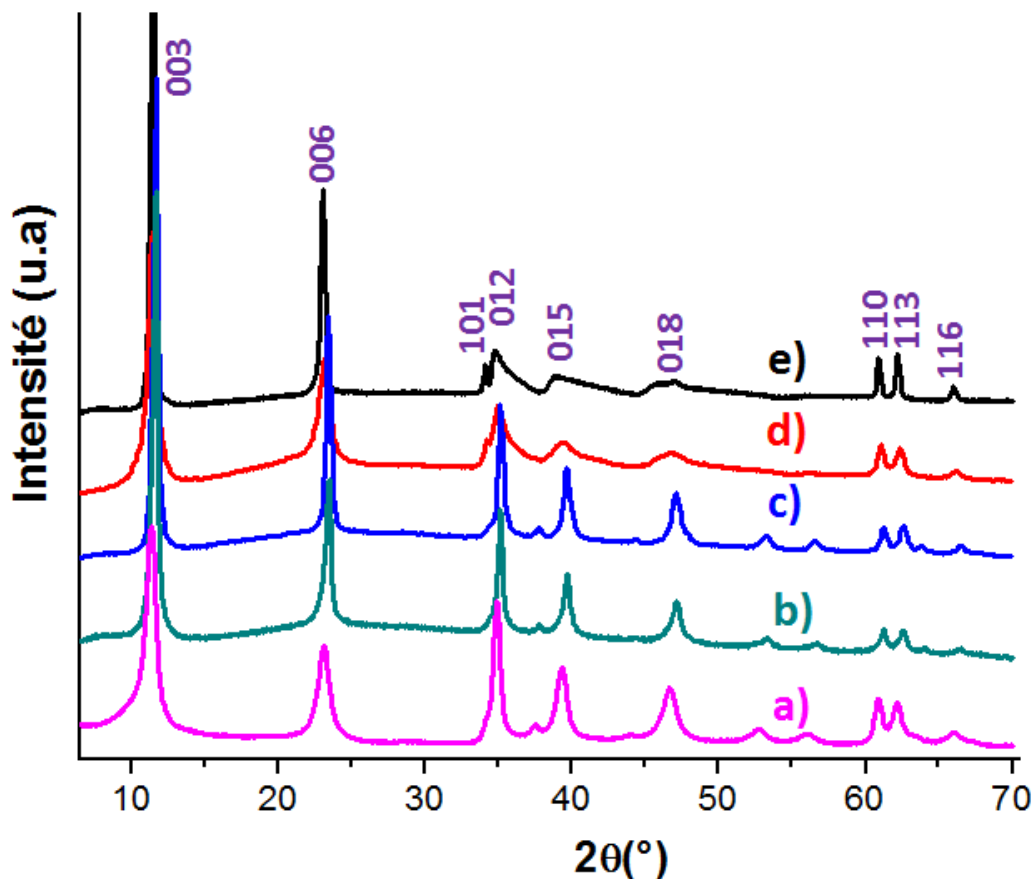


Figure 44 : Diffractogrammes RX de : a) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Glycine), b) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Sérine), c) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine), d) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Ac Glutamique) et e) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine).

### III.4.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-rouge correspondants sont présentés sur la Figure 45. Ils sont également caractéristiques de phases HDL pures. Très peu de différences sont observées entre les spectres des différents échantillons. Celles observées entre le domaine ( $3700$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas de l'utilisation de la tyrosine peuvent être due à une différence de composition en eau de l'espace interlamellaire. En outre, une bande à  $1117\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des anions sulfate est également observée dans le cas des échantillons NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Ac Glutamique) et NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Glycine) ce qui pourrait être relié à la diminution de cristallinité observée pour ces deux échantillons (voir chapitre III).

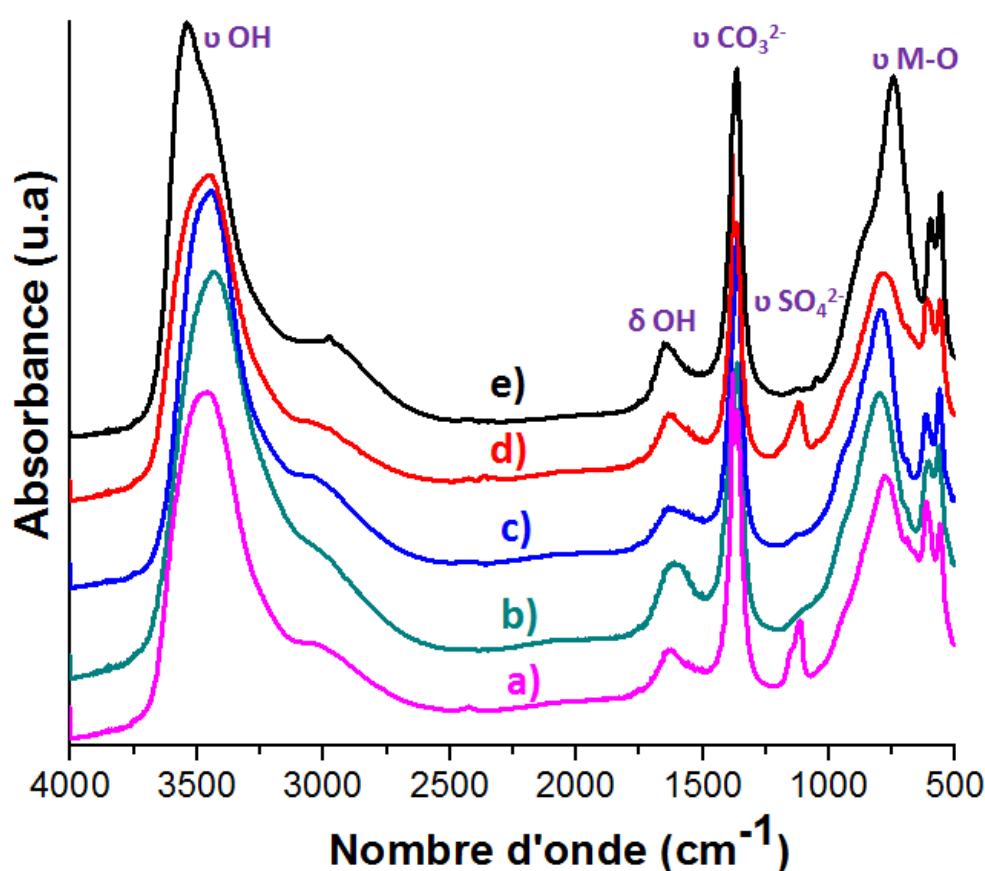


Figure 45 : Spectres Infra-rouge de : a) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Glycine), b) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Sérine), c) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine), d) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Ac Glutamique) et e) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine).

### III.4.1.3. MEB

Les morphologies observées par MEB des différentes phases sont présentées sur la Figure 46. Les images MEB montrent que ces morphologies dépendent de la nature de l'acide aminé utilisé. Des nanostructures tridimensionnelles sont observées dans le cas des

échantillons préparés en présence de la glycine, la sérine et la lysine (Figure 46-A-B-C). Le diamètre moyen des particules est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  (glycine),  $7\ \mu\text{m}$  (sérine) et  $4\ \mu\text{m}$  (lysine). D'autre part, des morphologies plaquettaires sont observées dans le cas de la synthèse en présence de l'acide glutamique et de la tyrosine (Figure 46-D-E/F) avec une forte agglomération des plaquettes dans le cas de l'acide glutamique. Alors que dans le cas de la tyrosine, on note la formation de petites plaquettes hexagonales individuelles, qui mesurent entre  $100$  à  $140\ \text{nm}$  de diamètre (Figure 46-E-E').

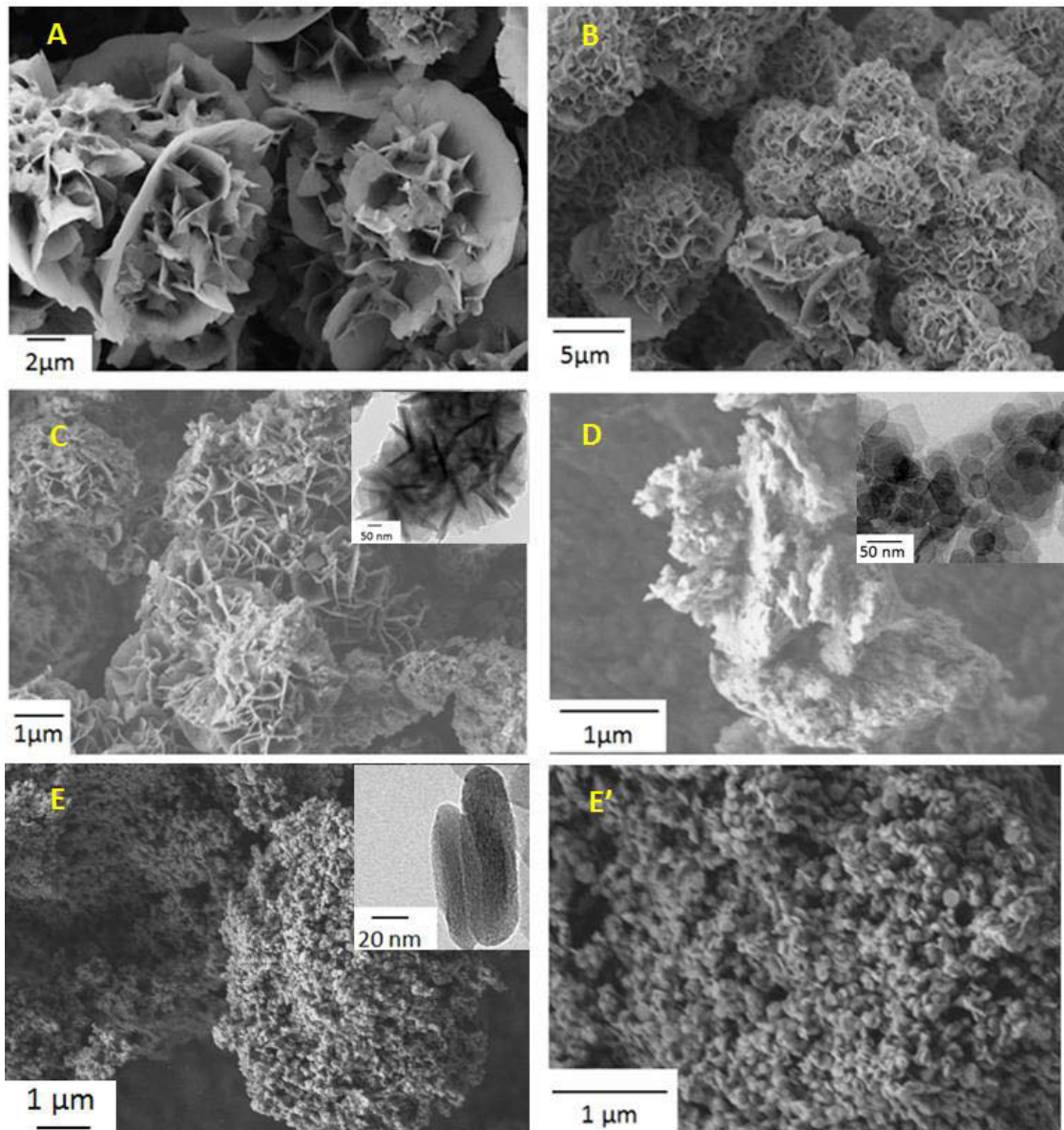


Figure 46 : Images MEB et MET de : (A)  $\text{NiAl-Q8-0,2M-120}^\circ\text{C-24h}$ -(**Glycine**), (B)  $\text{NiAl-Q8-0,2M-120}^\circ\text{C-24h}$ -(**Sérine**), (C)  $\text{NiAl-Q8-0,2M-120}^\circ\text{C-24h}$ -(**Lysine**), (D)  $\text{NiAl-Q12-0,2M-120}^\circ\text{C-24h}$ -(**Ac Glutamique**) et (E) et (E')  $\text{NiAl-Q8-0,2M-120}^\circ\text{C-24h}$ -(**Tyrosine**).

### III.4.2. Influence du pH

Les études que nous avons menées sur la synthèse des HDL en présence de différents acides aminés montrent que le pH du milieu peut influencer la nature de la phase formée ainsi que celle des anions intercalés. Nous allons présenter par la suite, l'influence du pH sur les échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) et NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine).

#### III.4.2.1. En présence de la Lysine

Nous rappelons que le pH de la solution NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) avant l'ajout du NaOH est de 9,5. L'acide aminé est déjà à l'état zwitterion avec une chaîne latérale chargée positivement. Après l'ajout de 10 ml de NaOH concentrée, le pH de la solution augmente à 13,5 et sa couleur passe de vert foncé à une couleur noire avec formation d'un précipité. Celui-ci indique que tous les ions nickel n'ont pas été complexés par l'acide aminé ou encore que le complexe formé n'est pas aussi stable que pour les autres acides aminés (glycine et sérine). Le précipité a été récupéré afin d'être analysé avant traitement hydrothermal à 120°C pendant 24h.

Dans le cas de cet acide aminé, nous avons fait une étude plus approfondie des phases formées en variant le pH ainsi que la valeur de Q (Lysine/Ni). Soulignons qu'aucun précipité n'est formé avant le traitement hydrothermal pour  $Q = 12$ , ce qui indique la complexation de tous les ions nickel du milieu.

##### III.4.2.1.1 Diffraction des rayons X

Nous présentons sur la Figure 47 les diffractogrammes des rayons X correspondants aux différentes phases. Pour  $Q = 8$ , à  $\text{pH} = 11,5$  il n'y a pas formation d'HDL (Figure 47-a). L'identification des pics de cette phase indique la formation de boémite [AlOOH] et met en évidence que dans des conditions moins basiques, les complexes formés à base de  $\text{Ni}^{2+}$  ne sont pas déstabilisés lors du traitement hydrothermal (HT).

En augmentant le pH de 11,5 à 12,5, la formation de l'HDL est favorisée conjointement avec celle de la boémite (Figure 47-b). Il semble donc que ce soit dans ce cas la valeur du pH qui conditionne la nature de la phase formée en jouant sur la stabilité des précurseurs moléculaires. Rappelons en effet, qu'en absence d'acide aminé, une phase  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  pure se forme pour des pH compris entre 9 et 10.

A pH = 13,5, le diagramme enregistré de la phase récupérée avant traitement hydrothermal correspond à une phase quasiment amorphe avec des raies très larges, correspondantes aux principales raies d'une phase HDL (Figure 47-c). Le traitement hydrothermal favorise la formation d'une phase HDL bien cristallisée (Figure 47-d). En effet, les réflexions sont indexées dans une maille hexagonale avec une symétrie rhomboédrique  $R\bar{3}m$ . La phase est intercalée par les anions carbonate ( $d_{003} = 0,758$  nm)

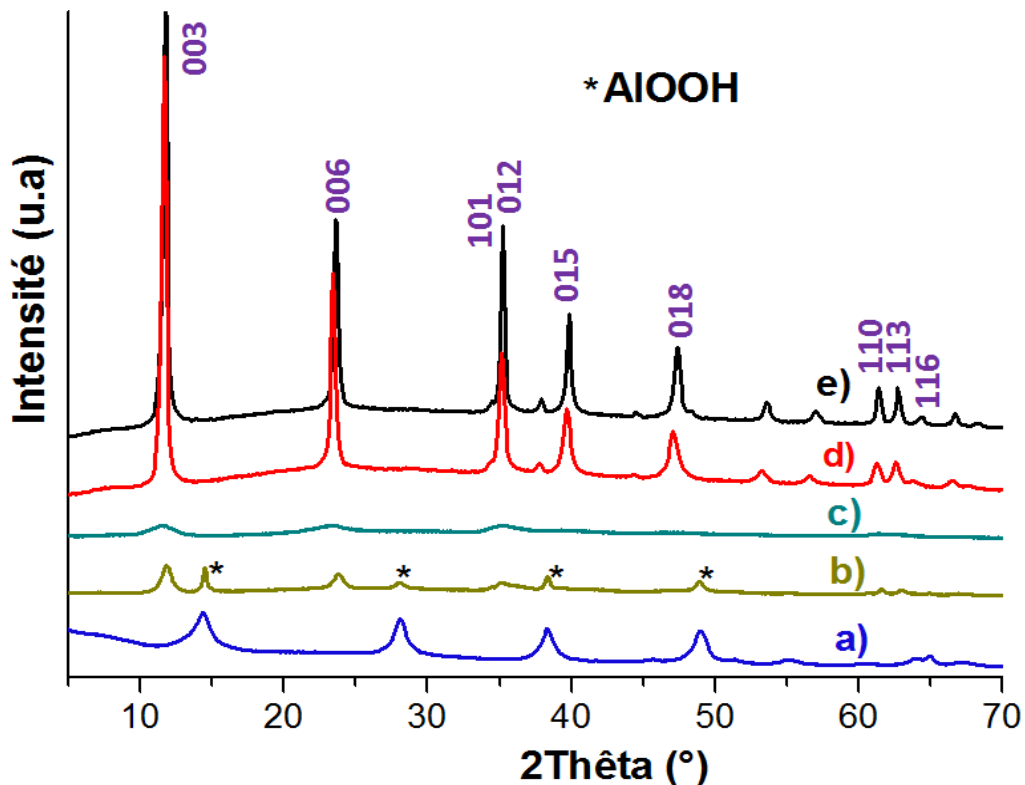


Figure 47: Diffractogrammes RX de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (a) à pH = 11,5, (b) à pH = 12,5, (c) à pH = 13,5 avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 après traitement hydrothermal, (e) phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) à pH = 13,5.

En fixant le pH de la synthèse à 13,5 et en augmentant le rapport Q (Lysine/Ni) de 8 à 12, nous récupérons une phase HDL pure, bien cristallisée et identique à celle récupérer dans le cas de Q = 8 (Figure 47-e). Cette phase présente des raies de diffractions plus fines donc une cristallinité plus importante (FWHM  $d_{006} = 0,33^\circ$  dans Q = 12 et FWHM  $d_{006} = 0,36^\circ$  dans Q = 8). Ceci peut être expliqué par l'utilisation pour Q = 12 d'une solution de précurseur homogène. Nous présentons dans le Tableau 16, les paramètres de maille calculés par affinement du profil des raies de diffraction ainsi que la composition chimique des phases

obtenue par EDX. Soulignons que dans ces conditions, la phase HDL précipite comme attendu, dans un rapport Ni/Al de 2, malgré des conditions fortement basiques.

Tableau 16: Paramètres de maille et composition chimique des différents échantillons

Echantillon	pH de la synthèse	Ni/Al*	$d_{003}$ (nm)	$c$ (nm)	$a$ (nm)
NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine)	13,5	2	0,7603	2,2808(2)	0,30284(1)
NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine)	13,5	2,1	0,7530	2,2591(1)	0,30217(2)

\*Rapports moyens calculés par EDX

Les spectres infrarouges des échantillons correspondants sont présentés sur la Figure 48. La comparaison de ces spectres montre l'absence des bandes correspondantes à la lysine.

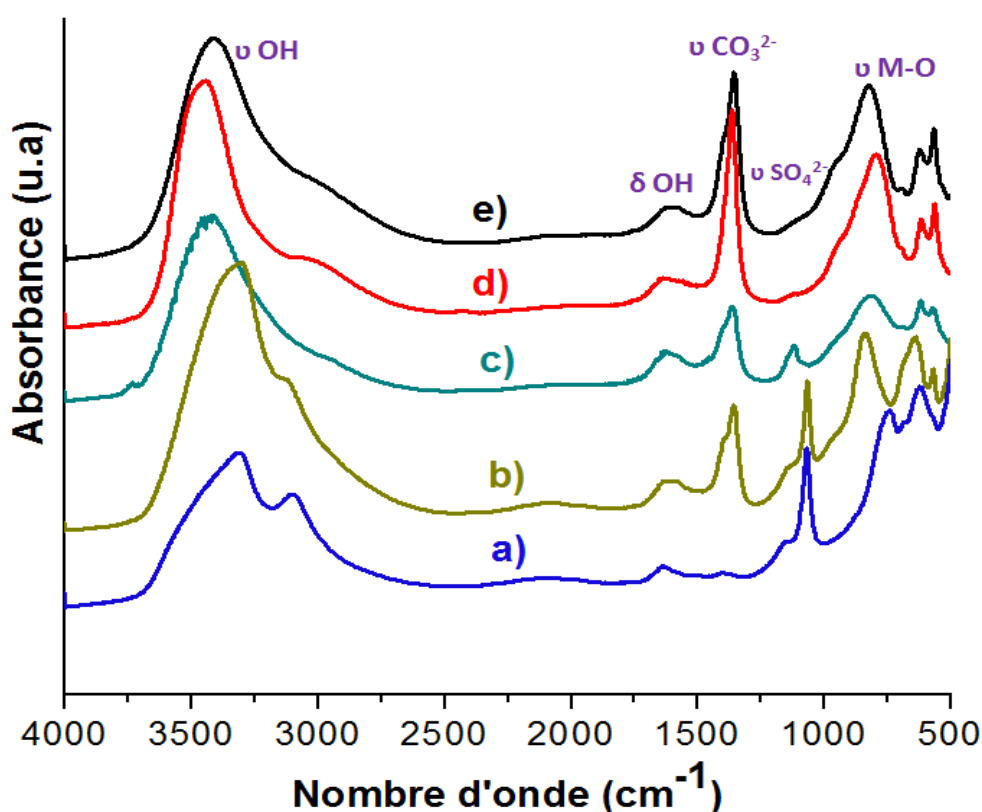


Figure 48: Spectres Infra-rouges : de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (a) à pH = 11,5, (b) à pH = 12,5, (c) à pH = 13,5 avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 après traitement hydrothermal, (e) la phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) à pH = 13,5.

Le spectre du NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) à pH = 11,5 (Figure 48-a) ne correspond pas à celui d'une phase HDL, confirmant les résultats obtenus par DRX qui montrent la formation de bohémite. On observe en effet principalement à 3300 cm<sup>-1</sup> et 3100 cm<sup>-1</sup> et 1080 cm<sup>-1</sup> les bandes de vibrations et de déformations des liaisons Al-OH, tandis que



les bandes à  $740\text{ cm}^{-1}$  et  $620\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration Al-O. Le mélange des deux phases observé DRX est confirmé par infra-rouge sur le spectre b). Ce spectre contient les bandes correspondantes à la fois à la phase AlOOH et à la phase HDL. Les spectres c), d) et e) présentent les bandes typiques de phases HDL pur. Avant traitement hydrothermal de la phase, on note la présence des anions sulfate ( $\nu\text{ SO}_4^{2-} = 1117\text{ cm}^{-1}$ ) qui disparaissent après traitement hydrothermal.

#### III.4.2.1.2 Microscopie électronique (MEB/MET)

Les images MEB des phases obtenues sont présentées sur la Figure 49. A  $\text{pH} = 12,5$ , nous remarquons l'existence des particules aciculaires (Figure 49-A et A'), conjointement avec la présence des particules secondaires sphériques ( $< 500\text{ nm}$ ). D'après les résultats obtenus en DRX et en FTIR on peut conclure que les particules aciculaires correspondent à la bohémite. A  $\text{pH} = 13,5$ , des morphologies tridimensionnelles nanostructurées (Figure 49-B') proches de celles décrites précédemment en présence de glycine sont obtenues. Le diamètre moyen de ces particules est de  $4\text{ }\mu\text{m}$ . Ces nanostructures ne sont pas homogènes. Elles présentent à leur surface de petites plaquettes individuelles. Les particules aciculaires observées à  $\text{pH} 12,5$  sont totalement absentes de l'échantillon.

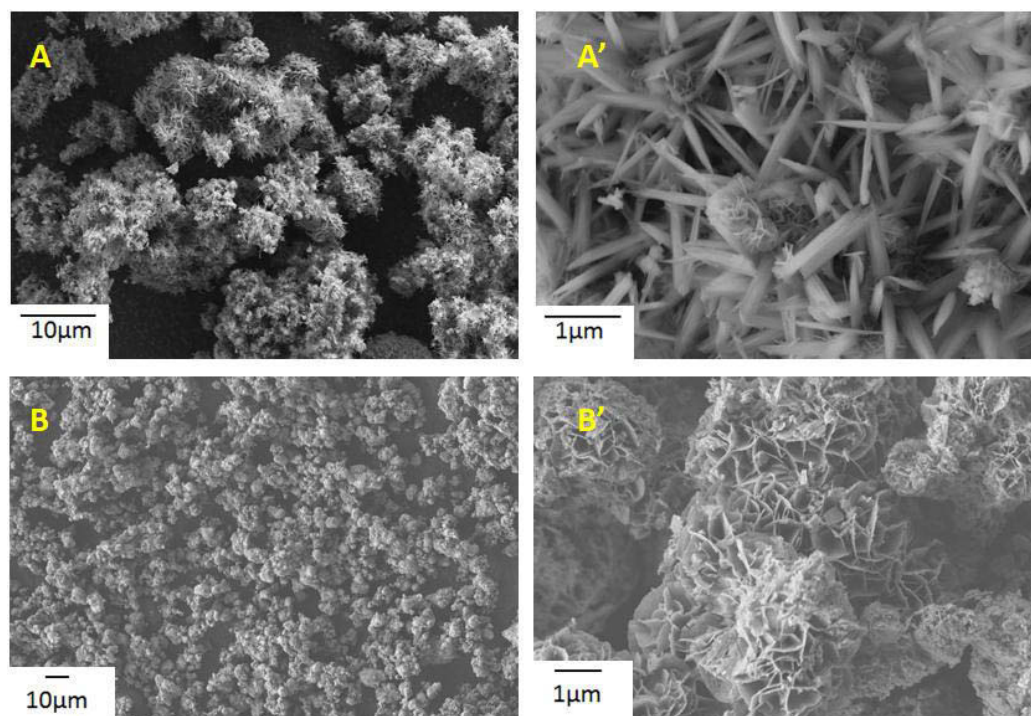


Figure 49: Images MEB de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (A) et (A') à  $\text{pH} = 12,5$  (B) et (B') à  $\text{pH} = 13,5$ .

Les images de microscopie électronique à transmission (MET) des différentes phases sont présentées sur la Figure 50. Ces images viennent compléter les observations en MEB et en diffraction des rayons X. A pH 12,5, la présence de deux phases : de longs tiges de AlOOH entre ~ 200 à 500 nm de longueur et ~ 50 nm de largeur, et des petites particules d'HDL agglomérées (Figure 50A). En augmentant le pH à 13,5, on remarque la disparition de la phase AlOOH et la formation uniquement de plaquettes d'HDL polydisperses de forme hexagonales (Figure 50B). Ces plaquettes de 20 à 200 nm de diamètre ont tendance à fusionner entre elles pour former des particules plus grandes, de faible épaisseur (~ 10 nm).

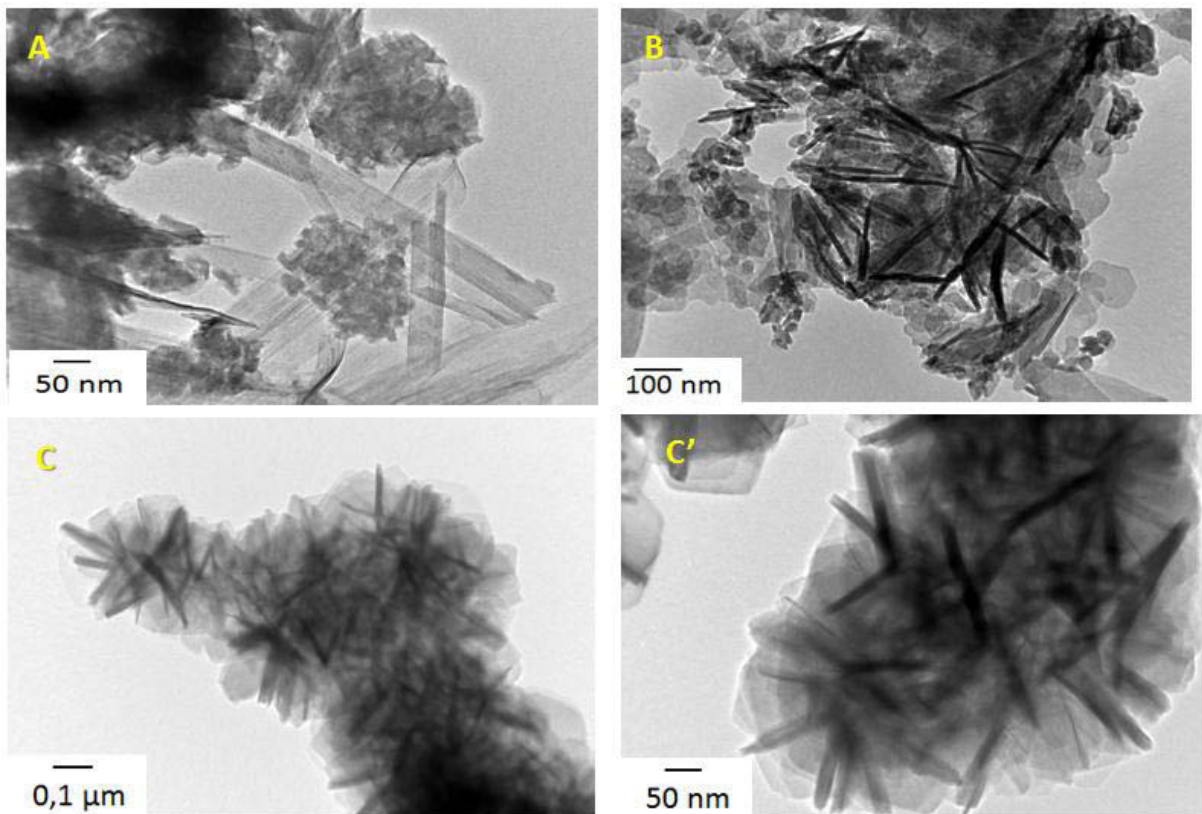


Figure 50: Images MET de la phase NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (A) à pH = 12,5 (B) à pH = 13,5 et la phase NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Lysine) : (C) et (C') à pH = 13,5.

En augmentant le taux de lysine (Q = 12), alors que les DRX et IR ne sont que peu modifiées, on note une forte modification de la morphologie. Nous observons en effet la formation de nanostructures sphériques tridimensionnelles homogènes, formées par une distribution radiale de fines plaquettes. Chacune des particules individuelles affiche une géométrie plaquettaire qui enchevêtrés entre elles forment des structures sphériques homogènes (Figure 50C et C').

### III.4.2.2. En présence de la tyrosine

Dans les conditions standards que nous avons choisies (NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h) en présence de la tyrosine et après l'ajout de la solution concentrée de NaOH, le pH de la solution augmente de 3,5 à 11. Une telle augmentation du pH conduit à un changement de la couleur de la solution du blanc-vert au blanc-bleu avec la présence à chaque fois d'un précipité blanc. Après traitement hydrothermal à 120°C pendant 24h, la poudre obtenue est de couleur blanche. L'analyse de cette poudre par diffraction X et par spectroscopie infra-rouge (résultats non présentés) indique que cette poudre est en majorité de la tyrosine. Donc à un tel pH, aucune réaction n'a lieu entre les différents constituants du milieu réactionnel (sels métalliques, soude et acide aminé). La tyrosine qui est sous forme zwitterion, reste stable sous l'effet de la température et insoluble dans l'eau. Parallèlement, la précipitation de la phase HDL est inhibée.

#### III.4.2.2.1 Diffraction des rayons X

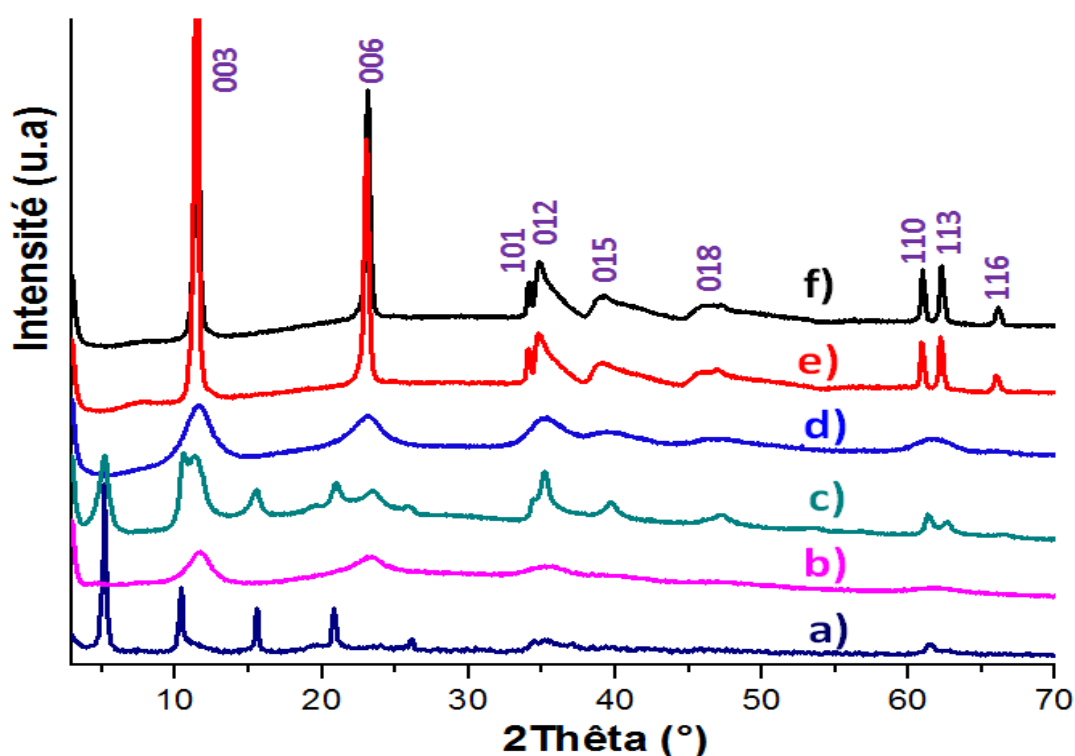


Figure 51: Diffractogrammes RX de NiAl-Q8-0,2M-(Tyrosine) : (a) à pH = 12,5 ( $V_{NaOH} = 10$  ml) à 120°C-24h, (b) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$  ml) avant traitement hydrothermal, (c) à pH = 13,5 ( $V_{NaOH} = 12,5$  ml) à 120°C-24h, (d) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$  ml) avant traitement hydrothermal, (e) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$  ml) à 120°C-24h, (f) NiAl-Q12-0,2M-(Tyrosine) à pH = 14 ( $V_{NaOH} = 17$  ml).

En se basant sur les observations précédentes, nous avons réalisé une synthèse en augmentant le pH de 11 à 12,5. Le diffractogramme X de la phase obtenue (Figure 51-a) montre, l'obtention d'une phase HDL complètement échangée par la tyrosine. Cet échange se traduit par une série des raies  $00l$  correspondantes à une distance interlamellaire de 1,69 nm, en accord avec l'intercalation de la tyrosine au sein de la structure HDL et l'obtention d'une phase hybride<sup>11, 144, 157</sup> (Figure 52). Une synthèse a également été réalisée à pH 13,5. Le diffractogramme X de la phase préparée à pH = 13,5 avant traitement hydrothermal (Figure 51-b) présente des raies larges et mal définies correspondantes aux raies caractéristiques d'une phase HDL. Après traitement hydrothermal à 120°C pendant 24h de la solution, le diffractogramme RX (Figure 51-c) montre la présence de deux types de distance basale:  $d_{003} = 1,7$  nm correspondante à une phase HDL intercalée par la tyrosinate et  $d_{003} = 0,76$  nm correspondante à une phase carbonate.

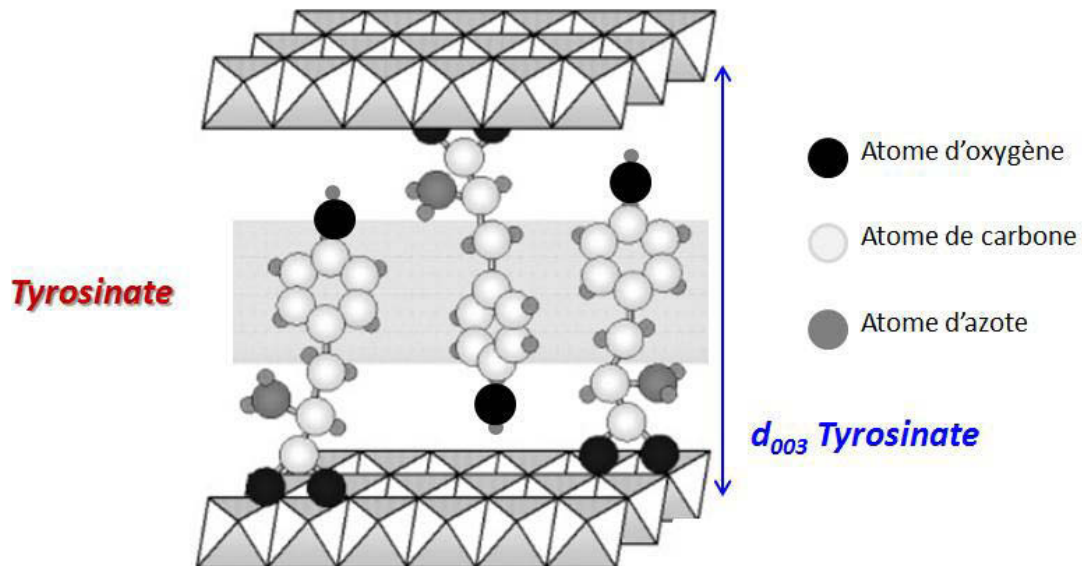


Figure 52: Modèle schématique du processus d'intercalation de la tyrosinate dans les HDL.<sup>11, 144, 157</sup>

Si l'on continue à augmenter le pH du milieu par l'ajout d'un excès de NaOH, l'analyse en DRX du précipité après séchage indique la formation d'une phase HDL faiblement cristallisée (Figure 51-d) similaire à celle observée sur la Figure 51-b. Le diffractogramme X de cette phase après la réalisation du traitement hydrothermal (Figure 51-e) est caractéristique d'une phase HDL pure intercalée par des anions carbonate uniquement. Ce qui montre que l'augmentation du pH favorise la formation d'une phase carbonate.

En augmentant le taux de tyrosine ( $Q = 12$ ) et en travaillant dans un milieu sursaturé en NaOH ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml), nous obtenons une phase HDL pure (Figure 51-f), similaire à celle obtenue précédemment dans les mêmes conditions de synthèse et de pH mais avec  $Q = 8$ . Pour

ces deux phases on note, décrit précédemment, un élargissement des raies de diffraction dans la zone 35-50°. Nous présentons dans le Tableau 17 les paramètres de mailles et les distances interlamellaires de certains échantillons par affinement des raies 00l/110.

Tableau 17: Paramètres de maille des différents échantillons

Echantillon (en présence de <b>Tyrosine</b> )	pH de synthèse	V <sub>NaOH</sub> ajouté (ml)	d <sub>003</sub> (nm)	c (nm)	a (nm)
NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	12,5	10	1,71	-	-
NiAl-Q8-0,2M-avHT*	13,5	12,5	-	-	-
NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	13,5	12,5	1,71/ 7,81	-	-
NiAl-Q8-0,2M-avHT*	14	17	-	-	-
NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	14	17	0,77	2,32	0,30
NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h	14	17	0,76	2,31	0,30

\*avHT = avant traitement hydrothermal

#### III.4.2.2.2 Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres Infra-rouge des échantillons étudiés sont présentés sur la Figure 53. Ils confirment et complètent les explications fournies par DRX. Le spectre (b) correspondant aux conditions Q8 et pH 12,5 (V<sub>NaOH</sub> = 10 ml) présente plusieurs bandes caractéristiques de la tyrosine. Ceci confirme la présence de la tyrosine intercalée entre les feuillets d'HDL mis en évidence en DRX. Des bandes faibles dans la région entre 3030-2900 cm<sup>-1</sup> correspondent aux groupements alkyles C-H et amine N-H. D'autres bandes d'élongation antisymétriques et symétriques du groupement R-COO<sup>-</sup> à 1590 et 1400 cm<sup>-1</sup> sont aussi observées avec en particulier à 1600 cm<sup>-1</sup>.

A pH 13,5 (V<sub>NaOH</sub> = 12,5 ml), le spectre d) présente les mêmes bandes (moins intenses) précédemment attribuées aux groupements organiques (tyrosinate). Cependant, une bande intense à 1360 cm<sup>-1</sup> est également observée, indiquant également la présence d'ions carbonate dans le composé.

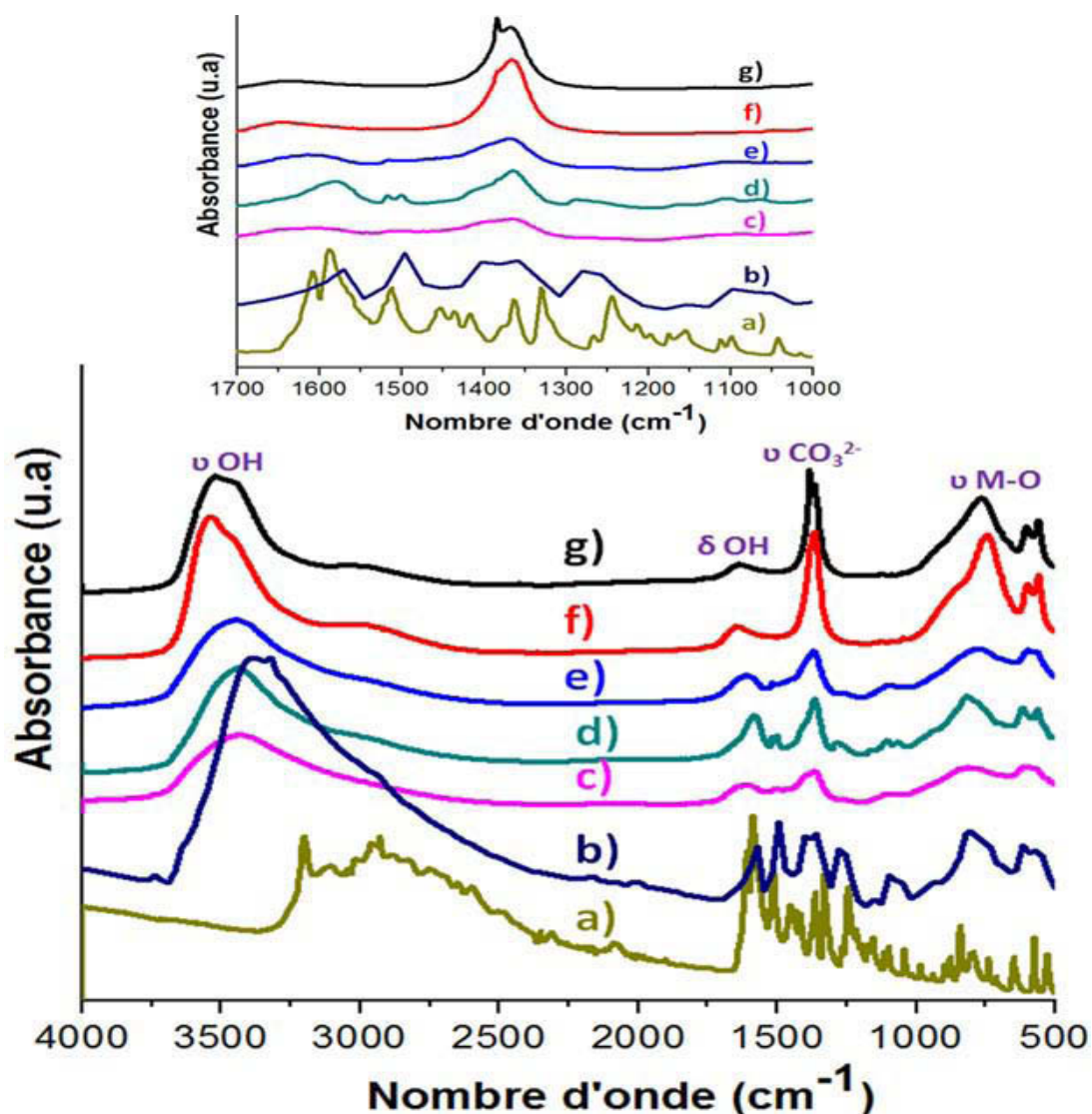


Figure 53: Spectres Infra-rouge de : (a) la tyrosine libre, de (b) à (e) la phase NiAl-Q8-0,2M-(Tyrosine) : (b) à pH = 12,5 à 120°C-24h, (c) à pH = 13,5 ( $V_{\text{NaOH}} = 12,5$  ml) avant traitement hydrothermal, (d) à pH = 13,5 ( $V_{\text{NaOH}} = 12,5$  ml) à 120°C-24h, (e) à pH = 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml) avant traitement hydrothermal, (f) à pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml) à 120°C-24h, (g) NiAl-Q12-0,2M-(Tyrosine) à pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml).

Dans les conditions  $Q = 8$  et pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml), et  $Q = 12$  et pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml), les spectres e) et g) sont caractéristiques d'une phase HDL pure intercalées par les ions carbonate. Soulignons qu'avant traitement hydrothermal les spectres enregistrés sont assez comparables et relativement mal définis.

### III.4.2.2.3 Microscopie Electronique (MEB/MET)

Les images MEB présentées sur la Figure 54 montrent certaines morphologies de phases NiAl-HDL synthétisées en présence de la tyrosine.

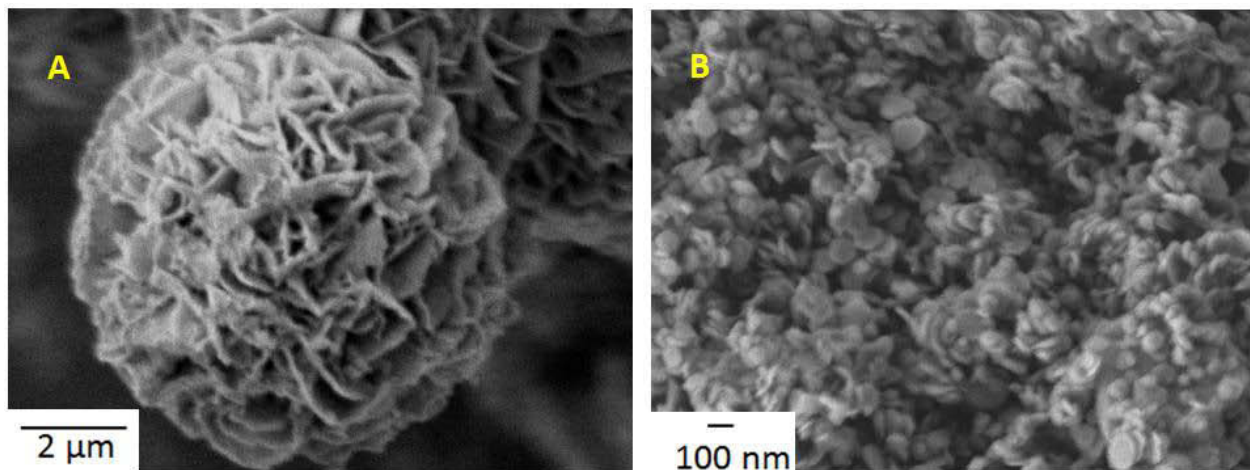


Figure 54 : Images MEB de : (A) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH = 12,5 ( $V_{NaOH} = 10$  ml), (B) NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH 14 ( $V_{NaOH} = 17$  ml).

En particulier, l'échantillon intercalé par la tyrosine obtenu à pH = 12,5 se présente sous le forme d'agrégats de grandes particules sphériques de diamètre  $\sim 8,5$   $\mu\text{m}$  (Figure 54-A). Ces agrégats sont constituées de l'intercroissance des plaquettes de diamètres compris entre 0,8 et 1  $\mu\text{m}$ , interconnectées (Figure 54-A). À pH 14 ( $V_{NaOH} = 17$  ml) une morphologie complètement différente est observées, elle correspond à une agglomération de petites plaquettes hexagonales individuelles. Ces plaquettes mesurent entre 100 à 140 nm (Figure 54-B). On constate que ce type de petites plaquettes a également été obtenu en l'absence ou encore pour de faible taux d'acides aminés. Cette morphologie est également observée avec l'acide glutamique, il semble qu'elle résulte principalement de la formation d'HDL en conditions très basiques sans influence de l'acide aminé présent. Notons également que cette morphologie correspond quasi systématique à une allure typique du diffractogramme des rayons X dans la zone comprise entre 35 et 50° en  $2\theta$ .

Ces observation en MEB sont complétées par d'autres observations en MET. Les images obtenues sont présentées sur la Figure 55.

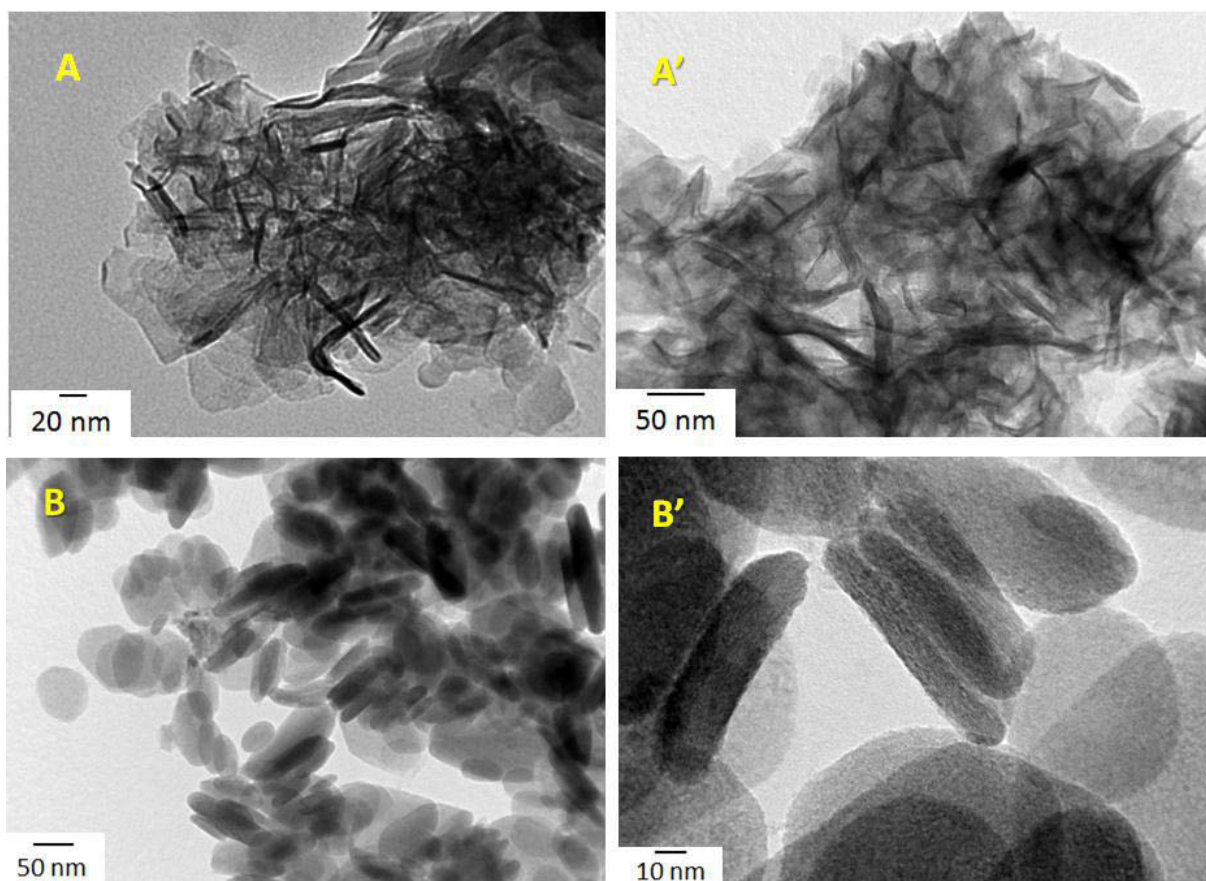


Figure 55: Images MET de : (A) et (A') NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH = 12,5, (B) et (B') NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH 14.

Les images A et A' de la Figure 55 confirment la présence des particules interconnectées entre elles. Ces particules sont fines et polydisperses. Les plaquettes de l'échantillon NiAl-Q12-0,2M-120°C-24h-(Tyrosine) à pH 14 ( $V_{\text{NaOH}} = 17$  ml), sont clairement observées en MET (Figure 55-B et B'). Elles mesurent  $\sim 20$  nm d'épaisseur et sont agrégées les unes aux autres.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail la synthèse de la phase NiAl-HDL par la méthode de « complexation en présence d'acide aminé » développée récemment dans notre équipe. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la glycine comme agent complexant des cations métalliques.

Via cette méthode, un contrôle de la morphologie, de la structure cristalline et de la taille des particules d'HDL est possible. La matrice Ni<sub>2</sub>Al synthétisée par la complexation avec la



glycine présente différentes morphologies allant des plaquettes hexagonales à des nanostructures hiérarchiques tridimensionnelles qui ne sont pas obtenues par les méthodes de synthèse conventionnelles.

Le choix de la concentration en sels métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) influe sur la cristallinité du matériau donc sur la taille des particules. Une faible concentration en sels métalliques, nous permet d'obtenir une meilleure cristallinité de la phase HDL. Par ailleurs, le taux de glycine influe sur la morphologie des particules d'une part et sur le type de désordre structural d'une autre part. Pour un faible taux de glycine, des morphologies en forme des plaquettes hexagonales sont obtenues. Le diagramme des rayons X de cette phase présente un élargissement des raies  $0kl$  au niveau de la zone centrale du diagramme RX indiquant la présence du défaut d'empilement. Pour un taux de glycine élevé, la morphologie correspond à des nanostructures tridimensionnelles formées de petites particules interconnectées entre elles similaires à des pivoines.

Nous avons pu prouver que les matériaux et les différentes morphologies obtenus dépendent du temps et de la température de synthèse utilisés dans l'étape de traitement hydrothermal. Les tailles du domaine cohérent déterminées par les affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X indiquent clairement qu'un temps de réaction plus long et une température élevée induisent une meilleure cristallinité des phases HDL synthétisées. Toutefois, les phases HDL ne sont plus formées au-delà de  $150^\circ\text{C}$ .

L'utilisation d'autres acides aminés dans la synthèse de la phase NiAl-HDL comme agent complexant des cations métalliques a mis en évidence que plusieurs facteurs conditionnent les caractéristiques de la phase HDL formée tels que: le pH du milieu, la chaîne latérale de l'acide aminé, le taux d'acide aminé.

Pour des valeurs de pH élevées, c'est-à-dire autour de 13,5 et dans un milieu sursaturé en NaOH, des phases HDL intercalées par les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont principalement obtenues. Des phénomènes de complexation avec les cations  $\text{Ni}^{2+}$  sont observés. Après le traitement hydrothermal, le contrôle de la structure et de la morphologie dépend de l'acide aminé. Notons que bien qu'aux pH utilisés l'acide aminé est anionique, il n'est quasiment jamais intercalé, la compétition avec des anions tels que  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  étant défavorable.

# **Chapitre III: Caractérisation structural/ microstructurale des HDL**

---



## I. Introduction

Dans cette partie, nous rapportons l'étude structurale et microstructurale de trois échantillons HDL (NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h) préparés par la méthode de synthèse hydrothermale en présence de glycine et présentant différents degrés de cristallinité. Cette étude inclue aussi la caractérisation d'un quatrième échantillon (NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h), dit de référence, préparé par la méthode urée et qui sera utilisé dans le chapitre suivant pour un but de comparaison.

Différents aspects de la structure des phases HDL ont pu être déterminés à partir de mesures en diffraction des rayons X sur poudre enregistrées sur la ligne Cristal du synchrotron SOLEIL : la structure moyenne par la méthode de Rietveld, la microstructure (taille des domaines de cohérence et microcontraintes) *via* l'analyse du profil des raies de diffraction, la présence de défauts à l'aide du programme de simulation DIFFaX. Ces mesures en diffraction des rayons X ont d'autre part été couplées à des mesures en microscopie électronique pour tenter de relier la microstructure et la morphologie des phases analysées.

Avant de discuter ces résultats, les principaux effets contribuant à la microstructure des phases HDL sont décrits brièvement.

## II. Principaux paramètres microstructuraux pour les phases HDL

Les paramètres susceptibles de décrire la microstructure des HDL (contenant l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ont été étudiés par Thomas et al.<sup>154</sup> et quatre principaux effets sur l'élargissement des raies dans les diagrammes de diffraction X ont été identifiés :

### II.1. Effet de la taille des cristallites

Dans les solides lamellaires, la liaison intra-lamellaire est naturellement typique d'une liaison iono-covalente tandis que celle inter-lamellaire est faible de type Van der Waals. La croissance cristalline a lieu préférentiellement dans le plan  $a$ - $b$  conduisant à des particules anisotropes. Au sein du formalisme DIFFaX, la taille des cristallites est définie dans le plan  $a$ - $b$  comme étant un « diamètre de disque » et selon l'axe cristallographique  $c$  comme étant une « épaisseur ».

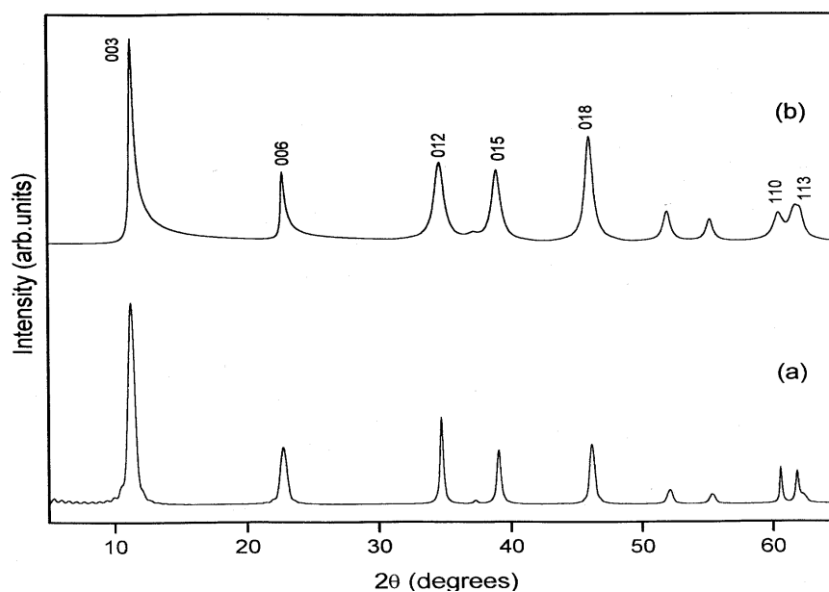


Figure 56: effet de taille des cristallites sur les diagrammes de diffraction X des phases  $\text{FeMg-CO}_3^{2-}$ . (a) épaisseur du feuillet, 15 nm (20 feuillets). (b) diamètre de disque, 30 nm.<sup>154</sup>

Des diagrammes X de la phase  $\text{MgFe-CO}_3^{2-}$  ont été simulés pour montrer l'effet de la taille des cristallites (Figure 56). La réflexion 110 est la plus affectée par le diamètre de disque. A 150 nm, cette réflexion est élargie d'une valeur de  $0,35^\circ/2\theta$ . Pour des diamètres de

disque inférieurs à 150 nm, toutes les réflexions sont élargies, les  $00l$  sont les moins touchées (Figure 56-b).

Comme attendu, les faibles épaisseurs affectent les familles de réflexions  $00l$  et  $0kl$ . Parmi ces réflexions, la 012 est la moins touchée tandis que la 110 n'est pas affectée. L'effet de la taille des particules est limité à un élargissement des réflexions basales jusqu'à une valeur de  $0,6^\circ/2\theta$  et des réflexions  $0kl$  jusqu'à une valeur entre  $0,3$  et  $0,5^\circ/2\theta$ , correspondant à une épaisseur de plaquette de 15 nm (Figure 56-a). Tout élargissement de ces réflexions au-delà de ces valeurs est attribué à d'autres raisons.

## II.2. Interstratification

La formation de structures HDL interstratifiées avec des espaces interlamellaires occupés par différents anions a été mise en évidence.<sup>56</sup> Ce phénomène conduit à une répétition non intégrale des distances  $00l$  le long de la direction d'empilement (selon l'axe  $c$ ). Une faible proportion d'interstratification peut élargir les réflexions basales. En effet, une interstratification de seulement 20% élargit la réflexion 003 d'une valeur de FWHM de  $2^\circ/2\theta$ . La réflexion 110 quant à elle n'est pas affectée.<sup>154</sup>

## II.3. Désordre d'empilement

Comme cela a été vu au chapitre I, les feuillettes d'hydroxydes métalliques peuvent être empilés de diverses façons conduisant à une large gamme de polytypes.

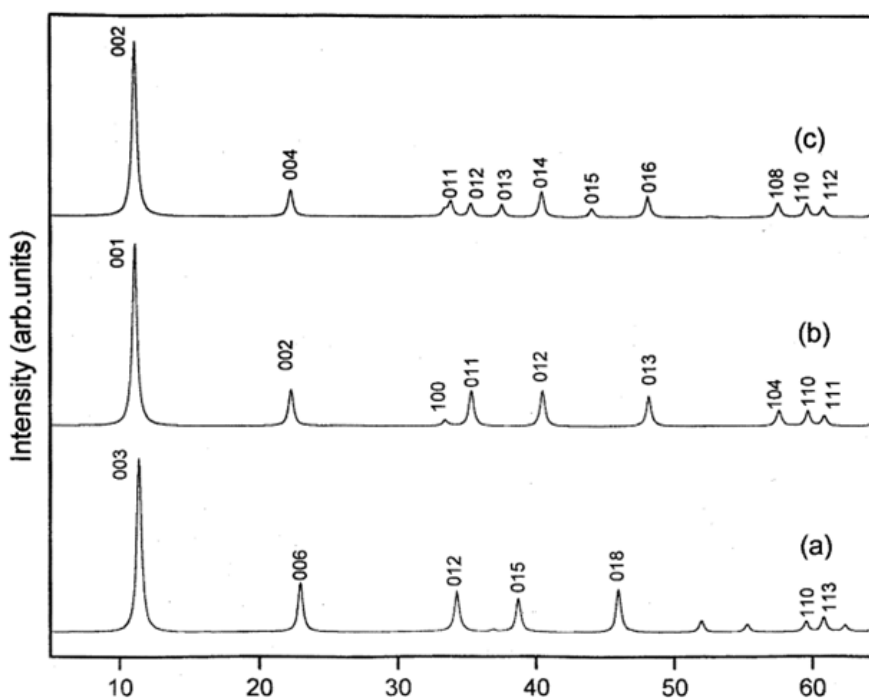


Figure 57: Diffractogrammes RX simulés par DIFFaX des modèles structuraux de MgFe-HDL. (a)  $CO_3^{2-}$  (3R), (b)  $SO_4^{2-}$  (1H) et (c)  $SO_4^{2-}$  (2H).<sup>154</sup>

Les HDL naturels sont ainsi connus pour cristalliser soit :

- dans une maille de symétrie rhomboédrique contenant trois feuillets désignés par 3R (voir le diagramme X correspondant sur la Figure 57-a).
- dans une maille de symétrie hexagonale contenant deux feuillets désignés par 2H<sup>158, 159</sup> (voir le diagramme correspondant sur la Figure 57-c).

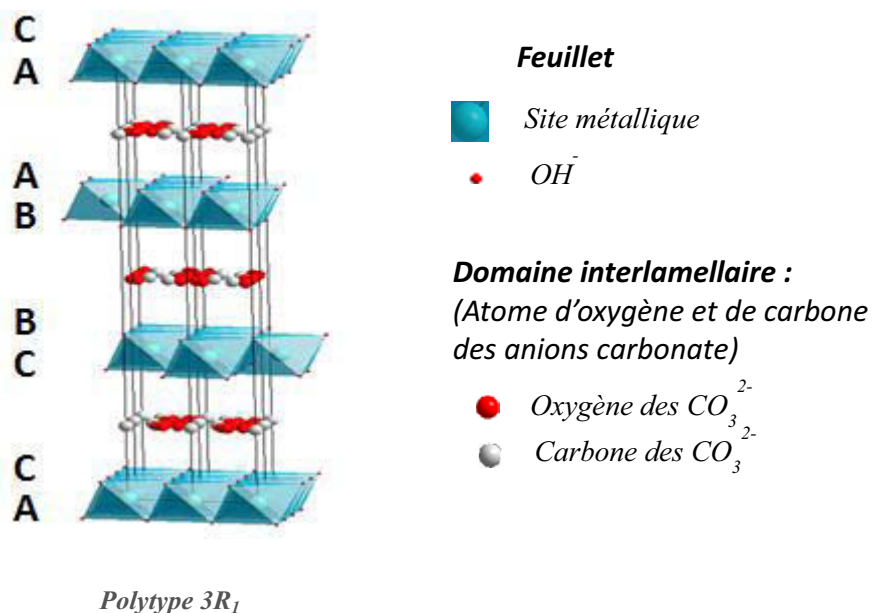
Ainsi, la phase  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  existe sous sa forme minérale Pyroaurite ( $3R_1$ ) ou Sjogrenite ( $2H_1$ ) respectivement.<sup>160</sup>

Bookin et ses collaborateurs<sup>158, 159</sup> ont tiré une liste complète des polytypes dans le système HDL. Un feuillet typique d'hydroxyde métallique peut être représenté sous forme AbC ou AC avec A, B et C représentant les positions des ions hydroxydes et a, b et c représentent les positions des cations.

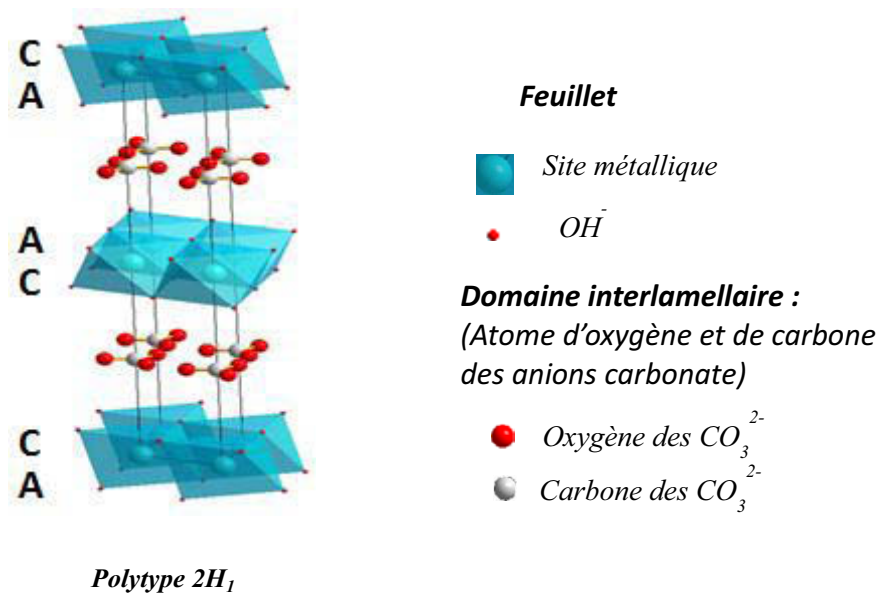
Les séquences d'empilements des polytypes les plus rencontrées dans les HDL sont les suivantes :

1H: AC AC .....

3R<sub>1</sub>: AC CB BA AC.....



2H<sub>1</sub>: AC CA AC.....



Dans le cas du polytype 1H, les sites interlamellaires occupés par les anions carbonate sont octaédriques, tandis qu'ils sont prismatiques dans les deux autres cas (3R<sub>1</sub> et 2H<sub>1</sub>). Les anions carbonate sont connus pour leur préférence des sites prismatiques,<sup>160</sup> ce qui explique la prépondérance des polytypes 3R<sub>1</sub> et 2H<sub>1</sub> entre les HDL naturels et synthétiques. Dans certains cas, des HDL contenant des anions sulfate comme espèces interlamellaires cristallisent dans le polytype 1H (Figure 57-b).<sup>159</sup> La distance interlamellaire dépend du rayon de Van der Waals de l'anion intercalé et reste inchangé dans les différents polytypes contenant le même anion. Le feuillet d'hydroxyde métallique reste aussi inchangé dans les différents systèmes d'HDL. Par conséquent les réflexions *00l* et *hk0* restent invariantes dans les différents polytypes. Les différents polytypes peuvent être distingués les uns des autres par les positions et les intensités des familles *h0l/0kl* des réflexions de Bragg figurant dans la région aux moyens angles de 2θ (30-55°, λCu Kα) du diffractogramme X.<sup>158, 159</sup> Lorsque l'intercroissance de un ou plusieurs polytypes a lieu, les réflexions *h0l/0kl* sont les plus affectées (Figure 58).<sup>154</sup>



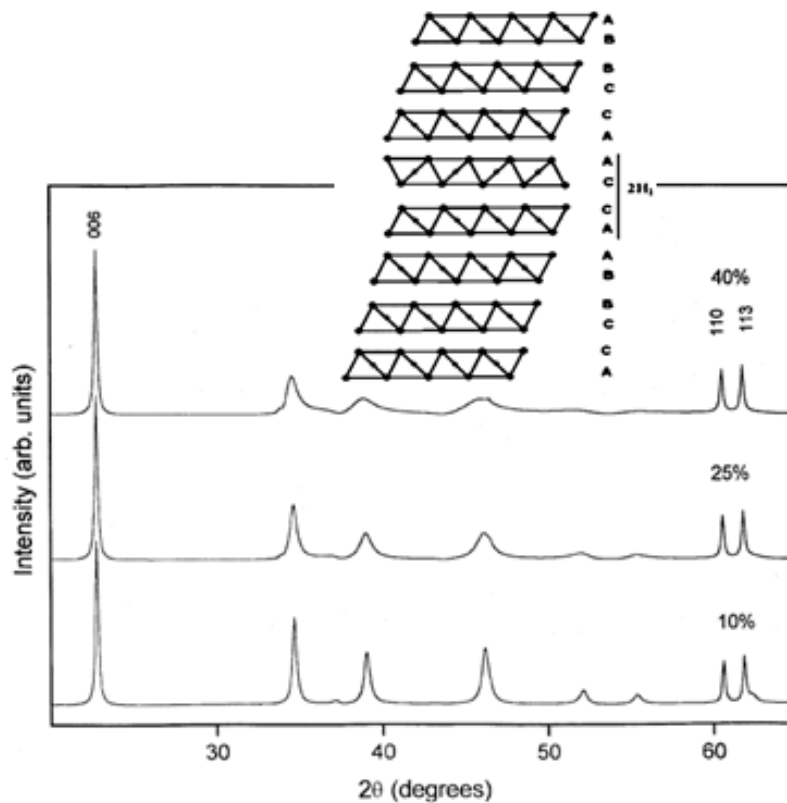


Figure 58: exemple d'un diagramme X simulé d'une phase  $MgFe-CO_3^{2-}$  de polytype  $3R_1$  avec différentes proportions du motif  $2H_1$ .<sup>154</sup>

#### II.4. La Turbostraticité

Le désordre turbostratique désigne un empilement des feuillets d'HDL d'orientation aléatoire selon la direction d'empilement.

L'introduction d'un faible pourcentage de désordre turbostratique (10%) élargit considérablement les réflexions  $0kl$  tandis que les réflexions  $00l$  et  $110$  ne sont pas affectées (Figure 58). Bien que ces effets soient quelques peu similaires à ceux résultant des défauts d'empilements, la turbostraticité affecte en plus les réflexions  $113$ .

### III. Etude microstructurale à partir de l'analyse du profil global du diffractogramme X

L'obtention d'un monocristal dans le cas des HDL (permettant une résolution structurale sur monocristal) est très difficile. Il faut alors se résoudre à travailler en diffraction

sur poudre. Rappelons qu'une poudre est un échantillon polycristallin constitué de microcristallites formées par l'assemblage de domaines de cohérence orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres.

### III.1. Forme des raies

La forme des raies résulte du produit de convolution de trois fonctions :

- (1) une fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident.
- (2) une fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)
- (3) une fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement la tailles des grains et les microcontraintes.

Dans le cas de la diffraction des RX, la bonne résolution des diffractomètres utilisés fait que l'influence du facteur (2) est très souvent minoritaire par rapport à celle du facteur (3). Il est par ailleurs important de noter que le facteur (2) induit une forme plutôt "gaussienne" alors que le facteur (3) accentue le "caractère lorentzien" du pic.

### III.2. Fonction analytique de profils – fonction de forme $\phi$

La fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des RX est la fonction pseudo-Voigt élémentaire **PV** (fonction n°5 du programme FullProff) qui est une combinaison linéaire simple de la fonction gaussienne (**G**) et de la fonction lorentzienne (**L**) avec un "facteur de mélange  $\eta$ " :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G$$

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une fonction pseudo-Voigt plus élaborée, la fonction de Thompson-Cox- Hastings-modifiée (**TCH-Z**) (fonction n°7 de FullProff)<sup>119</sup> qui permet, via une évaluation des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne, la détermination de grandeurs physiques telles que les tailles de cristallites ou les microcontraintes. Le facteur de mélange  $\eta$  est calculé à partir de relations empiriques basées sur des ajustements des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne.

Les expressions mises en jeu sont les suivantes :

$$TCH - Z = \eta L + (1 - \eta)G \quad (1)$$

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \text{ où } q = H_1/H \quad (2)$$

$$H^5 = H_g^5 + 2,69269.H_g^4.H_1 + 2,42843.H_g^3.H_1^2 + 4,47163.H_g^2.H_1^3 + 0,07842.H_g.H_1^4 + H_1^5 \quad (3)$$

$$H_g^2 = U.tan^2\theta + V.tan\theta + W + Z/cos^2\theta \quad (4)$$

$$H_1 = X.tan\theta + Y/cos\theta \quad (5)$$

$H_g$  : Composante **gaussienne** de la largeur à mi-hauteur  $H$  de la raie.

$H_1$  : Composante **lorentzienne** de la largeur à mi-hauteur  $H$  de la raie.

Les ajustements de  $H_g$  et de  $H_1$  (relations (4) et (5)) permettent le calcul de  $H$  (relation (3)) et donc l'évaluation de  $\eta$  (relation (2)).

Les paramètres de forme des raies décrivent la fonction du profil de diffraction  $\phi_k(2\theta)$ , c'est à dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ .

Un diffractogramme de poudre peut donc être ramené à une représentation du type :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[ S_0 \sum_k L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot Ts_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) \cdot As_k \right]$$

$y_c(2\theta)$  : amplitude (nombre de coups) pour une valeur de  $2\theta$  donnée

$y_f$  : valeur du fond continu en  $2\theta$

$S_0$  : facteur d'échelle

$\Sigma_k$  : somme sur toutes les réflexions (hkl) au "voisinage" de la valeur  $2\theta$  considérée.

$L_k \cdot P_k$  : facteur de Lorentz-polarisation pour  $2\theta_k$

$T_k$  : facteur de transmission pour la "raie k"

$Ts_k$  : facteur de microabsorption de rugosité de surface pour la "raie k"

$m_k$  : facteur de multiplicité de la "raie k"

$|F_k|$  : module du facteur de structure de la "raie k"

$|Pr_k|$  : coefficient d'orientation préférentielle pour la "raie k"

$H_k$  : largeur à mi-hauteur de la "raie k"

$\phi$  : valeur en  $2\theta$  de la fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" (G, L, PV ou TCH-Z)

$|As_k|$  : coefficient d'asymétrie de la "raie k"

### III.3. Extraction des diverses contributions

Pour extraire de l'élargissement des raies des informations relatives aux tailles des cristallites et aux microcontraintes, l'ajustement du profil du diffractogramme sans contraintes structurales (méthode de Le Bail) est suffisant.

La fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée **TCH-Z** (fonction n°7 de FullProf) est aussi une fonction de type pseudo-Voigt ( $PV = \eta L + (1-\eta)G$ ), mais qui utilise comme variables les contributions gaussiennes et lorentziennes aussi bien pour la taille des cristallites que pour les microcontraintes. Les valeurs de **H** et de  $\eta$  se déduisent de ces variables à l'aide de développements polynomiaux.

Les relations utilisées sont :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + U_{d,g} \cdot \tan^2 \theta + Z_{L,g} / \cos^2 \theta$$

$$H_l = H_{ins,l} + X_{d,l} \cdot \tan \theta + Y_{L,l} / \cos \theta$$

Dans ces expressions, on considère :

- Les contributions instrumentales gaussienne  $H_{ins,g}$  et lorentzienne  $H_{ins,l}$ , dont les valeurs ont été obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence bien cristallisé  $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$  (NAC), réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (fichier \*.IRF de FullProf).
- La contribution gaussienne de la taille des cristallites :

$$H_{L,g}^2 = Z_{L,g} / \cos^2 \theta$$

- La contribution lorentzienne de la taille des cristallites :

$$H_{L,l} = Y_{L,l} / \cos \theta$$

- La contribution gaussienne des microcontraintes :

$$H_{d,g} = \sqrt{U_{d,g}} \cdot \tan \theta$$

- La contribution lorentzienne des microcontraintes :

$$H_{d,l} = X_{d,l} \cdot \tan \theta$$

*Traitement simplifié avec l'hypothèse l.g* : contribution uniquement lorentzienne de la taille des cristallites ( $Z_{L,g} = 0$ ) ; contribution uniquement gaussienne des microcontraintes ( $X_{d,l} = 0$ ).

$$H_L = \frac{Y_{L,l}}{\cos \theta}$$

Et compte tenu du facteur de forme lorentzienne :

$$\beta_L = \frac{\pi H_L}{2} = \frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta}$$

Si  $Y$  est trouvé en ( $^\circ 2\theta$ ) il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la loi de Scherrer :

$$\beta_L(\text{rad}) = \left( \frac{\pi}{180} \right) \left( \frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta} \Rightarrow \langle L \rangle = \left( \frac{360}{\pi^2} \right) \left( \frac{\lambda}{Y_{L,l}} \right)$$

Remarque :  $\langle L \rangle$  meme unité que  $\lambda$

$$H_d = \sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}$$

Et compte tenu du facteur de forme gaussien :

$$\beta_d = \frac{H_d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = \frac{\sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

Si  $U_{d,g}$  est trouvé en ( $^\circ 2\theta$ )<sup>2</sup> il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la relation des microcontraintes:

$$\beta_d = \left( \frac{\sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right) = (4 \tan \theta) \cdot \langle \varepsilon \rangle \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \left( \frac{\pi}{180} \right) \left( \frac{\sqrt{U_{d,g}}}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right)$$

### III.3.1. Traitement général dans le cas de contributions isotropes :

Pour le calcul de  $\langle L \rangle$ :

A partir des valeurs trouvées pour  $Z_{L,g}$  et  $Y_{L,l}$  on détermine les paramètres  $H_L \cos \theta$  et  $\eta L$  qui caractérisent la fonction de Voigt correspondant à la taille des cristallites :

$$H_L \cos \theta^5 = Z_{L,g}^{5/2} + 2,69269 \cdot Z_{L,g}^2 \cdot Y_{L,l} + 2,42843 \cdot Z_{L,g}^{3/2} \cdot Y_{L,l}^2 + 4,47163 \cdot Z_{L,g} \cdot Y_{L,l}^3 \\ + 0,07842 \cdot Z_{L,g}^{1/2} \cdot Y_{L,l}^4 + Y_{L,l}^5$$

$$\eta_L = 1,36603 \left( \frac{H_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right) - 0,47719 \left( \frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^3$$

Et avec la relation de passage entre «  $\beta$  » et « H »

$$\beta_L(\text{rad}) = \left( \frac{(\pi H_L)/2}{\eta_L + (1 - \eta_L)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta}$$

$$\Rightarrow \quad \langle L \rangle = \lambda \left( \frac{\eta_L + (1 - \eta_L)\sqrt{\pi \ln 2}}{H_L \cos \theta} \right) \left( \frac{360}{\pi^2} \right)$$

Pour le calcul de  $\langle \varepsilon \rangle$  :

A partir des valeurs trouvées pour  $U_{d,g}$  et  $X_{d,l}$  on détermine les paramètres  $H_d/\tan \theta$  qui caractérisent la fonction de Voigt correspondant aux microcontraintes :

$$\left( \frac{H_d}{\tan \theta} \right)^5 = U_{d,g}^{5/2} + 2,69269 \cdot U_{d,g}^2 \cdot X_{d,l} + 2,42843 \cdot U_{d,g}^{3/2} \cdot X_{d,l}^2 + 4,47163 \cdot U_{d,g} \cdot X_{d,l}^3 \\ + 0,07842 \cdot U_{d,g}^{1/2} \cdot X_{d,l}^4 + X_{d,l}^5$$

$$\eta_d = 1,36603 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right) - 0,47719 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^3$$

Et avec la relation de passage entre «  $\beta$  » et « H » :

$$\beta_d(\text{rad}) = \left( \frac{(\pi H_d)/2}{\eta_d + (1 - \eta_d)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right) = (4 \cdot \tan \theta) \langle \varepsilon \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \langle \varepsilon \rangle = \left( \frac{(\pi/8) \cdot (H_d/\tan \theta)}{\eta_d + (1 - \eta_d)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right)$$

### III.3.2. Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes

Dans le cas de contributions anisotropes, mises en évidence par exemple par des tracés de diagrammes de Williamson-Hall, les relations sont en général modifiées de la façon suivante :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + U_{d,g}(hkl) \cdot \tan^2 \theta + Z_{L,g} / \cos^2 \theta$$

$$H_l = H_{ins,l} + X_{d,l} \cdot \tan \theta + [Y_{L,l} + F_{L,l}(hkl)] / \cos \theta$$

Pour l'élargissement anisotrope des raies dû à la taille "L" des cristallites, seule la contribution lorentzienne "I", considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction  $F_{L,l}(hkl)$ , qui peut prendre diverses expressions suivant les vecteurs diffusion "R" envisagés.

Par exemples avec Fullprof, pour les formes limites simples de types "pastille" ou "cylindre allongé", la fonction  $F_{L,l}(hkl)$  prend les expressions respectives suivantes:

$$F_{L,l}(hkl) = A_{L,l} \cdot \cos \varphi \text{ pour les « pastilles »}$$

$$F_{L,l}(hkl) = A_{L,l} \cdot \sin \varphi \text{ pour les « cylindres allongés »}$$

" $\varphi$ " angle aigu entre R et l'axe cristallographique privilégié (axe "c" sur la Figure 59).

" $A_{L,l}$ " est une variable affuable.

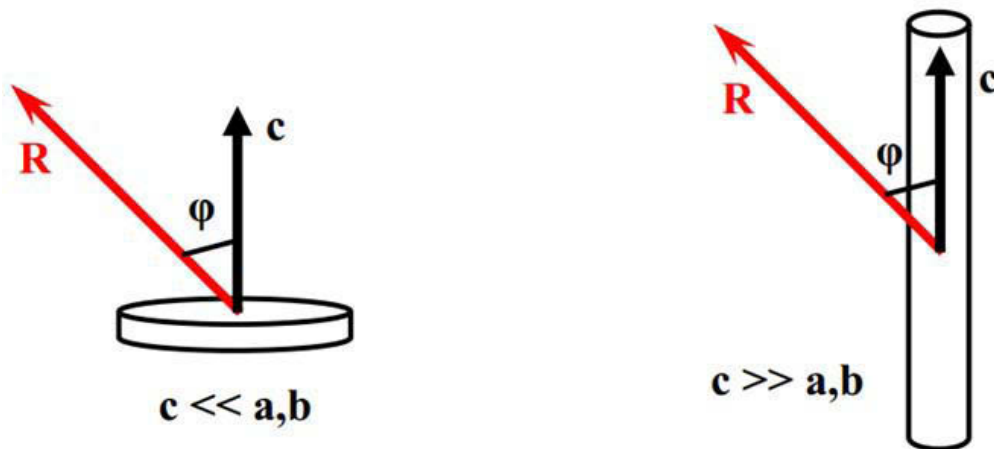


Figure 59: angle aigu entre R et l'axe cristallographique privilégié « c »

Pour l'élargissement anisotrope des raies dû aux microcontraintes, seule la contribution gaussienne, considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction  $U_{d,g}(hkl)$ . Cette fonction prend des valeurs différentes suivant l'orientation du vecteur de diffusion "R" envisagé par rapport aux directions identifiées pour les microcontraintes. Avec Fullprof le nombre de variables affinales varie suivant le système cristallin concerné : 1 seule variable pour les systèmes cristallins avec des microcontraintes uniaxes, 8 variables pour une anisotropie générale dans le système monoclinique.

## IV. Résultats expérimentaux

### IV.1. Conditions d'enregistrement des données

Les données de diffraction X à haute résolution sur poudre ont été collectées sur la ligne CRISTAL du Synchrotron Soleil en France (Figure 61 et Figure 62) Un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 0,4368 \text{ \AA}$  a été extrait à partir du faisceau ondulatoire en utilisant un monochromateur double cristaux Si(111). Chaque échantillon a été chargé dans un capillaire en verre de 0,7 mm de diamètre et qui a été monté sur un diffractomètre deux cercles équipé par un multi-analyseur à 21 cristaux de Si(111) qui permet l'enregistrement simultané de 21 diagrammes de diffraction. Les fentes verticales sont environ ouvertes à 0,75mm alors que les fentes horizontales sont ouvertes à 2,5mm. La distance échantillon-détecteurs est de 800mm. La contribution instrumentale à l'élargissement des pics a été déterminée à l'aide de la référence standard  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{A}_{12}\text{F}_{14}$  (NAC).

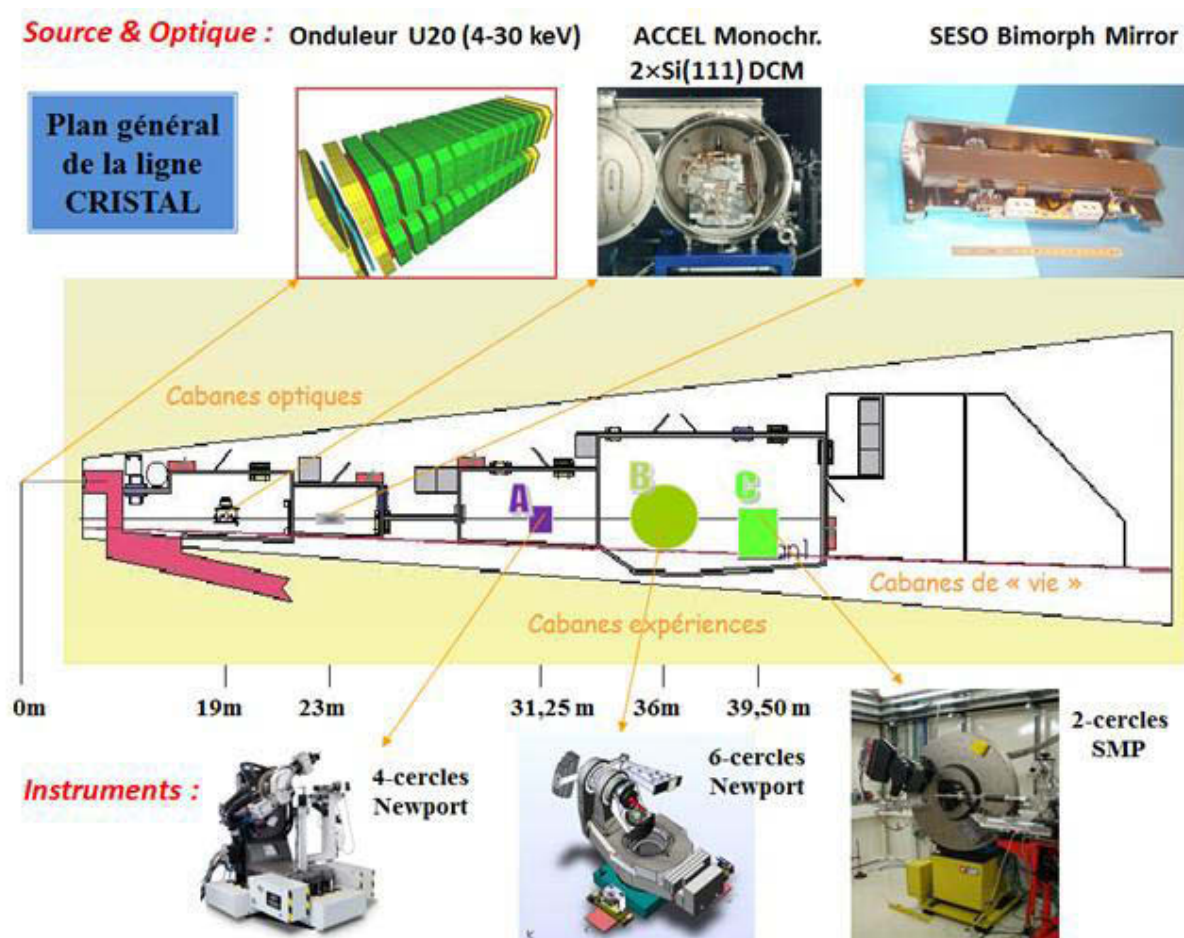


Figure 60: Plan général de la ligne CRISTAL



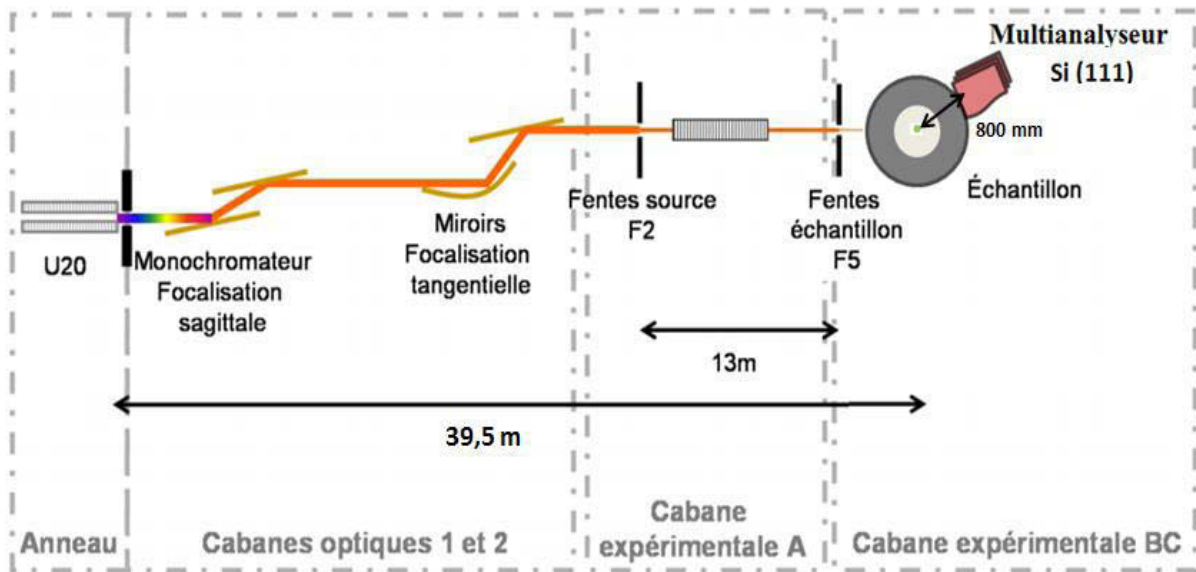


Figure 61: Schéma globale de la ligne CRISTAL

## IV.2. Caractérisation structurale et microstructurale

La Figure 62 montre que les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des trois échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h sont typiques des matériaux HDL.

Ces diagrammes indiquent la formation de phase HDL pure. En effet, tous les pics s'indexent dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et pour un polytype  $3R_1$ . La modification des paramètres de synthèse induit cependant des différences importantes visibles sur les diffractogrammes X.

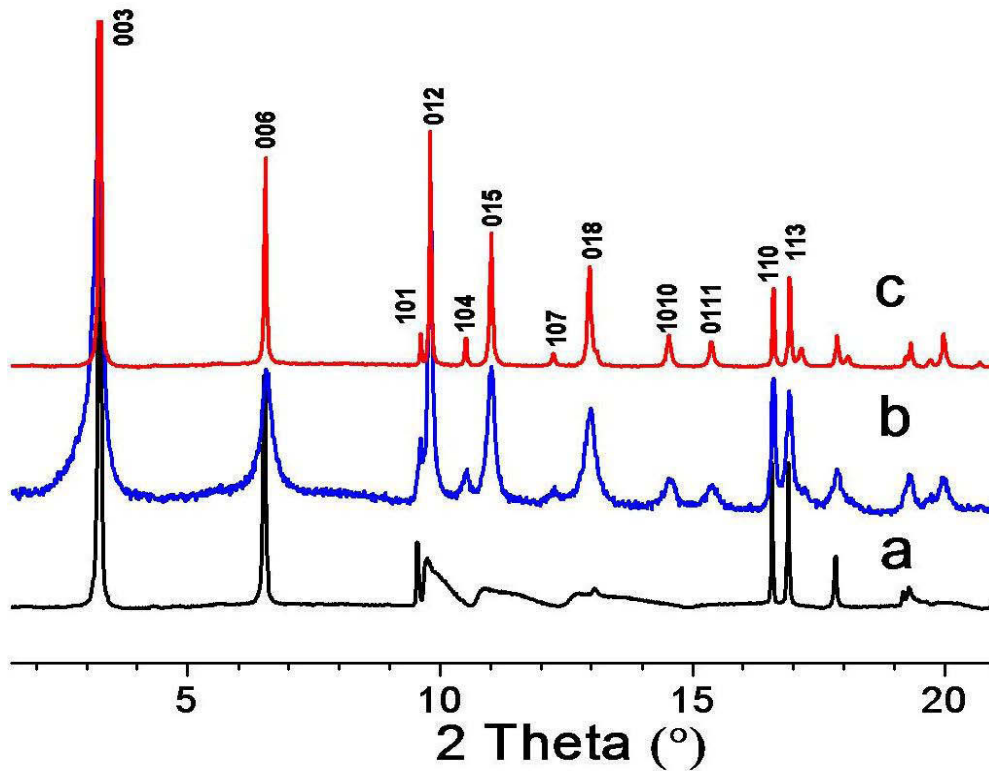


Figure 62: Diffractogrammes X enregistré au synchrotron des trois échantillons étudiés: a) NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, b) NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, c) NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h.

Du premier point de vue, une large diffusion des pics de diffraction est observée dans la région aux moyens angles pour NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et un effet d'élargissement anisotrope des pics est remarqué pour NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, montrant des désordres structuraux dans les deux cas, alors que l'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h présente les caractéristiques d'un matériau bien ordonné. Plus précisément, le diffractogramme de NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h est typique d'un désordre d'empilement avec un élargissement asymétrique très important des réflexions  $h0l$  et  $0kl$  dans la région aux moyens angles  $2\theta$  (aussi appelée « Warren fall ») tandis que les réflexions  $00l$  et le 110/113 ne sont pas affectées. En particulier, la raie 113 qui apparaît bien résolue et fine est en faveur de l'existence de défauts d'empilement plutôt que d'un désordre turbostratique.<sup>154</sup>

#### IV.2.1. Echantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h

En raison du désordre de type « Warren fall » un affinement par « ajustement Le Bail » sur le profil global (Profil matching) n'a pas été possible pour l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h (Voir Figure 63). Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  ont alors été déterminés

par analyse séparée du profil des raies de diffraction  $00l$  et  $110$  respectivement, en utilisant la fonction de profil pseudo-Voigt et en considérant le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  avec :  $a = (2d_{110}) = 3,04207(5)\text{\AA}$ ,  $c = (3d_{003}) = 23,115(2)\text{\AA}$  et  $d_{003} = 7,705\text{\AA}$ .

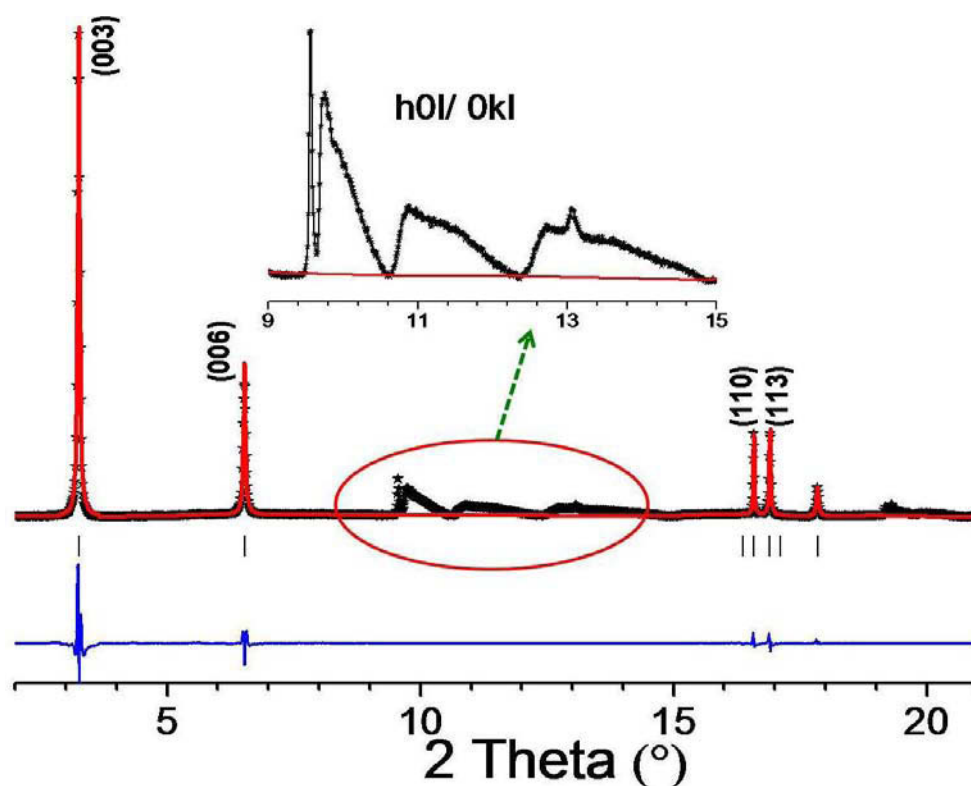


Figure 63: Diffractogramme X de NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, difficulté d'affiner la structure par Rietveld et de sortir les paramètres structuraux due à la présence du désordre de type « Warren full » de la région aux moyens angles (entre 9 et 15 ° 2θ).

Par ailleurs, les tailles moyennes des domaines de cohérence pour l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h ont été estimées à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half-Maximum) des raies  $00l$  et  $110$  (après soustraction de la contribution instrumentale obtenue à partir de l'échantillon référence  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (NAC)). Celles-ci ne sont pas affectées par le désordre structural. Le calcul des tailles a été fait en utilisant la formule de Scherrer.<sup>161</sup> L'épaisseur et le diamètre ainsi calculés sont respectivement  $L_{00l} = 35,0\text{ nm}$  et  $L_{110} = 86,5\text{ nm}$ , en accord avec la forme plaquettaire des particules HDL (Tableau 18) c'est à dire que l'épaisseur des particules est beaucoup plus faible que la dimension dans le plan.

Comme c'est mentionné dans la partie bibliographique, l'inter-croissance des deux polytypes  $3R_1$  et  $2H_1$  est assez fréquente dans les phases HDL-carbonate. Ce phénomène est certainement à l'origine du diagramme X de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h en particulier la zone diffuse « Warren fall » aux moyens angles  $2\theta$ .

Tableau 18 : Composition chimique (rapport Ni/Al déterminé par EPMA-Oxyde, le contenu d'eau par ATG), surface spécifique BET, taille moyenne des particules déterminée par MET et DLS, longueur de cohérence et paramètre de microcontrainte obtenus à partir de l'analyse des données DRX des échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h.

Composition Chimique			Analyse Microstructurale		
Echantillon	Analyses Chimiques		MEB/MET	DRX	
	Ni/Al (rapport molaire)	Teneur en eau (mole)	Taille des particules Diamètre/ épaisseur (nm)	Longueur de cohérence L <sub>110</sub> /L <sub>001</sub> (nm)	Microcontrainte $\epsilon_{110}/\epsilon_{001}$ (*10 <sup>4</sup> )
NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h	2,97 ± 0,04	2,1	207/ 28	86,5/ 35,0 *	-
NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	2,65 ± 0,04	2,2	10.10 <sup>3</sup> / -	45,3/ 6,0 **	25/ 59
NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h	2,91 ± 0,04	2,3	2.10 <sup>3</sup> / 83	110,5/ 44,5 **	13/15
Formules chimiques déduites de l'analyse chimique de NiAl-Qx-YM-120°C-24h: <b>Q2-0,2M:</b> [Ni <sub>2,97</sub> Al <sub>0,99</sub> (OH) <sub>7,94</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,50</sub> ]. 2,1 H <sub>2</sub> O <b>Q8-0,2M:</b> [Ni <sub>2,65</sub> Al(OH) <sub>7,30</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,40</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,10</sub> ]. 2,2 H <sub>2</sub> O <b>Q40-0,04M:</b> [Ni <sub>2,91</sub> Al <sub>0,99</sub> (OH) <sub>7,92</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,50</sub> ]. 2,3 H <sub>2</sub> O			*Profil pseudo-Voigt/ formule de Scherrer  **Profil global TCH + développement en harmonique sphérique		

#### IV.2.2. Simulation de NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h par DIFFaX

Afin d'estimer la quantité relative des deux polytypes, nous avons tenté une simulation des données de diffraction des rayons X sur poudre de cet échantillon en utilisant le programme DIFFaX et en considérant une séquence d'empilement aléatoire.

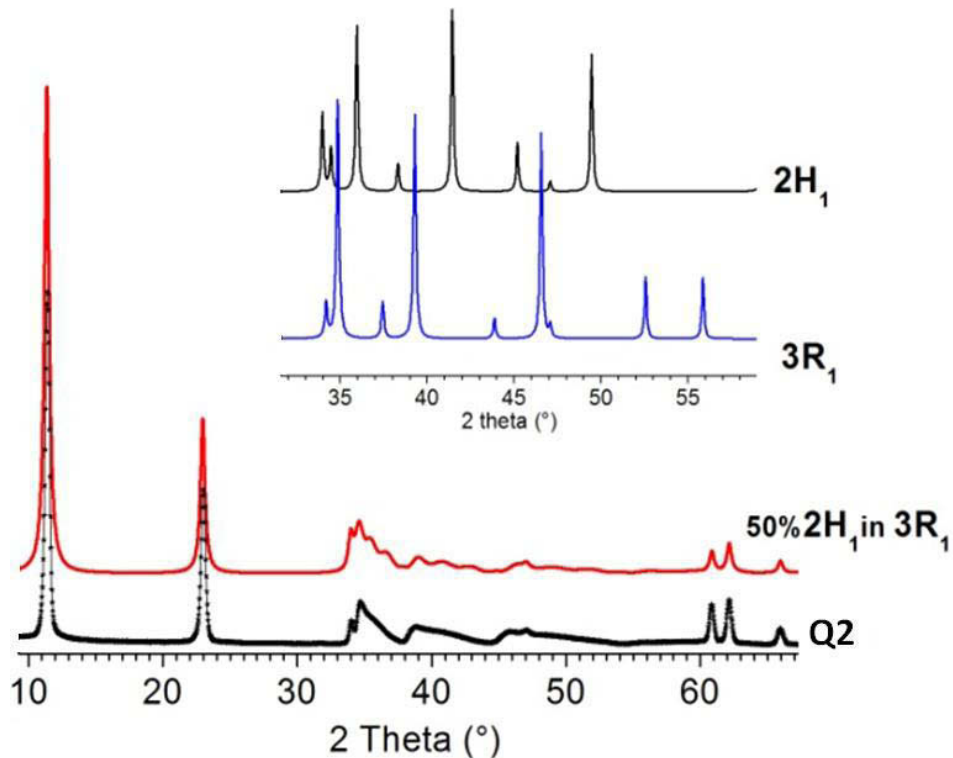


Figure 64: Comparaison entre le diagramme X expérimental (diffractomètre X'Pert Pro  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1/\alpha_2} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) et celui simulé par DIFFaX. Simulation de l'intercroissance aléatoire de 50% de motif  $2H_1$  dans le polytype  $3R_1$  de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h: donnée expérimental (pointillé) et simulé (ligne continu). L'image insérée donne les diagrammes attendus des deux polytypes purs  $2H_1$  et  $3R_1$ .

Comme on peut le juger d'après la comparaison visuelle présentée dans la Figure 64, le modèle de simulation DIFFaX obtenu par l'inter-croissance aléatoire des polytypes  $3R_1$  et  $2H_1$  en proportions égales, reproduit bien les caractéristiques présentées dans le diagramme expérimental et en particulier le désordre de type « Warren fall » de la région aux moyens angles  $2\theta$  ainsi que la finesse des autres réflexions.

#### IV.2.3. Echantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h

Pour les deux échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h, nous avons pu réaliser un affinement de la structure par la méthode Rietveld et une analyse de la microstructure, en simulant le profil des raies par une fonction TCH et un développement en harmoniques sphériques. Les affinements Rietveld ont été effectués dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  en considérant un ordre de polytype  $3R_1$ . Les diagrammes affinés sont

présentés dans les Figure 65 et Figure 66. Les valeurs finales des paramètres de mailles, les positions atomiques et les paramètres de déplacements atomiques sont résumés dans le Tableau 19.

Il est important de noter que la prise en compte des effets à la fois (de la distribution) de la taille anisotrope des cristallites et de la présence de distorsion sur l'élargissement des raies de diffraction a été essentielle pour atteindre des facteurs de fiabilité acceptables, notamment pour NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h. La mauvaise qualité des données X qui sont collectées pour l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h conduit à d'important écart type (estimated standard deviation) sur les paramètres de positions atomiques. Aussi, nous avons repris les coordonnées atomiques obtenus par l'affinement Rietveld de NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h sans les faire varier.

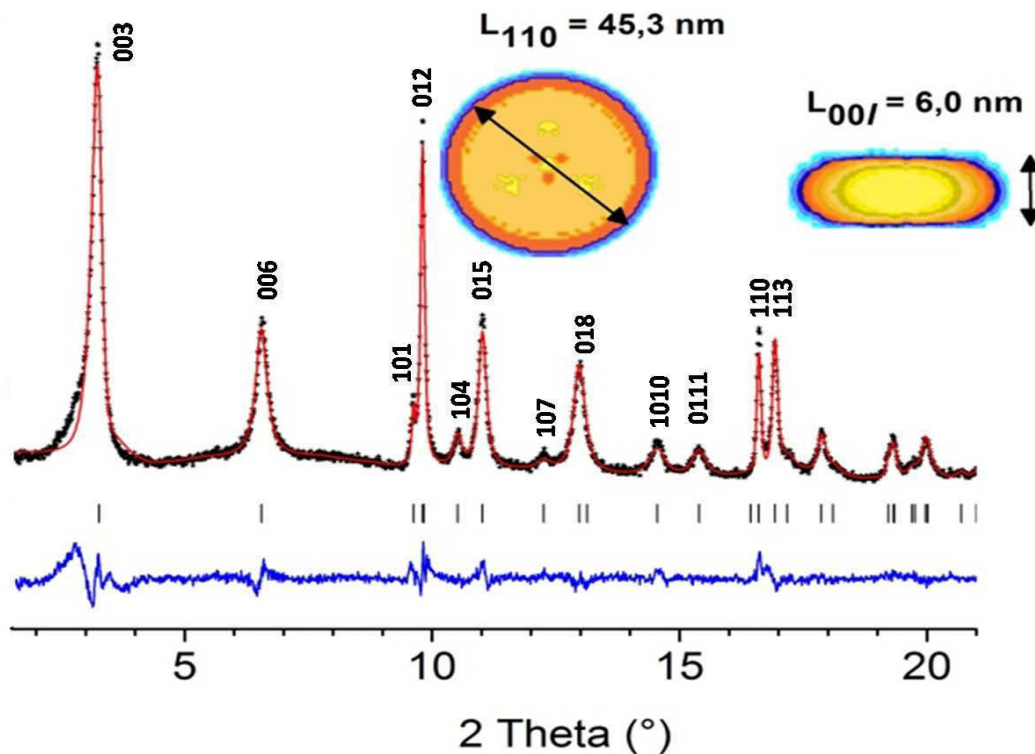


Figure 65: Affinement Rietveld des données X synchrotron de NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h : Diagramme expérimental (pointillé) et calculé (ligne continu), réflexions de Bragg (tirets) et la différence entre les deux profils expérimental et calculé. Les images insérées montrent la forme et la taille moyenne des cristallites dans les directions 00l et 110 obtenues à partir du développement en harmoniques sphériques.

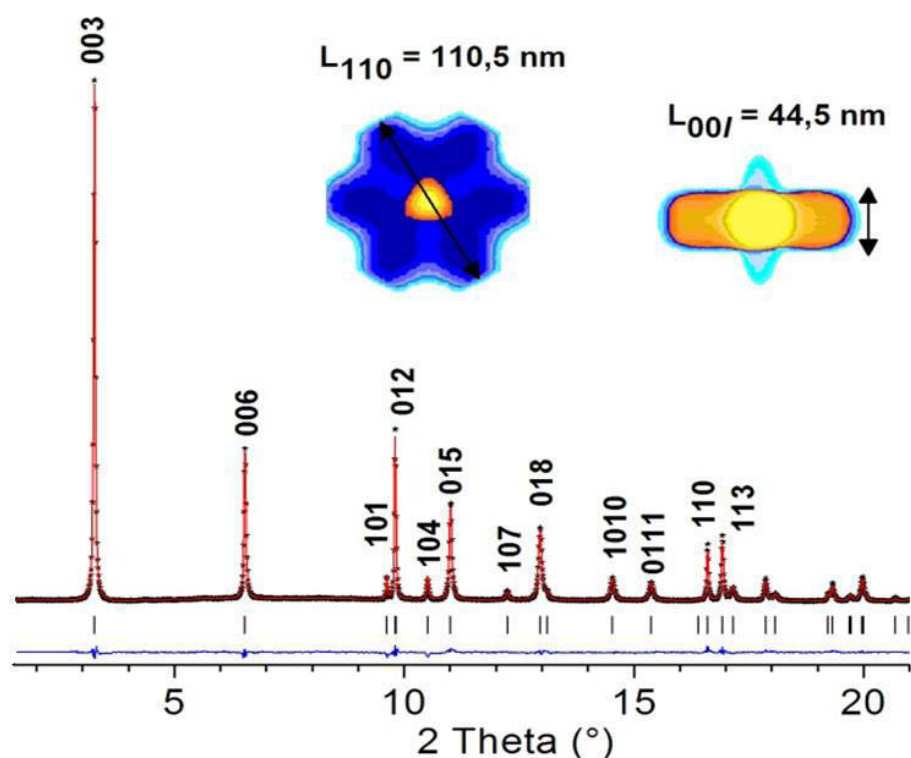


Figure 66: Affinement Rietveld des données X synchrotron de NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h: Diagramme expérimental (pointillé) et calculé (ligne continu), réflexions de Bragg (tirets) et la différence entre les deux profils expérimental et calculé. Les images insérées montrent la forme et la taille moyenne des cristallites dans les directions 00l et 110 obtenues à partir du développement en harmoniques sphériques.

#### IV.2.4. Description de la structure

La structure affinée pour NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h place le plan des anions carbonate perpendiculairement à l'axe  $c$  de la maille hexagonale; les atomes d'oxygène des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  et des molécules d'eau intercalées se partagent le même site cristallographique (18h) d'une manière statistique et les atomes de carbone occupent la position (6c). Les contraintes ont été utilisées pour lier les paramètres de déplacement atomique isotrope (de la même manière) pour les espèces interlamellaires. Le taux d'occupation des sites (3a) par les atomes de nickel et d'aluminium a été fixé à une valeur déduite de l'analyse chimique. La coordonnée  $z$  de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle (O1), les coordonnées  $x$  et  $y(-x)$  de l'atome d'oxygène des molécules d'eau interlamellaires (O2), le taux d'occupation de l'eau et les facteurs de déplacements atomiques ont été affinés. Les paramètres structuraux ainsi obtenus sont en accord avec ceux rapportés pour la phase  $\text{MgAl-CO}_3$ <sup>162, 163</sup>; le taux d'occupation des sites (18h) par les molécules d'eau

conduit à un nombre de mole d'eau relativement en bon accord avec celui obtenu par l'analyse chimique (Tableau 19).

Tableau 19: résultats de l'affinement Rietveld des données de diffraction X sur poudre des échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h: paramètres de maille, positions atomiques, paramètres de déplacements atomiques (les écarts-types sont donnés entre parenthèses) et les facteurs de confiance  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $R_{Bragg}$ .

	NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h
$R\bar{3}m$		
<b>Paramètres de maille (Å)</b>		
<i>a</i>	3,03716(6)	3,03717(1)
<i>c</i>	23,004(2)	23,0465(2)
$d_{003}$	7,668	7,682
<b>Positions Atomiques</b>		
Ni, Al $3a$ 0 0 0		
O1(OH) $6c$ 0 0 <i>y</i>	$y = 0,3775$	$y = 0,3775(1)$
C $6c$ $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$	$x = 0,1120$	$x = 0,112(1)$
O2 (CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) $18h$ <i>x</i> - <i>x</i> $\frac{1}{2}$		
<b>Taux d'occupation d' H<sub>2</sub>O</b>	0,138(2)	0,126(1)
<b><i>n</i> H<sub>2</sub>O</b>	2,48	2,2
<b>Paramètres de déplacements</b>		
<b>Atomiques</b>		
Ni, Al	0,40	0,39(1)
O1	0,50	0,54(4)
O2	4,5	4,5(3)
<b>Distances (Å)</b>		
(Ni,Al)-OH	2,027	2,027(1)
OH-OH	2,687	2,687(2)
OH- O(CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	2,884	2,884(2)
C- O(CO <sub>3</sub> )	1,546	1,546(3)
<b>Facteurs de confiances</b>		
$R_p$ (%)	6,4/17,3	5,0/9,2
$R_{wp}$ (%)	8,4/18,4	6,8/10,5
$\chi^2$	0,6	1,3
$R_{Bragg}$ (%)	3,8	4,4
$R_F$ (%)	3,6	6,9
Q8 : [Ni <sub>2,18</sub> Al <sub>0,82</sub> (OH) <sub>6,00</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,41</sub> ] 2,48H <sub>2</sub> O *		
Q40 : [Ni <sub>2,23</sub> Al <sub>0,77</sub> (OH) <sub>6,00</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>0,38</sub> ] 2,26H <sub>2</sub> O *		



\* le rapport Ni/Al est déduit de l'analyse chimique

Le nombre de molécule d'eau ( $n \text{ H}_2\text{O}$ ) issu de l'affinement du taux d'occupation de la position (18h)

Bien que l'analyse par la microsonde électronique indique des rapports Ni/Al tout à fait différents dans NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h (2,65) et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h (2,91), il est intéressant de noter que les valeurs affinées du paramètre de maille  $a$  sont très proches donc en faveur d'un rapport Ni/Al plutôt semblable. Le faible rapport signal/bruit des données de diffraction X sur poudre dans le cas de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, comparé à celui de l'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h ainsi que la présence des bosses dans le fond continu indiquent une cristallinité nettement faible et probablement la présence d'une composante amorphe dans le cas de NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h. Il est donc raisonnable de penser que le rapport Ni/Al de la phase cristalline dans l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h doit être très proche de 2,9, bien que le rapport Ni/Al soit dans l'ensemble de 2,65. Ceci souligne la difficulté d'effectuer l'analyse chimique sur des échantillons de poudre et de rapprocher la composition élémentaire avec celle déduite de l'affinement de données de diffraction X lorsqu'une composante amorphe est (aussi) présente.

#### IV.2.5. Discussion des résultats - Conclusion

Les dimensions des plaquettes dans le plan  $L_{110}$  pour les échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h sont assez proches et sont respectivement 86,5 nm et 110,5 nm ; ces valeurs sont deux fois plus grandes que celle obtenue pour l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h: 45,3 nm. De même, les longueurs de cohérence dans la direction d'empilement  $L_{00l}$  sont aussi très proches dans le cas des échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h, respectivement 35,0 nm et 44,5 nm, tandis qu'une valeur très faible est obtenue pour NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h 6,0 nm.

A l'aide des valeurs de  $L_{00l}$  obtenues et les distances interlamellaires  $d_{003}$ , on peut calculer un nombre approximatif des feuilletts empilés dans le cas de chaque échantillon ( $L_{00l}/d_{003}$ ) soit :  $\sim 45$  dans le cas de NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h ( $d_{003} = 7,705 \text{ \AA}$ ),  $\sim 8$  dans le cas de NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h ( $d_{003} = 7,668 \text{ \AA}$ ) et  $\sim 58$  dans le cas de NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h ( $d_{003} = 7,533 \text{ \AA}$ ). Dans le cas de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, ces valeurs sont en total accord avec les observations MET et pourrait indiquer que la taille des particules est probablement la seule à l'origine de l'élargissement des pics de diffraction X observé selon la direction de  $00l$ . Par contre, les dimensions dans le plan des particules

mesurées par MET sont plus grandes que les longueurs de cohérence déterminées par DRX selon la direction 110 ( $L_{110}$ ) et ceci peut s'expliquer par une coalescence non-cohérente des domaines en raison de la présence des micro-contraintes / défauts structuraux lors de la croissance cristalline qui s'effectue préférentiellement dans le plan basal. Les faibles valeurs pour  $L_{110}$  peuvent également s'expliquer par l'apparition de défauts d'empilement tels qu'ils sont observés dans le cas de l'échantillon NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h affectant principalement les raies  $h0l$  et réduisant de fait les longueurs de cohérence dans ces directions.

L'échantillon NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h est faiblement affecté par les micro-contraintes : légère différence observée entre les directions  $00l$  ( $\epsilon_{00l} = 15.10^{-4}$ ) et le 110 ( $\epsilon_{110} = 13.10^{-4}$ ). Comme indiqué précédemment, le diagramme de diffraction X de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h semble être fortement affecté par les micro-contraintes dans la direction d'empilement des feuillets avec une valeur de  $\epsilon_{00l} = 59 \times 10^{-4}$  comparé à  $\epsilon_{110} = 25 \times 10^{-4}$  dans le plan des feuillets. Une analyse plus détaillée du diagramme de diffraction X sur poudre de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h nous amène à proposer un phénomène d'interstratification à l'origine de ces micro-contraintes et suggéré par la largeur importante de la raie 006 (FWHM : 0,25/ °2 $\theta$ ) par rapport à la raie 003 (FWHM : 0,2/ °2 $\theta$ ) ainsi que la finesse de la raie 012 (FWHM : 0,08/ °2 $\theta$ ).<sup>114</sup>

#### **IV.2.5.1. Simulation par DIFFaX**

Nous attribuons cette interstratification à la présence simultanée des anions carbonate et sulfate révélée par les analyses IR et ATG.

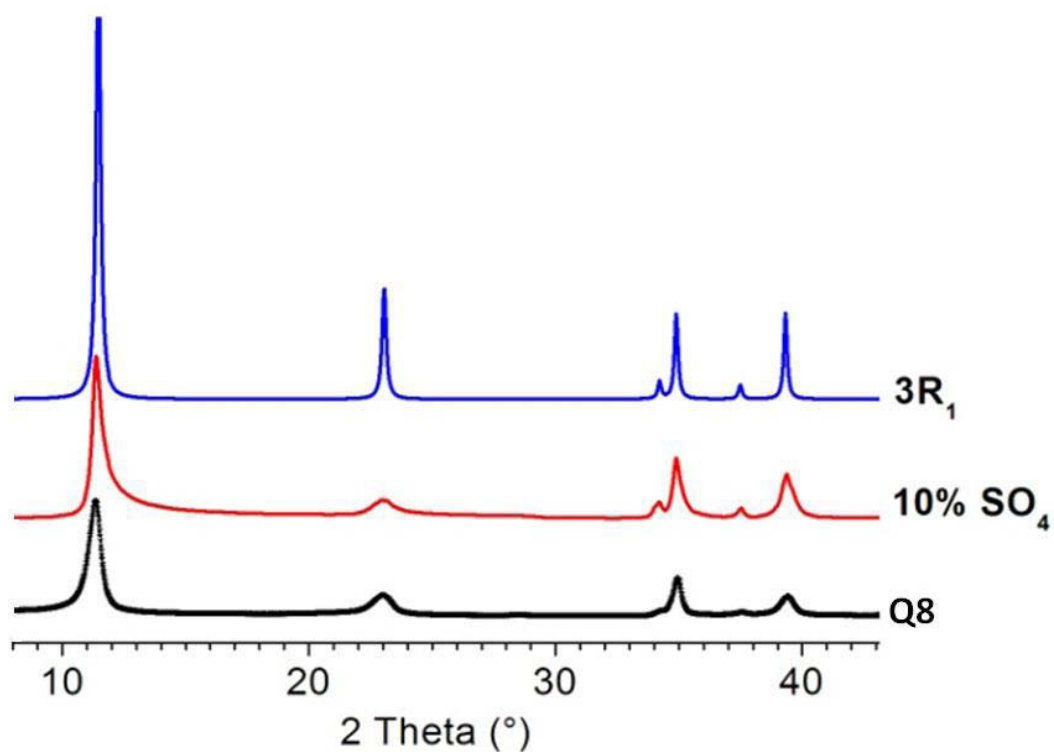


Figure 67: Comparaison entre le diagramme X expérimental (diffractomètre X'Pert Pro  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1/\alpha_2} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) et celui simulé par DIFFaX. Modèle simulé de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h (représenté par Q8 sur la figure) suppose un polytype  $3R_1$  interstratifié avec 10% de  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ : données expérimentales (en bas), simulées avec 10% de  $\text{SO}_4$  (au milieu) et 100% de  $\text{CO}_3$  (en haut).

Comme on peut le juger d'après la comparaison visuelle présentée dans la Figure 67, la simulation par DIFFaX du polytype  $3R_1$  de la phase NiAl- $\text{CO}_3$  interstratifiée avec 10% de NiAl- $\text{SO}_4$  reproduit assez bien le diagramme expérimental de l'échantillon NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h.

# **Chapitre IV: Etude des comportements électrochimiques**

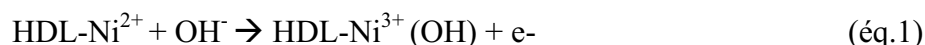
---



# I. Introduction

L'électro-activité des cations métalliques (Ni, Co, Fe, Mn, Cu) présents dans la structure des feuillets des HDL, mais aussi l'activité redox des anions intercalés confèrent à ces matériaux lamellaires des propriétés électrochimiques spécifiques qui ont été largement étudiées depuis plusieurs années. En particulier, les matrices NiAl-HDL présentent des propriétés particulièrement intéressantes, notamment pour la conversion d'énergie,<sup>164</sup> comme électrodes sélectives pour la détection potentiométrique d'anions tels que les nitrate ou les chlorure,<sup>165</sup> pour des applications électro-catalytiques visant l'oxydation des alcools primaires,<sup>166</sup> des sucres,<sup>167</sup> des amines aromatiques et aliphatiques<sup>168</sup> ou encore pour le dosage des pesticides.<sup>169</sup> Les HDL contenant du nickel ont également été utilisés comme cathodes dans des batteries au nickel.<sup>170</sup>

La caractérisation électrochimique du système NiAl-X (avec X = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) a été étudié par les groupes de Villemure au Canada et Tonelli en Italie. Ils ont montré que le comportement électrochimique du matériau dépend du processus d'oxydo-réduction :



Ce processus implique les cations de nickel des couches brucitiques. Ce processus n'est pas affecté par la nature de l'anion intercalé, alors qu'il dépend fortement du coefficient de diffusion apparent des anions OH<sup>-</sup> à l'intérieur de la structure d'HDL.<sup>171</sup> La présence de cations Ni électroactifs dans le feuillet HDL conduit à une exaltation des signaux observés en voltammétrie cyclique pour des complexes anioniques [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> en solution. Par contre, ce phénomène n'est pas observé avec une électrode modifiée par ZnAl-HDL.<sup>172</sup> De même, une augmentation du pic de réduction du complexe [Os(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> a également été observée lorsqu'une électrode modifiée par un film NiAl-HDL est cyclée dans une solution contenant le cation électroactif. De la même manière, cela n'a pas été observé dans le cas d'un film ZnAl-HDL.<sup>173</sup> Toutes ces observations confirment l'effet électro-catalytique du Ni sur le processus redox de certains ions.

L'analyse bibliographique du chapitre I a montré que les caractéristiques microstructurales du système Ni(OH)<sub>2</sub>, en particulier la taille des cristallites et les défauts structuraux tels que les défauts d'empilement et la présence des micro-contraintes, peuvent avoir un effet important sur les propriétés électrochimiques du matériau.<sup>125, 130, 131</sup> Par contre, peu d'études se sont intéressées à l'influence de la microstructure sur l'électro-activité des

phases NiAl-HDL.<sup>127-129, 174</sup> Dans le chapitre II, nous avons défini les conditions opératoires de contrôle précis de la morphologie, la cristallinité et la forme des particules de NiAl-HDL, par une méthode dite « synthèse hydrothermale en présence de glycine ». Le chapitre III a porté sur l'analyse des caractéristiques structurales, microstructurales et texturales de trois phases  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  sélectionnées pour leurs morphologies et degrés de cristallinité différents.

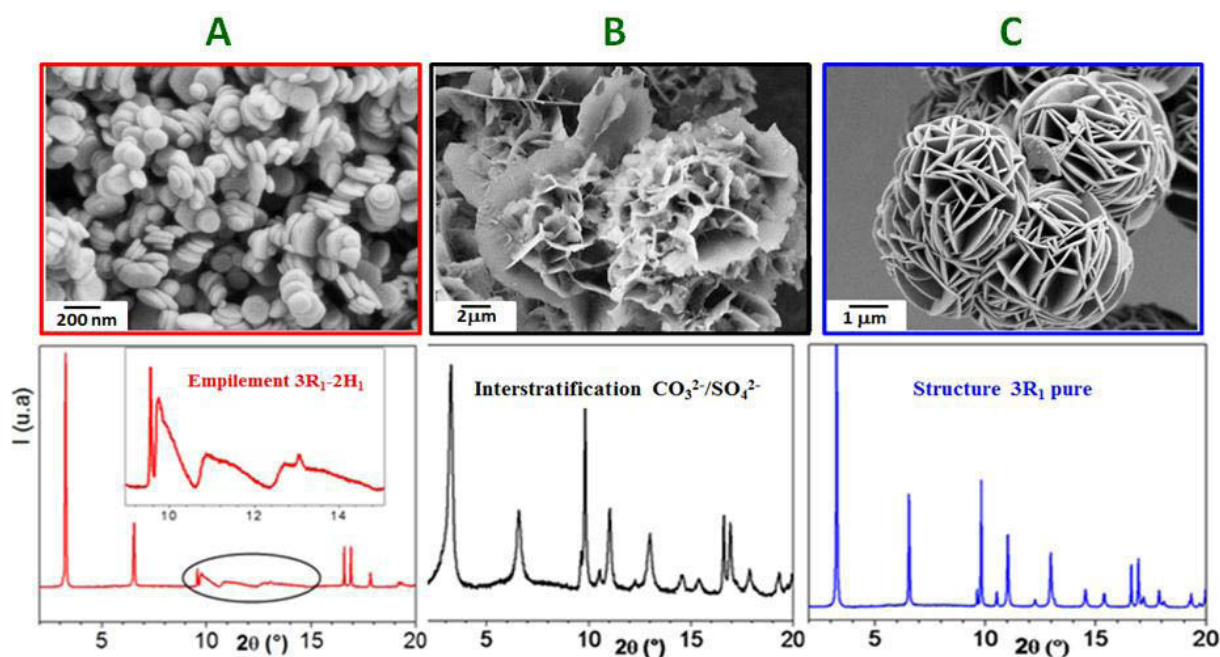


Figure 68: Images MEB (en haut) et diffractogrammes RX (en bas) des phases  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$ .

Colonne A : NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, colonne B : NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, colonne C : NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au comportement électrochimique de ces trois différentes phases  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  (Figure 68). Une quatrième a été sélectionnée comme référence, il s'agit d'un échantillon synthétisé par la méthode urée: NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h. Dans un premier temps, des électrodes modifiées avec les quatre matériaux sélectionnés ont été préparées en les déposants sous forme de films sur la surface d'une électrode métallique. Ensuite nous les avons caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) avant de les examiner par voltammétrie cyclique (VC). Ces électrodes seront aussi caractérisées par DRX après oxydation. Cette étude vise à mieux comprendre la relation existant entre la structure et le comportement électrochimique des phases NiAl-HDL.

## **II. Electrodes modifiées NiAl/ Pt**

Pour distinguer les noms des échantillons caractérisés sous forme de poudre au chapitre II de ceux en films correspondants, nous allons garder la même dénomination des échantillons en ajoutant avant le nom de l'échantillon le symbole « E » désignant le mot électrode, d'où les électrodes modifiées : E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.

### **II.1. Préparation des électrodes modifiées**

Les électrodes modifiées ont été préparées sous forme de films d'HDL par évaporation d'une solution colloïdale d'HDL dans l'eau à la surface d'électrodes de platine. Il s'agit soit d'un disque de Pt d'une surface (A) de  $0,196 \text{ cm}^2$  soit d'une plaque de Pt de  $1 \text{ cm}^2$ . Cette dernière est utilisée pour caractériser les films d'HDL en MEB et en DRX avant et après leur oxydation par voie électrochimique. Avant leur utilisation, les électrodes de Pt sont d'abord polies sur un feutre avec de la pâte de diamant ( $1 \mu\text{m}$ ), ensuite avec une suspension de particules d'alumine ( $0,05 \mu\text{m}$ ), afin d'obtenir une surface polie comme un miroir. Puis les électrodes sont nettoyées à l'eau déminéralisée et à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 5 min, pour éliminer toutes traces d'alumine et elles sont enfin rincées à l'eau et séchées.

Des solutions colloïdales (2 mg/ml) des quatre échantillons sont préparées dans l'eau déionisée et agitées pendant 12 heures. Puis, selon la surface des électrodes utilisées, 20  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{g}$ ) ou 100  $\mu\text{l}$  (200  $\mu\text{g}$ ) des suspensions obtenues sont déposés avec une micropipette sur les surfaces nettoyées des électrodes de Pt. Enfin, les films minces d'HDL sont obtenus après séchage à température ambiante pendant 4 heures.

### **II.2. Caractérisation des électrodes modifiées**

L'homogénéité et la morphologie des films d'HDL ont été vérifiées par microscopie électronique à balayage (MEB) avant les mesures électrochimiques. L'épaisseur des films ( $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) a été mesurée au profilomètre.



## II.2.1. MEB

La Figure 69 compare les images MEB des électrodes modifiées (à droite) avec celles des poudres correspondantes (à gauche) des échantillons étudiés.

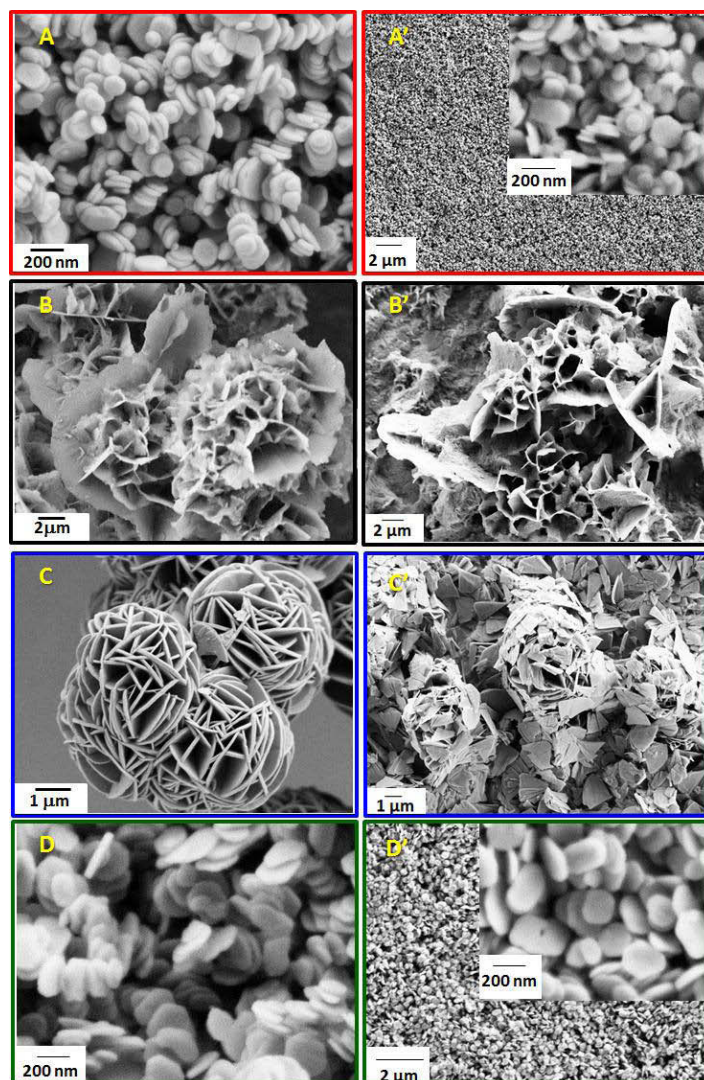


Figure 69 : Images MEB des échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h (A, B, C, D) et des électrodes modifiées correspondantes (A', B', C', D').

Les images MEB des films E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h (Figure 69A' et D') montrent que les films sont denses et homogènes et que les particules qui les constituent n'ont subi aucun changement morphologique par rapport à celles de la poudre de départ. Parallèlement, les édifices structuraux des échantillons NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h sont partiellement détruits lors de la préparation des films (Figure 69B' et C'). Les agrégats de ces échantillons sont divisés en

morceaux qui correspondent plus ou moins à des particules isolées. Un détachement grossier des pétales est observé dans le cas des agrégats NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h.

## II.2.2. Profilomètre

Les épaisseurs des films secs d'HDL ( $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ont été déterminés par mesure de marche avec un profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR). La marche est faite par arrachement d'une partie du film (Figure 70A). Les valeurs des épaisseurs correspondent à une moyenne faite pour 3 mesures par dépôt, répétées avec 2 dépôts différents. Nous avons réalisé le calcul sans tenir compte de l'effet de bord (Figure 70B). En effet, nous avons calculé la moyenne du substrat, ensuite celle du substrat et du film et enfin nous avons effectué la différence pour obtenir les épaisseurs des films. La moyenne obtenue pour les 4 films différents est autour de  $1,6 \mu\text{m}$ .

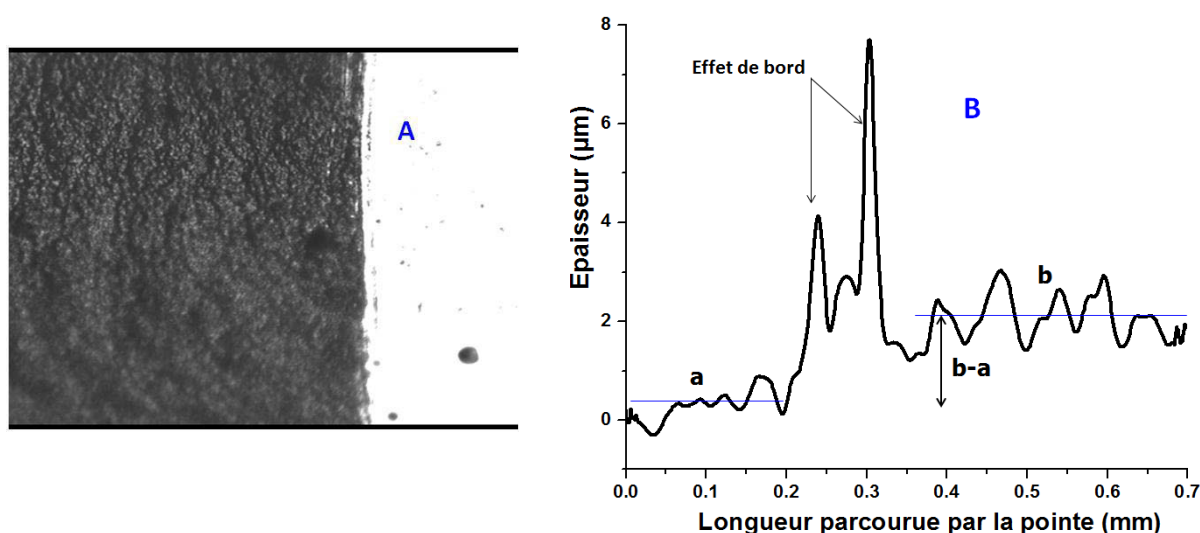


Figure 70 : (A) Photo d'un film utilisé pour mesurer l'épaisseur, (B) exemple du profil obtenu d'un dépôt d'HDL : (a) est la partie concernant le substrat (plaque de Pt) et (b) celle comprenant le film et le substrat ensemble.

## III. Etude par voltammétrie cyclique

Les électrodes de platine avec les différentes surfaces ( $A = 0,196$  ou  $1 \text{ cm}^2$ ) recouvertes de films d'HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  ont été caractérisées par voltammétrie cyclique en milieu électrolytique (NaOH 0,1 M). Le même comportement électrochimique a été observé pour les deux tailles d'électrodes. Nous ne montrerons ici que les voltammogrammes obtenus

avec les petites électrodes, les plus grandes surfaces étant utilisées principalement pour la caractérisation DRX.

### III.1. Conditions expérimentales

Toutes les expériences de voltammétrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat EA161 (eDAQ) relié à un système à trois électrodes : une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire en platine et l'électrode de travail en Pt recouverte d'un film d'HDL (Figure 71).

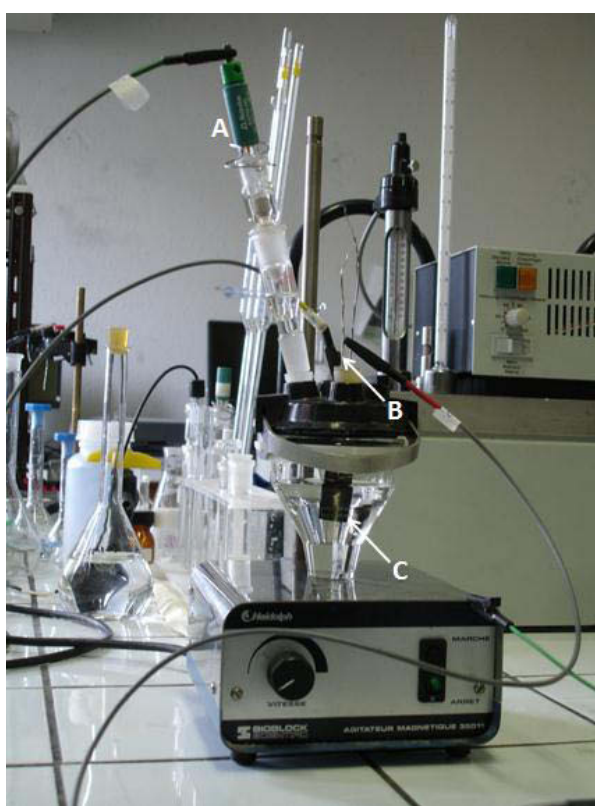


Figure 71: Cellule électrochimique reliée par des fils au potentiostat : (A) électrode de référence, (B) électrode auxiliaire et (C) électrode de travail ( $1\text{cm}^2$ ).

Les voltammétries cycliques ont été enregistrées à différentes vitesses de balayage ( $5 \leq v \leq 200$  mV/s) dans une solution de NaOH de 0,1 M en faisant varier le potentiel entre 0,2 et 0,9 V. Le nombre de cycles réalisé est d'au maximum 50 cycles.

### III.2. Résultats expérimentaux

La Figure 72 représente l'évolution des voltammogrammes en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h. Au cours du balayage en potentiel, on

voit apparaître un couple de pics réversibles autour de 0.6 V correspondant à l'oxydation réversible du  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{3+}$  situé dans le feuillet d'HDL. On observe une augmentation de l'intensité du courant de pics avec le nombre de cycles. Après 20 cycles, un petit décalage de potentiel, associée à une diminution de l'intensité du courant est observé. Dans la suite du travail nous avons choisi le 20<sup>ème</sup> cycle pour représenter les courbes de voltammétrie cyclique de chaque échantillon (Figure 73).

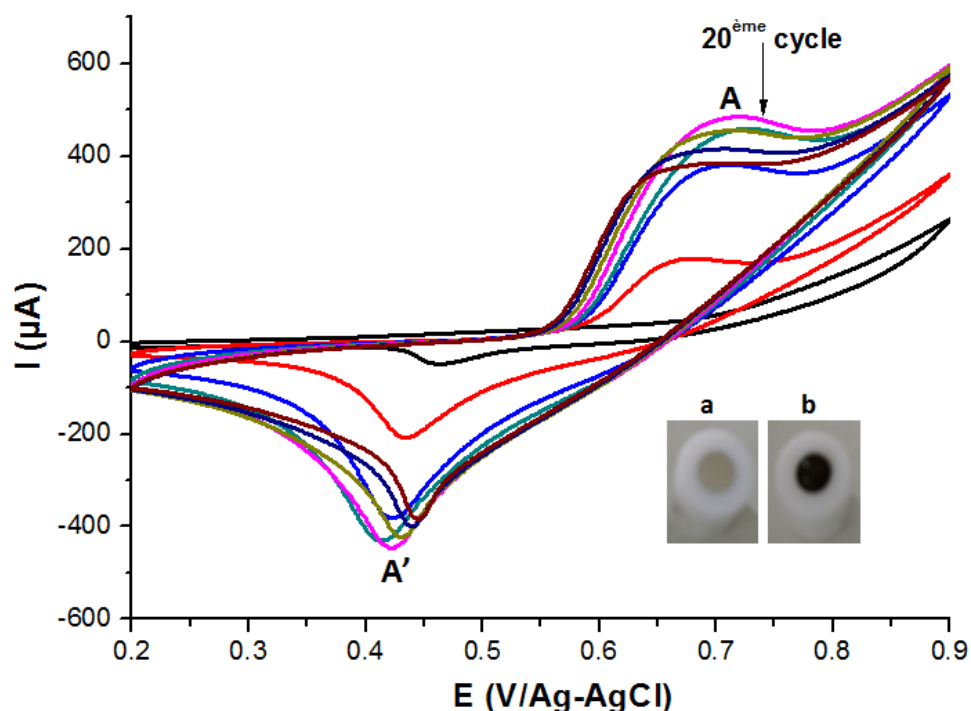


Figure 72: Evolution des voltammogrammes de l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h dans une solution de NaOH (0,1 M) à  $v = 50 \text{ mV/s}$  pour 50 cycles. (a) et (b) représente respectivement l'électrode modifiée E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h avant et après oxydation.

Le 20<sup>ème</sup> cycle de l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h est caractérisé par un pic anodique ou d'oxydation à 0,72 V (pic A) et d'un pic cathodique ou de réduction correspondant à 0,42 V (pic A'), le rapport des intensités de pics  $I_{p_a}/I_{p_c}$  est égal à 1,1, indiquant la quasi réversibilité du processus électrochimique. Après oxydation la surface de l'électrode modifiée révèle un changement de couleur du bleu clair au noir (Figure 72a et b), qui reste observable pendant 30 min. On peut intuitivement interpréter ce changement de couleur par une modification de la conductivité du film inorganique qui est probablement en relation avec une augmentation progressive du nombre d'atomes de nickel impliqués dans le processus électrochimique lors du balayage du potentiel.

La même procédure a été adoptée pour les deux autres électrodes E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h, l'intensité du pic d'oxydation augmente avec

le nombre de cycles puis elle se stabilise au-delà du 20<sup>ème</sup> cycle (les résultats ne sont pas montrés). Les courbes de voltammétrie cyclique (20<sup>ème</sup> cycle) présentées sur la Figure 73 montrent une différence de comportement électrochimique entre les différentes électrodes modifiées. Il est à remarquer que pour ces deux derniers échantillons, l'intensité des pics anodiques et cathodiques (A et A') est nettement inférieure à celle observée avec l'échantillon E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h (Figure 73-a, b, c). En outre, un nouveau couple de pics (B et B') est observé à plus faible potentiel ( $E_{p_a} = 0,45$  V). Ces nouveaux pics sont plus visibles pour E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h que pour E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h. Le pic anodique (B) a également été rapporté par Scavetta et ses collaborateurs pour des électrodes composite de NiAl-Cl/résine époxy<sup>175</sup> et il a été attribué par ces auteurs à l'oxydation de la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> formée lors de la préparation de l'électrode. En effet, le potentiel de pic B correspond à celui décrit pour l'oxydation de Ni(OH)<sub>2</sub> en milieu basique.<sup>176, 177</sup>

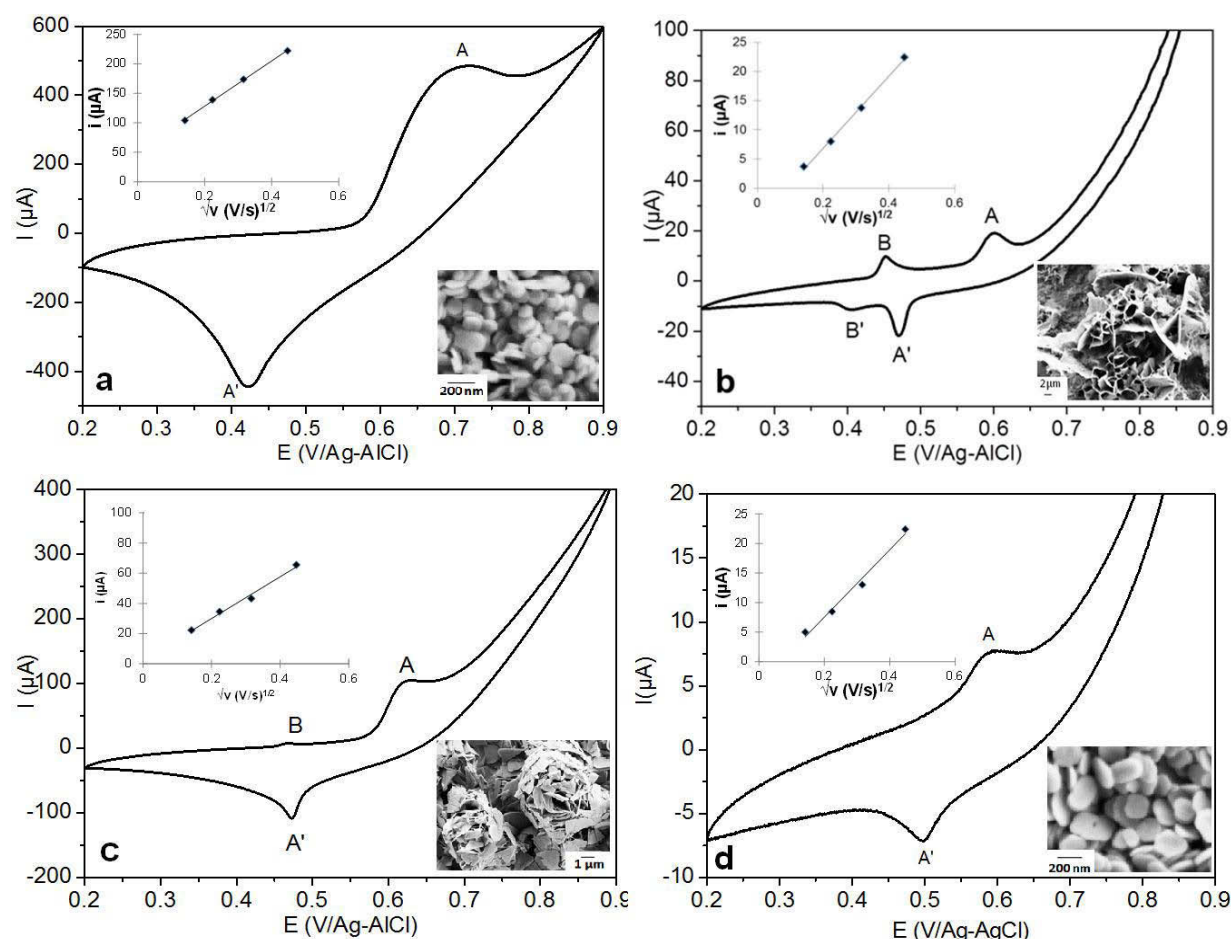


Figure 73: Comparaison du 20<sup>ème</sup> cycle de VC des différentes électrodes modifiées : a) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, b) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, c) E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et d) E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h déposées sur des électrodes de platine dans 0,1M de NaOH. Les graphes insérés montrent la variation  $I_{p_a}$  en fonction de  $\sqrt{v}$  et les photos MEB des films

L'effet de la vitesse de balayage ( $v$ ) sur la réponse électrochimique a été analysé, montrant une bonne linéarité lorsque l'on trace  $I_{p_a}$  en fonction de la racine de la vitesse de balayage (Figure 73 insérée), ce qui suggère que le comportement électrochimique est régi par un phénomène diffusionnel au sein des feuillets d'HDL. En effet, le processus redox se produisant au sein des phases HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  est connu pour être un phénomène complexe impliquant la percolation de charge à travers les feuillets d'HDL par un mécanisme de transfert électronique associé à la diffusion d'ions, principalement les anions  $\text{OH}^-$ <sup>166, 171, 178</sup> et aussi des protons,<sup>53</sup> dans le but de conserver l'électro-neutralité de la structure d'HDL après oxydation. On peut supposer qu'à faible vitesse de balayage ( $v < 20$  mV/s), il est possible d'atteindre le domaine temporel dans lequel la diffusion des ions à l'intérieur du domaine interlamellaire est suffisante pour permettre l'oxydation électrochimique de tous les sites  $\text{Ni}^{2+}$  accessibles (conditions de couche mince).

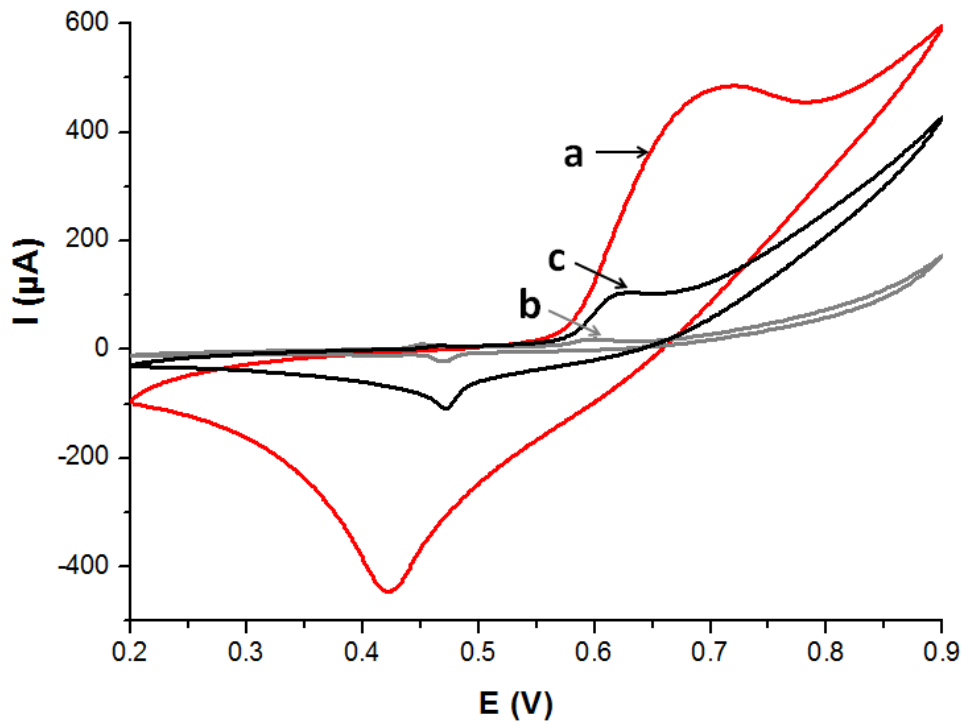


Figure 74: Superposition du 20<sup>ème</sup> cycle de VC des trois électrodes modifiées par les phases HDL : a) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, b) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et c) E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h enregistrés à  $v = 50$  mV/s dans 0,1M de NaOH

Pour une même quantité d'HDL déposée sur la surface de l'électrode, on remarque une nette différence d'intensité des pics selon la nature des phases étudiées (Figure 74). Cette différence d'intensité est à relier au nombre de sites de nickel impliqués dans le processus électrochimique. La réponse électrochimique est très intense pour E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-

24h par rapport à E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et surtout E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h qui présente la réponse la plus faible.

Les électrodes modifiées E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h ont deux types de pics A et B (Figure 73b et c) avec des formes différentes. Le pic A a une queue de diffusion montrant l'importance du transfert de masse dans le mécanisme d'oxydo-réduction, tandis que le pic B est plus pointu indiquant une dominance de contrôle de transfert de charge. Un quatrième échantillon NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h a été également étudié en voltammétrie cyclique et nous servira de référence (Figure 73d, voir paragraphe II.2 de ce chapitre).

## IV. Discussion des résultats expérimentaux

### IV.1. Analyse des voltammogrammes

Tous ces voltammogrammes peuvent être analysés de façon plus quantitative en extrayant certains paramètres électrochimiques comme les potentiels de pic ( $E_{p_a}$  et  $E_{p_c}$ ), le rapport  $I_{p_a}/I_{p_c}$ , le coefficient de diffusion apparent ( $D$ ), la charge d'oxydation ( $Q_{(v=5)}$ ,  $Q_{T(v \rightarrow 0)}$  et  $Q_{out(v \rightarrow \infty)}$ ) et le pourcentage d'électroactivité. Ces paramètres repris dans le Tableau 20 peuvent être interdépendants et seront utilisés pour des comparaisons relatives entre les échantillons. Toutes les valeurs sont des valeurs moyennes correspondantes à des expériences indépendantes réalisées avec deux électrodes différentes.

Tableau 20: Paramètres électrochimiques des électrodes modifiées  $[NiAl-CO_3^2-]/Pt$

Echantillon	Pic	$E_{p_a}^*$ (V)	$E_{p_c}^*$ (V)	$I_{p_a}/I_{p_c}$	$D$ ( $cm^2 s^{-1}$ )	$Q_{(v=5)}$ (C)	$Q_{T(v \rightarrow 0)}$ (C)	$Q_{out(v \rightarrow \infty)}$ (C)	Electroactivité (%)
E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h	A	0,72	0,42	1,1	$4 \times 10^{-10}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$	2,50
E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h	A	0,60	0,47	0,9	$1 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-6}$	0,03
	B	0,45	0,42	0,7	-	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	-
E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h	A	0,62	0,47	0,9	$7 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,13
	B	0,47	-	-	-	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	-
E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h	A	0,60	0,50	1,0	$4 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	0,01

\* V: Ag/AgCl

Les paramètres électrochimiques sont décrits pour l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, ensuite les valeurs sont obtenues de la même façon pour les autres électrodes et sont reprises dans le Tableau 20.

Le nombre de moles de Ni oxydés ( $n^*$ ) est estimé à partir de la charge d'oxydation calculée par intégration du pic d'oxydation à faible vitesse de balayage ( $Q_a$  à  $v = 5$  mV/s) selon l'équation suivante :

$$Q_a = n \cdot F \cdot n^* \quad (\text{éq.2})$$

Où  $n$  et  $F$  sont respectivement le nombre d'électron échangé lors de la réaction redox ( $1e^-$ ) et la constante de Faraday (96500 C).

La valeur de  $n^*$  calculée pour l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h est de  $8,2 \cdot 10^{-9}$  moles. D'après la composition chimique que nous avons donnée pour l'échantillon en poudre NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h (Chapitre II) et d'après la quantité totale d'HDL (40  $\mu\text{g}$ ) déposée à la surface  $A$  (0,196  $\text{cm}^2$ ) de l'électrode de Pt, le pourcentage d'électro-activité obtenu est d'environ 2,5% des cations de Ni présents dans le film. Par ailleurs, un coefficient de diffusion apparent  $D$  peut être calculé à partir de la pente d' $I_{p_a}$  en fonction de la  $v^{1/2}$  selon l'équation suivante<sup>179</sup>:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \Gamma^* v^{1/2} \quad (\text{éq.3})$$

En supposant que  $n = 1 e^-$  et  $\Gamma^* = n^*/V$  est la concentration des cations électro-actifs de Ni au sein du film d'HDL avec  $V = A \cdot l$  où  $l$  étant l'épaisseur du film et  $A$  est l'aire de la surface géométrique de l'électrode. La valeur correspondante de  $D$  est de  $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est légèrement inférieure à celles rapportées dans la littérature ( $D$  entre  $1 \cdot 10^{-9}$  et  $5 \cdot 10^{-9}$ ) par Roto et *al.* pour les films de NiAl-Cl dans une solution tampon de phosphate 0,1 M (pH = 10).<sup>180</sup>

Considérant les hypothèses faites à l'égard de la surface de l'électrode, de l'épaisseur des films d'HDL et de la concentration des espèces électro-actives, les valeurs obtenues ici pour  $D$  sont approximatives et peuvent être utilisées uniquement pour fournir des points de comparaisons entre les échantillons préparés dans les mêmes conditions. En outre, considérant que le processus électrochimique implique le transfert électronique et la diffusion des ions, les valeurs de  $D$  doivent être considérées comme des valeurs moyennes macroscopiques pour le transport total de charge à travers le film d'HDL et non comme un transfert de masse simple



comme c'est le cas dans les mesures de perméabilité de films minces à l'aide d'une sonde électro-active dissoute dans un électrolyte.<sup>181</sup>

Des informations complémentaires peuvent être obtenues en analysant l'effet de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) sur la charge  $Q_a$ . La charge totale ( $Q_T$ ), liée à l'ensemble des sites de Ni électroactifs dans le feuillet, est calculée à partir de l'extrapolation de  $Q$  à  $\nu \rightarrow 0$  en traçant  $Q^{-1}$  en fonction de  $\nu^{1/2}$ . La charge extérieure  $Q_{out}$ , qui est proportionnelle aux sites situés à la surface extérieure, est obtenue à partir de l'extrapolation de  $Q$  à  $\nu \rightarrow \infty$  en traçant  $Q$  en fonction de  $\nu^{-1/2}$ .<sup>182</sup> Sur la Figure 75 nous présentons les extrapolations de  $Q_a$  à  $\nu \rightarrow 0$  et à  $\nu \rightarrow \infty$  pour l'électrode modifiée E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h. Les valeurs calculées pour toutes les électrodes sont résumées dans le Tableau 20. Pour E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, les valeurs extrapolées sont respectivement  $2,8 \cdot 10^{-3}$  et  $5,0 \cdot 10^{-5}$  C pour  $Q_T$  et  $Q_{out}$ . Il faut noter que la valeur  $Q_T$  calculée est supérieure à celle mesurée à  $\nu = 5$  mV/s ( $Q_a = 7,9 \cdot 10^{-4}$  C), ce qui suggère que le transfert électrochimique dans le cas de E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h est limité par des contraintes diffusionnelles même à faible vitesse de balayage. Le système n'atteint jamais un comportement semblable à une couche mince, car de plus en plus d'atomes de Ni sont impliqués dans le processus électrochimique. En outre, un grand écart est observé entre les valeurs  $Q_T$  et  $Q_{out}$ , avec un rapport  $Q_T/Q_{out}$  d'environ 56, ce qui confirme les limitations du transfert de masse comme suggéré par la faible valeur de  $D$ .

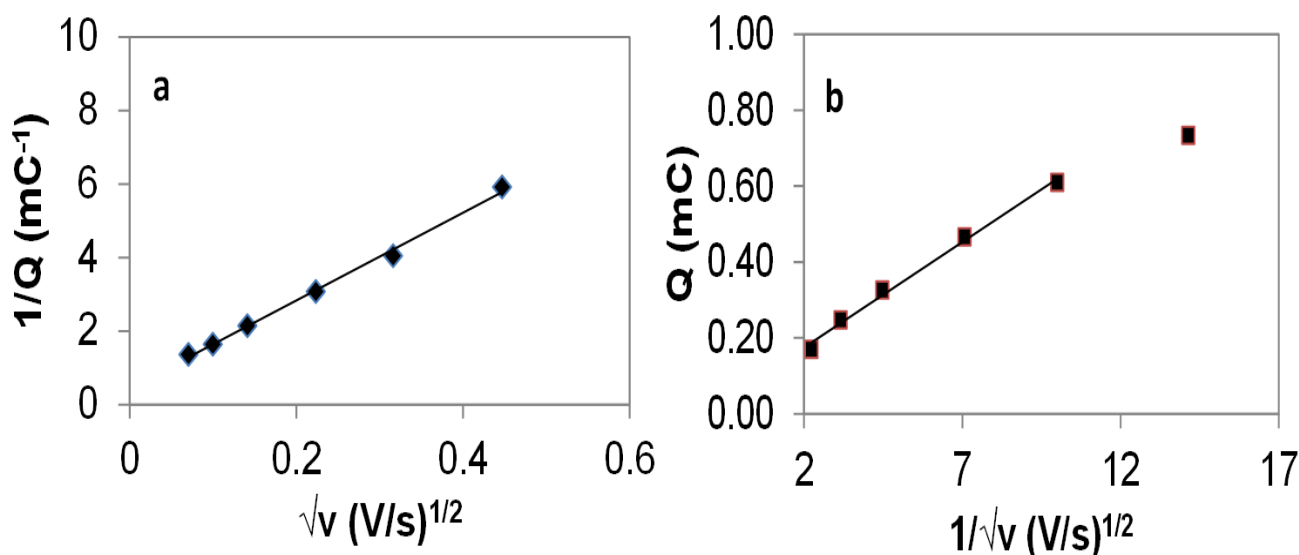


Figure 75: Exemple d'extrapolation de  $Q_a$ : (a) à  $\nu \rightarrow 0$  et (b) à  $\nu \rightarrow \infty$  pour E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h

Ces paramètres ont également été extraits pour les échantillons E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h (Tableau 20). Il est à noter que dans ces deux cas, les coefficients de diffusion apparents sont plus élevés, avec des valeurs croissantes qui

suivent la séquence: E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h > E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h > E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h. En outre, pour E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, les valeurs de  $Q_T$  et  $Q_{out}$  sont très semblables à la valeur  $Q_{v=5}$ , en tenant compte des erreurs de calcul, suggérant que toute l'épaisseur du film est impliquée dans le processus électrochimique. Le comportement électrochimique de l'échantillon E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h semble être intermédiaire entre celui de E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h (Tableau 20). La contribution relative du pic B vis-à-vis du pic A est plus petite que dans le cas de l'électrode E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et 0,13% des atomes de Ni contribue à l'électro-activité. Dans ce cas, le rapport  $Q_T/Q_{out}$  est de 3, avec une valeur D de  $7.10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### IV.2. Analyse structurale des phases oxydées

Afin de donner une idée plus précise de la modification possible des phases se produisant au cours du processus d'oxydation, les films ont été caractérisés par DRX avant et après oxydation après dix cycles de voltammétrie cyclique. Les diffractogrammes X de ces films sont présentés sur la Figure 76.

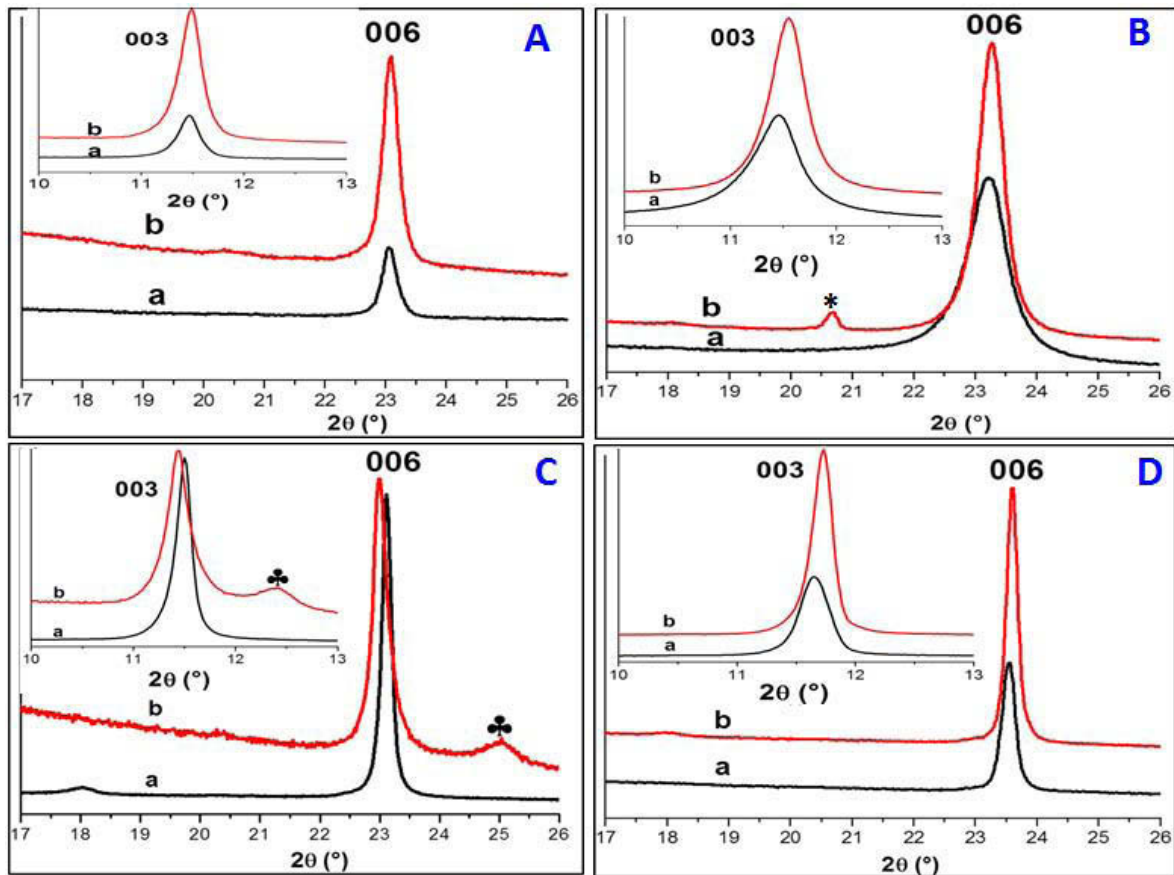


Figure 76: Diffractogramme des rayons X sur poudre (X'Pert Pro diffractometer  $\lambda_{CuK\alpha 1/\alpha 2} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) des films déposés (A) E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, (B) E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, (C) E-NiAl-

*Q40-0,04M-120°C-24h et (D) E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h : (a) films fraîchement préparés, (b) après 10 cycles de potentiel dans une solution aqueuse de 0,1M de NaOH. Les phases supplémentaires sont désignées par les symboles : (\*)  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> tel que rapporté par Wronskiet et ses collaborateurs;<sup>128</sup> (♣) les réflexions du premier et du second ordre de NiAl-OH ou  $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.*

Dans le cas de l'électrode E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, le diagramme X est similaire à celui du film avant oxydation. Il y a donc aucun changement structural lors de l'oxydation électrochimique des atomes de nickel. Dans les deux autres cas, nous avons observé des modifications.

Dans le cas de E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h, après oxydation, nous avons observé un pic supplémentaire. Il est attribué à une phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Nous avons aussi remarqué une diminution de largeur à mi-hauteur des raies 00l et un décalage vers les hauts thêtas qui est probablement lié au départ des ions sulfate interstratifiés remplacés par les ions carbonate dans l'espace interlamellaire des feuillets.

Enfin, dans le cas du film E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h après oxydation, nous avons noté la présence de deux raies supplémentaires liées à une phase métastable qui peut être attribuée à une phase NiAl-OH<sup>-</sup> ou une conversion  $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

### **IV.3. Corrélation entre structure/microstructure et performance électrochimique**

En se basant sur les résultats décrits ci-dessus, nous avons essayé d'établir une corrélation entre la structure/microstructure et les performances électrochimiques des phases HDL [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. Afin de discriminer l'effet de la taille des particules et des défauts d'empilement, nous avons comparés les résultats obtenus avec ceux de l'échantillon de référence NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h préparé par la méthode urée. Pour cette raison, le quatrième type d'électrode modifiée est dénommé E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h.

Comme déterminé par DRX sur poudre, cet échantillon présente une quantité négligeable de défauts d'empilement, une grande taille de domaine de cohérence ( $L_{110}/L_{00l}$ : 98,0/55,5 nm). Il est à noter que la morphologie des plaquettes est très proche de celui de l'échantillon E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h avec des tailles de particules mesurées en MET, analogues. Il faut cependant rappeler que le rapport Ni/Al est de 1,94 pour NiAl-Urée-0,5M-

190°C-48h et de 2,97 pour NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h. Le voltammogramme correspondant à cet échantillon ne présente qu'un seul pic réversible (A et A') d'intensité très faible (Figure 76d). Comme indiqué dans le Tableau 20, seulement 0.01 % des cations Ni contribue à la réponse électrochimique.

La comparaison entre E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h (matrice 3R<sub>1</sub> pure) et E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h (contenant ~ 50% du motif d'empilement 2H<sub>1</sub> dans une matrice 3R<sub>1</sub>) peut être quantifiée par le rapport  $Q_{v=5} \text{ E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h} / Q_{v=5} \text{ E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h} = 415$ . Cette différence d'électro-activité très importante peut être due à un effet combiné du rapport Ni/Al plus important et de la présence des défauts d'empilement dans l'échantillon E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h.

D'autre part, la comparaison entre l'échantillon E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h et E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h, ayant des domaines de cohérence très semblables (moins de 15% de différence) et quasiment aucun défaut structural mais par contre des rapports Ni/Al différents (respectivement 2, 91 and 1, 94), montre que l'enrichissement en Ni dans la phase HDL provoque une assez faible augmentation du signal électrochimique, avec un rapport  $Q_{v=5} \text{ E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h} / Q_{v=5} \text{ E-NiAl-Urée-0,5M-190°C-48h} \sim 21$ . Nous pouvons donc en conclure que la présence du polytype hexagonal 2H<sub>1</sub> dans E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h entraîne une augmentation significative de l'intensité du courant du pic d'oxydation A par rapport aux autres échantillons étudiés qui ne présentent pas ces défauts d'empilement.

Comme il a été montré par Kamath et *al.*,<sup>110</sup> les défauts d'empilement dans les matériaux lamellaires sont des défauts très particuliers pour les atomes impliqués dans les feuillettes. Les derniers ont la même symétrie et le même nombre de coordination que ceux présents dans les domaines ordonnés du cristal. Par conséquent, les défauts d'empilement contribuent à la stabilité thermodynamique en augmentant l'entropie du cristal tandis que la composante enthalpie reste inchangée.

Cette hypothèse générale est confirmée ici par la différence entre les électrodes E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h. En effet, le fait que les dimensions des domaines cohérents dans les échantillons NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h soient comparables, suggère des énergies libres similaires, c'est-à-dire des enthalpies similaires des cristaux. E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h ne montre aucun signe de dégradation au cours de l'oxydation dans du NaOH 0,1 M, tandis que E-NiAl-Q40-

0,04M-120°C-24h se décompose. Cela indique clairement une plus grande stabilité thermodynamique pour NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h renforcée par la présence des défauts d'empilement.

Enfin, les valeurs de la charge extérieure  $Q_{out} v \rightarrow \infty$  (proportionnelle à la surface extérieure active) peuvent être utilisées pour étudier l'effet de la morphologie, c'est-à-dire la façon dont les plaquettes d'HDL s'agrègent. Cet effet a été estimé à partir de la comparaison des électrodes E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h en utilisant les valeurs normalisées du rapport  $Q_{out}/Q_T$ . Avec NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h, les particules sont détachées les unes des autres tandis qu'avec NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h, elles se regroupent pour former des agrégats en pelotes. Bien que cet état d'agrégation soit perturbé lors de la préparation du film d'HDL pour E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h, nous pouvons supposer qu'il est partiellement maintenu. En conséquence, nous pouvons relier le rapport plus élevé obtenu pour E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h ( $3 \cdot 10^{-1}$ ) par rapport à E-NiAl-Q2-0,2M-120°C-24h ( $2 \cdot 10^{-2}$ ) à une amélioration du transport des ions à travers le film d'HDL grâce à l'architecture ouverte tridimensionnelle des agrégats de NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents comportements électrochimiques des électrodes modifiées par des couches minces de phase HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  préparées par la méthode de « synthèse hydrothermale en présence de glycine ».

Nous avons pu mettre en évidence au cours de la formation des électrodes modifiées que les nanostructures 3D étant partiellement détruites.

Parallèlement, l'étude des propriétés électrochimiques a clairement montré des comportements très différents pour les quatre échantillons étudiés.

Il apparaît que ces phases qui présentent différentes morphologies et degré de cristallinité révèlent des comportements complexes dues à des effets de compétition entre la taille du domaine cohérent, la taille des particules, l'état d'agrégation de particules d'HDL, la concentration du Ni dans la matrice HDL et la présence de défauts structuraux.

Le comportement électrochimique de toutes ces phases est régi par un phénomène diffusionnel. Par contre, la morphologie de l'échantillon ne semble pas rentrer en jeu dans le processus redox.

Les observations en DRX des films avant et après oxydation (Figure 76) montrent que les deux échantillons E-NiAl-Q8-0,2M-120°C-24h et E-NiAl-Q40-0,04M-120°C-24h sont instables avec à l'apparition des phases intermédiaires après oxydation. Le pic B qui apparaît en voltammétrie cyclique peut être lié à ces phases métastables observées en DRX.



# **Conclusion générale**

---





Notre objectif, dans ce travail, a été l'étude approfondie de phases HDL [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. En particulier, nous nous sommes intéressés à un procédé d'élaboration en conditions hydrothermales en présence d'acides aminés permettant de contrôler la morphologie de ces phases. Ensuite, une attention particulière a été portée à la caractérisation structurale et microstructurale de certaines des phases obtenues ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés électrochimiques, ceci afin de mieux appréhender la relation existante entre la structure/microstructure et les comportements électrochimiques de ces phases.

Des nanostructures tridimensionnelles de [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] présentant des morphologies très différentes (disque, « pivoine », « pelote de laine »...) ont pu être élaborées en faisant varier les paramètres de synthèse. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence le rôle primordial que jouaient des paramètres tels que la concentration en réactifs, la nature de l'acide aminé ou encore la température. Dans la plupart des cas, des phases [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] pures sont obtenues. L'analyse des diffractogrammes X sur poudre correspondants a néanmoins mis en évidence d'importantes différences en termes de microstructure pour ces phases.

Les phases étudiées présentent des effets de distributions de taille de domaine de cohérence et de distorsion du réseau cristallin à l'origine d'élargissements importants des raies de diffraction. La fonction de profil Thompson Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z), implémentée dans le programme d'affinement structural sur poudre FULLPROF, prend en compte ces effets et a ainsi permis l'étude de la microstructure. La forme des domaines de cohérence, construits à partir des paramètres affinés de la fonction TCH-Z, rappelle la forme plaquettaire des cristaux avec notamment des épaisseurs tout à fait comparables à celles déterminées par analyse par microscopie électronique à transmission (MET). La taille des particules est donc probablement la seule à l'origine de l'élargissement des pics de diffraction X observé selon la direction de *00l* qui correspond à la direction d'empilement des feuillets. En revanche, les dimensions dans le plan sont largement inférieures à celles mesurées par MET indiquant une croissance latérale par coalescence non-cohérente des domaines adjacents. Des taux de micro-contraintes en général plus élevés selon la direction d'empilement des feuillets ont aussi été constatés et en partie attribués à un phénomène d'interstratification (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Ce phénomène d'interstratification, également l'intercroissance des deux polytypes 2H<sub>1</sub> et 3R<sub>1</sub> ont été confirmés par des simulations faites à l'aide du logiciel DIFFaX.

Enfin, l'étude des propriétés électrochimiques de ces phases HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$  a permis de montrer que la présence du motif d'empilement  $2\text{H}_1$  dans la matrice HDL  $3\text{R}_1$  induit une nette augmentation du signal électrochimique et une meilleure stabilité du film au cours du processus électrochimique. Un tel comportement tend à indiquer que, pour ce système, l'intercroissance des polytypes  $2\text{H}_1$  et  $3\text{R}_1$  est un paramètre déterminant à l'origine de propriétés électrochimiques améliorées. Nous avons ainsi pu établir pour cette série de phases HDL, une corrélation entre structure/microstructure et propriétés électrochimiques (Figure 77).

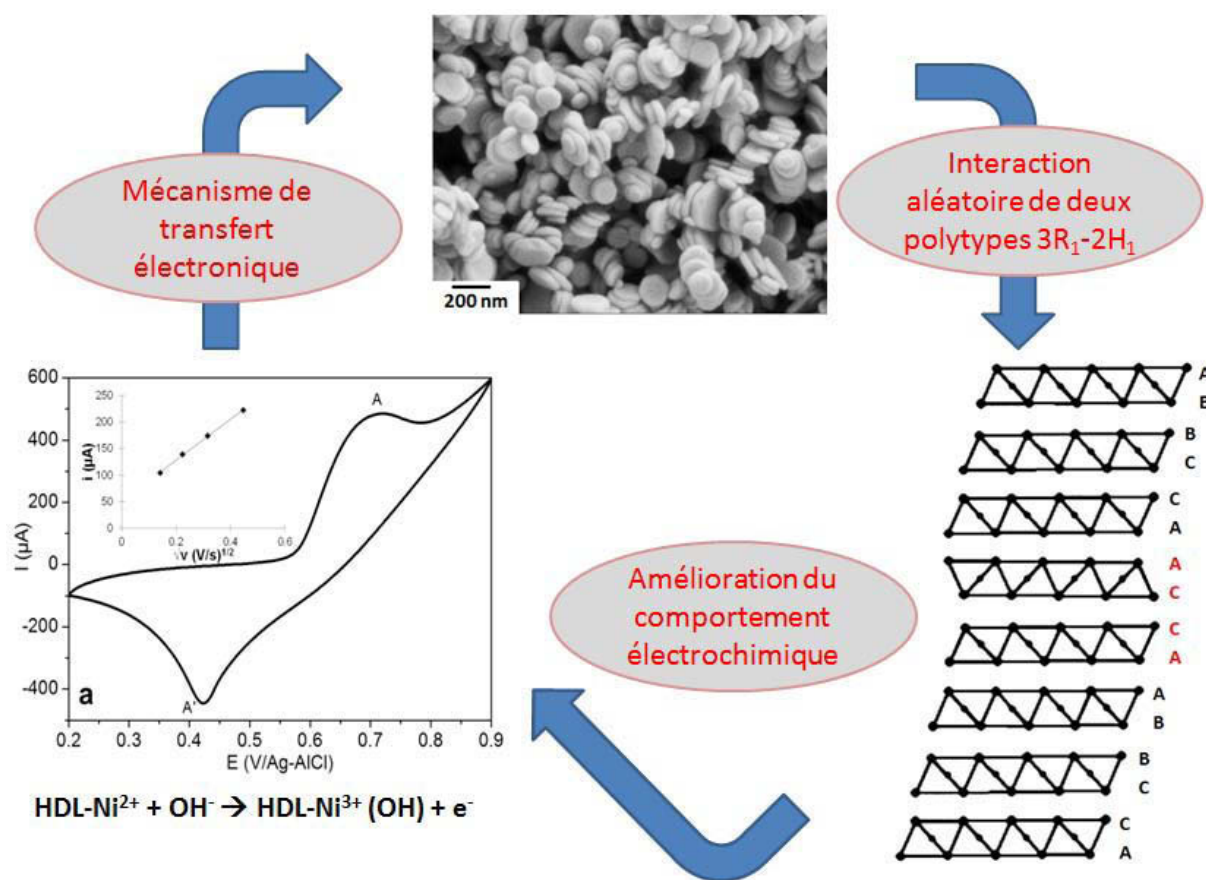


Figure 77 : Schéma représentatif de la corrélation entre la structure/microstructure et le comportement électrochimique des phases HDL  $[\text{NiAl-CO}_3^{2-}]$ .

# **Annexe A : Diffraction des rayons X sur poudre**

---



# I. Intensité des raies d'un diffractogramme de poudre

L'expression de l'intensité " $I_k$ " d'une raie d'un diffractogramme de poudre est la suivante :

$$I_k = K_0 \cdot L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot Ts_k \cdot m_k \cdot Pr_k \cdot |F_k|^2$$

Où  $K_0$  est un facteur d'échelle commun à toutes les raies du diffractogramme, qui englobe les différents termes constants lors de l'enregistrement (caractéristiques du montage expérimental et caractéristiques physiques du composé étudié).

En géométrie Bragg-Brentano l'expression précédente devient :

$$I_k = \left( \frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left( \frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \cdot \frac{1}{\mu} = K_e \cdot K_k \cdot \frac{1}{\mu}$$

$\mathbf{k} \equiv (hkl)$ , indices de Miller de la  $\mathbf{k}^{\text{ème}}$  réflexion de Bragg

$\mathbf{C}$  : constante qui fait intervenir l'intensité diffusée par un électron isolé et l'intensité  $I_0$  du rayonnement incident

$\alpha$  : fraction (supposée constante) de l'élément de volume de poudre  $\Delta V$  pour laquelle les plans  $(hkl)$  sont en position de réflexion.

$\lambda$ : longueur d'onde utilisée

$\mathbf{I}_k$ : intensité de la réflexion  $(hkl)$

$\sigma$  : section du faisceau de RX.

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire du composé

$(LP)_k$  : facteur de Lorentz(L)-Polarisation(P)

$|F_k|$ : module du facteur de structure (qui comprend le terme de déplacement atomique).

$V_M$  : volume de la maille du réseau direct

$\mathbf{K}_e$  fait intervenir les caractéristiques du montage expérimental utilisé :

$$K_e = \frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2}$$

$\mathbf{K}_k$  caractérise la raie « k » du composé étudié :

$$K_k = \frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2}$$

$|F_k|$ : module du facteur de structure

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \cdot e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$N_j$  : nombre d'atomes de "type j" dans le réseau de translations

$f_j$  : facteur de diffusion  $f_j = [(f_0 + \Delta f')^2 + \Delta f''^2]^{1/2}$  de l'atome j

$B_j$ : coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j

$x_j, y_j, z_j$ : coordonnées réduites de l'atome j

Par l'intermédiaire des facteurs de structure, c'est la structure cristalline qui intervient essentiellement pour la valeur de l'intensité diffractée (la surface du pic).

## II. Forme des raies – Fonctions analytiques de profils

La forme des raies résulte du produit de convolution de trois fonctions :

- (1) une fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident.
- (2) une fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)
- (3) une fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement la tailles des grains et les microcontraintes.

Dans le cas de la diffraction des RX, la bonne résolution des diffractomètres utilisés fait que l'influence du facteur (2) est très souvent minoritaire par rapport à celle du facteur (3). Il est par ailleurs important de noter que le facteur (2) induit une forme plutôt "gaussienne" alors que le facteur (3) accentue le "caractère lorentzien" du pic.

La largeur des pics de diffraction est généralement quantifiée :

- soit par la largeur à mi-hauteur  $H_k$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum)

- soit par la largeur intégrale  $\beta_k$  définie comme la largeur du rectangle de même hauteur

$y_{max}$  et de même surface  $S$  que le pic :  $\beta_k = S/y_{max}$

$H_k$  est une fonction de  $2\theta$  et des indices de Miller (formes des cristallites, microcontraintes...).

Une expression analytique empirique couramment utilisée pour traduire un élargissement global isotrope est fournie par la loi de Caglioti.<sup>183</sup>

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

**U, V, W** : paramètres ajustables

## II.1. Fonction analytique de profils – fonction de forme $\phi$

La fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des RX est la fonction pseudo-Voigt élémentaire **PV** (fonction n°5 du programme FullProff) qui est une combinaison linéaire simple de la fonction gaussienne (**G**) et de la fonction lorentzienne (**L**) avec un "facteur de mélange  $\eta$ " :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G$$

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une fonction pseudo-Voigt plus élaborée, la fonction de Thompson-Cox- Hastings-modifiée (**TCH-Z**) (fonction n°7 de FullProff)<sup>119</sup> permet, via une évaluation des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne, un accès plus pertinent à des caractérisations de grandeurs physiques telles que les tailles de cristallites ou les microcontraintes. Le facteur de mélange  $\eta$  est calculé à partir de relations empiriques basées sur des ajustements des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne.

Les expressions mises en jeu sont les suivantes :

$$TCH - Z = \eta L + (1 - \eta)G \quad (1)$$

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \text{ où } q = H_1/H \quad (2)$$

$$H^5 = H_g^5 + 2,69269.H_g^4.H_1 + 2,42843.H_g^3.H_1^2 + 4,47163.H_g^2.H_1^3 + 0,07842.H_g.H_1^4 + H_1^5 \quad (3)$$

$$H_g^2 = U.tan^2\theta + V.tan\theta + W + Z/cos^2\theta \quad (4)$$

$$H_1 = X.tan\theta + Y/cos\theta \quad (5)$$

**H<sub>g</sub>** : Composante **gaussienne** de la largeur à mi-hauteur **H** de la raie.

**H<sub>1</sub>** : Composante **lorentzienne** de la largeur à mi-hauteur **H** de la raie.



Les ajustements de  $H_g$  et de  $H_1$  (relations (4) et (5)) permettent le calcul de  $H$  (relation (3)) et donc l'évaluation de  $\eta$  (relation (2)).

Les paramètres de forme des raies décrivent la fonction du profil de diffraction  $\phi_k(2\theta)$ , c'est à dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ .

Un diffractogramme de poudre peut donc être ramené à une représentation du type :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[ S_0 \sum_k L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot Ts_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) \cdot As_k \right]$$

$y_c(2\theta)$  : amplitude (nombre de coups) pour une valeur de  $2\theta$  donnée

$y_f$ : valeur du fond continu en  $2\theta$

$S_0$  : facteur d'échelle

$\Sigma_k$ : somme sur toutes les réflexions (hkl) au "voisinage" de la valeur  $2\theta$  considérée.

$L_k \cdot P_k$ : facteur de Lorentz-polarisation pour  $2\theta_k$

$T_k$  : facteur de transmission pour la "raie k"

$Ts_k$  : facteur de microabsorption de rugosité de surface pour la "raie k"

$m_k$ : facteur de multiplicité de la "raie k"

$|F_k|$ : module du facteur de structure de la "raie k"

$|Pr_k|$  : coefficient d'orientation préférentielle pour la "raie k"

$H_k$ : largeur à mi-hauteur de la "raie k"

$\phi$ : valeur en  $2\theta$  de la fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" (G, L, PV ou TCH-Z)

$|As_k|$  : coefficient d'asymétrie de la "raie k"

### III. Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé

#### III.1. L'algorithme de H.M. RIETVELD<sup>184</sup> – ajustements avec les paramètres atomiques.

Les valeurs observées " $y_{obs}$ " sont comparées aux valeurs " $y_c$ " calculées.

Les variables affinées lors de l'ajustement sont celles qui déterminent les "positions des raies", les "formes des raies" et les "intensités des raies" via les paramètres structuraux atomiques (coordonnées réduites et paramètres de déplacements).

L'intensité calculée de la raie "k" est obtenue par la relation :

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^k$$

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k$$

Avec  $y_{i,c}^k = S_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot m_k \cdot |F_H|^2 \cdot \phi \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)$

L'information expérimentale obtenue par le diffractogramme est :

$$y_{i,obs} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,obs}^k$$

Si on a accès au  $y_{i,obs}$  global, on ne connaît pas les contributions partielles expérimentales  $y_{i,obs}^k$  des diverses raies "k" au point considéré :

L'algorithme de H.M. RIETVELD consiste à définir une partition de la valeur globale observée en fonction des valeurs calculées pour les différentes raies "k" qui y contribuent :

$$"y_{i,obs}^k" = (y_{i,obs} - y_{i,f}) \left( \frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k} \right)$$

On peut alors obtenir une estimation de l'intensité observée pour la raie "k" par la relation:

$$"I_{obs}^k" = \sum_i "y_{i,obs}^k"$$

**i** : numéro du pas de mesure (i varie de 1 à n = nombre total d'observations)

**k** : numéro de la "réflexion (hkl)" considérée

$y_{i,f}$ : nombre de coups de fond calculé au pas "i"

$y_{i,obs}$ : nombre de coups observé au pas "i"

" $y_{i,obs}^k$ ": nombre de coups observé attribué à la raie "k" au pas "i"

$y_{i,c}^k$ : nombre de coups calculé pour la raie "k" au pas "i"

$y_{i,c}$ : nombre de coups total calculé au pas "i"

$I_c^k$ : intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique k)

" $I_{obs}^k$ ": intensité "observée" estimée de la raie k

### III.2. Ajustement par moindres carrés

La méthode dite d'"affinement par moindres carrés" consiste à obtenir des évaluations des variables ajustées (ou "affinées") par la minimisation d'une fonction de coût qui représente la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Dans le cas de l'ajustement de diffractogrammes, la fonction de coût minimisée est :

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2$$

Avec  $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$

$n$  : nombre d'observations

$i$  : numéro du pas de mesure (il lui correspond la valeur  $(2\theta)_i$  ;  $i$  varie de 1 à  $n$ )

$y_{i,obs}$ : nombre de coups observé au pas "i"

$y_{i,c}$ : nombre de coups total calculé au pas "i"

$\sigma_i$ : écart type sur  $y_i$

La qualité de la bonne "superposition" des diffractogrammes observé et calculé est estimée à l'aide de plusieurs "facteurs de désaccord" :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i y_{i,obs}} \quad ; \quad R_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|} \quad ; \quad cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i \omega_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_I(\text{ou } R_{Bragg}) = \frac{\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,calc.}|}{\sum_k I_{k,obs}} \quad ; \quad R_F = \frac{\sum_k |F_{k,obs} - F_{k,c}|}{\sum_k F_{k,obs}}$$

$y_{i,f}$ : nombre de coups de fond calculé au pas "i"

$k$  : numéro de la "réflexion" considérée

$I_{k,c}$ : intensité calculée de la raie  $k$  (surface du pic théorique  $k$ )

" $I_{k,obs}$ ": intensité "observée" estimée de la raie  $k$

$F_{k,c}$ : module du facteur de structure calculé de la raie  $k$

" $F_{k,obs}$ ": module du facteur de structure "observé" estimé de la raie  $k$

$$\chi^2 = \frac{S}{N - P + C} \quad ; \quad R_{expected}(\text{ou } R_e) = \left( \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right)^{1/2} = \frac{R_{\omega p}}{\sqrt{\chi^2}}$$

$S$  : fonction de coût

$N$  : nombre de points de relevé

$P$  : nombre de paramètres affinés

$C$  : nombre de contraintes

### III.3. L'algorithme de A. LE BAIL<sup>185</sup> – ajustement sans les paramètres atomiques

Plus récemment A. LE BAIL a proposé une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structure. Les variables affinées sont les variables de "positions des raies" et de "forme des raies". La formule mise en jeu est du type:

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k$$
$$y_{i,c}^k = I_{hkl} \cdot \phi \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)$$

Au départ il faut créer un fichier (par exemple, "fichier HKL" de FULLPROF) contenant toutes les valeurs possibles des couples  $(2\theta_k, I_{hkl})$  pour le diffractogramme étudié. Les valeurs de  $2\theta_k$  sont générées à partir du groupe d'espace et des valeurs approchées des paramètres de maille. Pour les intensités  $I_{hkl}$  on démarre avec des intensités toutes égales au départ.

L'algorithme de H.M. RIETVELD est alors appliqué. On peut ainsi obtenir une estimation de l'intensité observée pour la raie " $k$ " par la relation:

$$"I_{obs}^k" = \sum_i "y_{i,obs}^k"$$

Le processus est répété : les " $I_{obs}^k$ " ainsi obtenues constituent les  $I_{hkl}$  du  $y_{i,c}^k$  du cycle suivant.

L'intensité calculée  $I_c^k$  de la raie "k" est alors obtenue par la relation:

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^k = \sum_i I_{hkl} \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right) = \sum_i "I_{obs}^k" \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

## IV. Analyse microstructurales – tailles des cristallites et microcontraintes

### IV.1. Elargissement des raies de diffraction : analyse des diverses contributions

#### IV.1.1. La fonction d'appareillage

L'élargissement dû à l'appareillage fait essentiellement intervenir la géométrie et l'optique du diffractomètre ainsi que la distribution de longueur d'onde de la source. Il est donc spécifique des conditions expérimentales utilisées.

La fonction instrumentale de l'appareillage concerné peut être appréhendée à partir de l'enregistrement du diffractogramme d'un composé standard supposé très bien cristalliser pour lequel les autres sources d'élargissement sont négligées.

L'ajustement du triplet ( $U_{ins}, V_{ins}, W_{ins}$ ) de la loi de Caglioti qui caractérise l'élargissement des raies sur le diffractogramme du standard utilisé permet d'évaluer cette contribution instrumentale.

Il est ensuite possible de distinguer les diverses contributions gaussiennes et lorentziennes, en utilisant la fonction de Thompson-Cox- Hastings-modifiée (TCH-Z), à partir de l'inversion des relations établies précédemment pour cette fonction :

$$H_1/H = 0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3$$

$$H_g/H = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{1/2}$$

L'utilisation de ces deux relations conduit aux couples  $(H_{ins,g}, H_{ins,l})$  des composantes respectives gaussienne et lorentzienne de chacune des raies précédentes conduit alors aux couples  $(H_{ins,g}, H_{ins,l})$  des composantes respectives gaussienne et lorentzienne de chacune des raies [fichier \*.IRF (Instrumental Resolution Function)<sup>186</sup> utilisé par FULLPROF).

#### IV.1.2. Contribution de la taille moyenne $\langle L \rangle$ des domaines cohérents

La limitation de la tripériodicité (réseau limité dans un petit cristal) introduit un relâchement des conditions de diffraction et provoque un élargissement des raies observées.

Il est important de remarquer que dans la poudre issue d'une préparation il n'y a pas "une taille de cristallites" mais une distribution de tailles. D'autre part, il y a deux définitions courantes de la taille moyenne  $\langle L \rangle$  des colonnes de longueurs "t" parallèles au vecteur de diffusion  $\mathbf{R}$  suivant lesquelles on peut décomposer tout le volume du domaine cohérent (figure 1) :

- la taille moyenne apparente  $\langle L \rangle_V$  pondérée en volume.
- la taille moyenne apparente  $\langle L \rangle_S$  pondérée en surface.

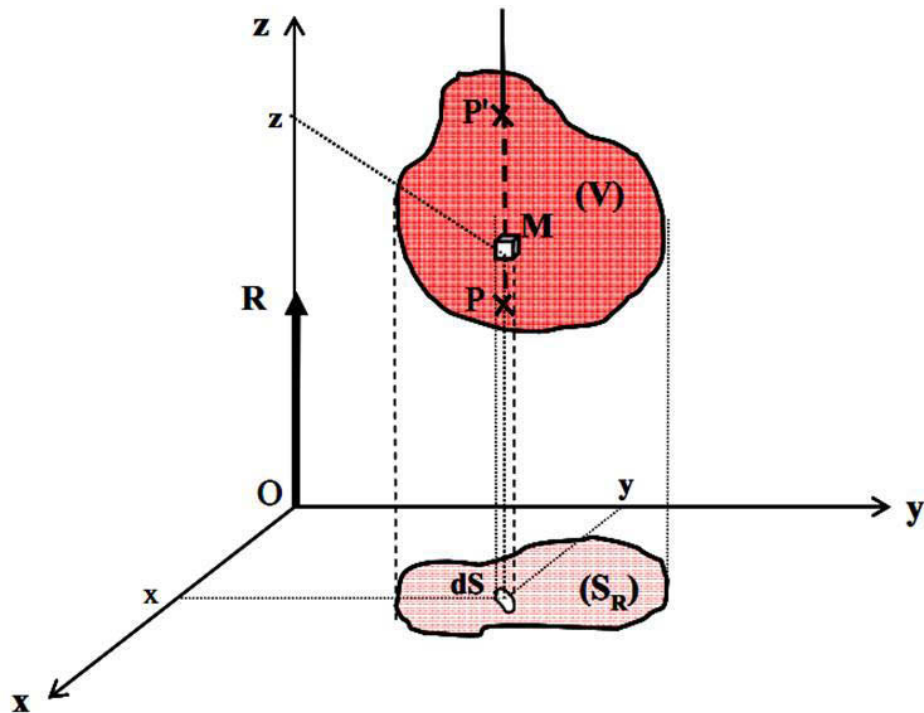


Figure 1 : décomposition du volume du domaine cohérent

$\mathbf{PP}' = \mathbf{t}$  : épaisseur de la cristallite dans la direction passant par  $\mathbf{M}$  parallèlement au vecteur de diffusion  $\vec{\mathbf{R}}$ .

$S_R$ : surface projetée de la cristallite sur le plan perpendiculaire au vecteur diffusion  $\vec{R}$ .

$$\langle L \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_{(V)} t. dV$$

$$\langle L \rangle_S = \frac{1}{S_R} \iint_{(S_R)} t. dS$$

Dans le cas de cristallites en forme de sphères de rayons  $R$ , on démontre en utilisant par exemple les coordonnées cylindriques pour  $\langle L \rangle_V$  et les coordonnées polaires pour  $\langle L \rangle_S$  que:

$$\langle L \rangle_V = 3R/2 \text{ et } \langle L \rangle_S = 4R/3$$

#### IV.1.3. Fonction d'interférence, domaines de diffraction, représentation dans l'espace réciproque

Si les nombres de mailles  $N_1, N_2, N_3$  suivant les 3 axes  $a, b$  et  $c$  des cristallites ont des valeurs faibles, l'intensité diffractée est modulée par la fonction d'interférence "G" telle que :

$$I_{hkl} = K|F_{hkl}|^2 \frac{G^2}{N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2} = K|F_{hkl}|^2 \frac{G_1^2 \cdot G_2^2 \cdot G_3^2}{N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2} = K|F_{hkl}|^2 P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$$

$G_1, G_2$  et  $G_3$  sont les fonctions d'interférence relatives aux axes  $a, b$  et  $c$  :

$$G_1^2 = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot \vec{a}}$$

( $G_2^2$  et  $G_3^2$  sont obtenues par permutation circulaire)

$$P_1 = \frac{G_1^2}{N_1^2} = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{N_1^2 \cdot \sin^2 \pi \vec{R} \cdot \vec{a}}$$

Avec  $\vec{R} = h\vec{a}^*$  et  $|\vec{R}| = R_{(h00)} = \frac{1}{d_{(h00)}} = \frac{h}{d_{(100)}} = \frac{h}{d_1}$

Deux largeurs du domaine de diffraction sont définies : la largeur au pied de pic et la largeur à mi-hauteur (Figure 78). Ces largeurs sont inversement proportionnelles à la taille  $L_1 = N_1 d_1$  du domaine cohérent dans la direction de  $\vec{R}$  (ici  $\vec{a}^*$ ).

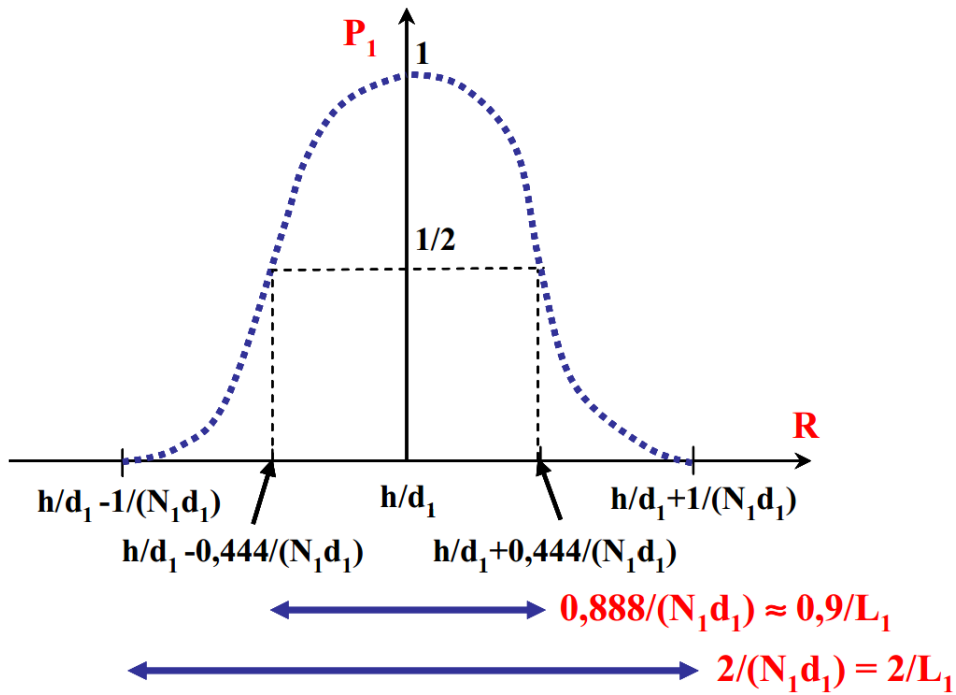


Figure 78: Largeurs du domaine de diffraction

Pour tenir compte de la fonction d'interférence, au lieu de considérer le nœud du réseau réciproque comme un point, on lui attribue un petit volume de l'espace réciproque. Ce petit volume est le domaine réciproque de diffraction. On utilise souvent la définition de la dimension du domaine réciproque de diffraction à partir de la largeur à mi-hauteur ( $0,9/L$ ) de la fonction d'interférence.

La taille  $D$  du domaine de diffraction à mi-hauteur dans le réseau réciproque est indépendante du nœud considéré. En particulier elle ne varie pas avec le module de  $\vec{R}$ .

Ainsi, le domaine de diffraction d'une cristallite en forme de plaquette ( $c < a$  et  $b$ ) (Figure 79) est:



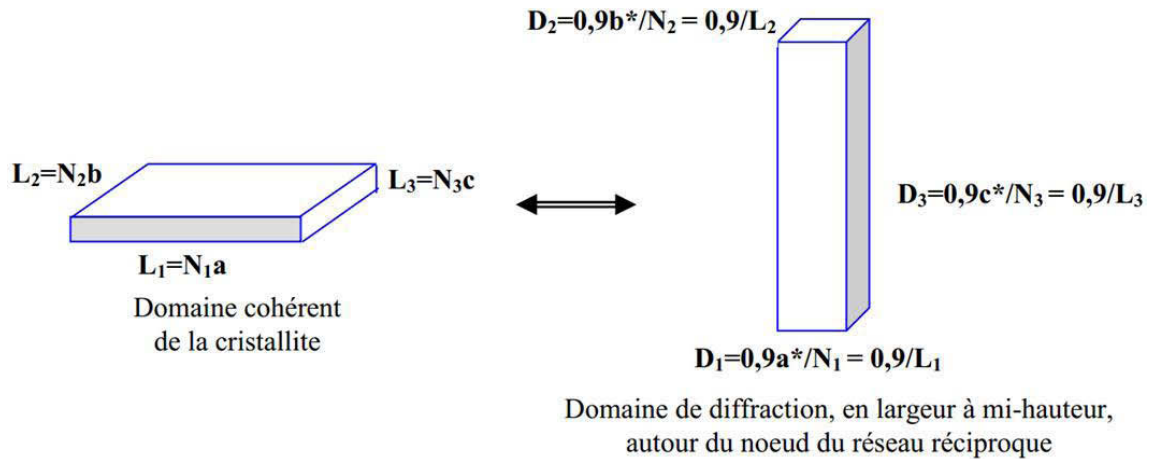


Figure 79: domaine de diffraction d'une cristallite en forme de plaquette

#### IV.1.4. Formule de Scherrer <sup>187</sup>

La construction d'Ewald, associée à la définition précédente du "domaine de diffraction", permet de comprendre la relation entre la taille  $L$  des cristallites et l'élargissement  $\Delta(2\theta)$  des raies : le nœud réciproque n'étant plus un point mais un domaine de diffraction qu'on peut caractériser par une largeur  $D$  à mi-hauteur, la "traversée de la sphère d'Ewald" par ce domaine ne correspond plus à une valeur précise de  $2\theta$ , mais à une dispersion  $\Delta(2\theta)$  à mi-hauteur autour de  $2\theta$ .

$$\Delta(2\theta)(rad) = \frac{0,9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

La relation avec " $L$ " montre que dans le cas de cristallites "quasi-sphériques" on a un élargissement isotrope (pour un  $\theta$  donné, indépendant de  $(hkl)$ ), mais que dans les autres cas (plaquette, aiguille) cet élargissement est anisotrope (dépendant de  $(hkl)$ ). Ainsi, dans le cas de plaquettes perpendiculaires à l'axe  $c$  les raies  $(00l)$  seront larges, les raies  $(hk0)$  seront fines et les raies d'indices mixtes auront des largeurs intermédiaire. Dans le cas d'aiguilles allongées suivant  $b$  les raies  $(h0l)$  seront larges, les raies  $(0k0)$  seront fines et les raies d'indices mixtes auront des largeurs intermédiaires.

#### IV.1.5. Contribution des microcontraintes

Les microdéformations sont des variations locales des distances réticulaires  $d$ , entre  $d$ - $\Delta d$  et  $d+\Delta d$ , produites par des distorsions cristallines non uniformes. Ces distorsions peuvent

être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solutions solides).

On peut quantifier cette distorsion par le paramètre constant :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \text{ or } R = \frac{1}{d}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta R}{R} = \text{cste} \text{ et } \Delta R = \varepsilon \cdot R$$

Par conséquent, dans le cas de présence de microcontraintes, la taille du "domaine de diffraction" dans l'espace réciproque ( $2\Delta R$  entre  $R-\Delta R$  et  $R+\Delta R$ ) n'est plus constante mais croît avec la distance à l'origine ( $R$ ).

La relation entre l'élargissement  $\Delta(2\theta)$  des raies et le coefficient de distorsion  $\varepsilon$  peut être obtenue avec la différentielle logarithmique de la loi de Bragg ( $2 \cdot d \cdot \sin\theta = \lambda = \text{cste}$ ):

$$\frac{\delta d}{d} + \frac{\delta(\sin\theta)}{\sin\theta} = 0$$

Or  $|\delta d| = 2 \cdot \Delta d$  pour le domaine de variation :

$$\pm \Delta d \Rightarrow \frac{2 \cdot \Delta d}{d} = \cot(\theta) \cdot \Delta\theta$$

$$\Delta\theta = 2 \cdot \tan(\theta) \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot \tan(\theta) \cdot \varepsilon$$

L'élargissement total de déformation est donc :

$$\Delta(2\theta)(rad) = 2\Delta\theta = \beta_d = 4 \cdot \tan(\theta) \cdot \varepsilon$$

Il est important de noter qu'il y a aussi une distribution des déformations  $\Delta d/d$  au sein des domaines cohérents, et la variable " $\varepsilon$ " est donc une valeur moyenne  $\langle \varepsilon \rangle$ . D'autre part,  $\varepsilon$  peut aussi être anisotrope et à l'"anisotropie de taille" s'ajoute alors l'"anisotropie de déformation".

## IV.2. Extraction des diverses contributions

La séparation des différentes contributions peut être effectuée par de nombreuses techniques d'analyse des élargissements de raies. Les techniques actuellement les plus utilisées sont :

- celles qui font appel à la décomposition du pic en série de Fourier. Les différentes informations sont alors contenues dans les coefficients de la série de Fourier et on peut ainsi accéder à :  $\langle L \rangle_S$  et  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$
- celles qui utilisent une fonction analytique pour simuler la raie de diffraction. Dans ce cas l'analyse peut être effectuée sur une ou quelques raies sélectionnées (par exemple des harmoniques), ou sur le profil global du diffractogramme et les différentes informations permettent d'accéder à :  $\langle L \rangle_V$  et valeur maximum de  $\langle \varepsilon \rangle$

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la microstructure par utilisation d'une fonction de profil, la fonction analytique **TCH-Z**.

La largeur intégrale observée ( $\beta_{obs}$ ) d'une raie est la convolution d'un élargissement d'origine instrumentale ( $\beta_{ins}$ ) et d'un élargissement lié au matériau ( $\beta_{mat}$ ) :

$$\beta_{obs} = \beta_{ins} * \beta_{mat} \text{ avec } \beta_{mat} = \beta_L * \beta_d$$

Pour obtenir  $\langle L \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  il faut extraire les contributions  $\beta_L$  et  $\beta_d$  de l'observation expérimentale  $\beta_{obs}$ .

Pour séparer ces composantes, on peut être amené à utiliser des hypothèses simplificatrices, suffisantes pour l'obtention d'un "bon ordre de grandeur". Les hypothèses les plus généralement admises sont :

- contribution gaussienne dominante pour  $\beta_{inst}$
- contribution lorentzienne dominante pour  $\beta_L$
- contribution gaussienne dominante pour  $\beta_d$

Pour extraire de l'observation de l'élargissement des raies des informations relatives aux tailles des cristallites et aux microcontraintes, l'ajustement du profil du diffractogramme sans contraintes structurales (méthode de Le Bail) est suffisant.

La fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée **TCH-Z** (fonction n°7 de FullProf) est aussi une fonction de type pseudo-Voigt ( $PV = \eta L + (1-\eta)G$ ), mais qui utilise comme variables les contributions gaussiennes et lorentziennes aussi bien pour la taille des cristallites que pour les microcontraintes. Les valeurs de **H** et de  **$\eta$**  se déduisent de ces variables à l'aide de développements polynomiaux.

Les relations utilisées sont :

$$\mathbf{H}_g^2 = \mathbf{H}_{ins,g}^2 + \mathbf{U}_{d,g} \cdot \tan^2 \theta + \mathbf{Z}_{L,g} / \cos^2 \theta$$

$$\mathbf{H}_l = \mathbf{H}_{ins,l} + \mathbf{X}_{d,l} \cdot \tan \theta + \mathbf{Y}_{L,l} / \cos \theta$$

Dans ces expressions, on considère :

- Les contributions instrumentales gaussienne **H<sub>ins,g</sub>** et lorentzienne **H<sub>ins,l</sub>**, dont les valeurs ont été obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence bien cristallisé Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub> (NAC), réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (fichier \*.IRF de FullProf).

- La contribution gaussienne de la taille des cristallites :

$$\mathbf{H}_{L,g}^2 = \mathbf{Z}_{L,g} / \cos^2 \theta$$

- La contribution lorentzienne de la taille des cristallites :

$$\mathbf{H}_{L,l} = \mathbf{Y}_{L,l} / \cos \theta$$

- La contribution gaussienne des microcontraintes :

$$\mathbf{H}_{d,g} = \sqrt{\mathbf{U}_{d,g}} \cdot \tan \theta$$

- La contribution lorentzienne des microcontraintes :

$$\mathbf{H}_{d,l} = \mathbf{X}_{d,l} \cdot \tan \theta$$

#### IV.2.1. Traitement simplifié avec l'hypothèse *l.g* :

Contribution uniquement lorentzienne de la taille des cristallites (**Z<sub>L,g</sub> = 0**);  
contribution uniquement gaussienne des microcontraintes (**X<sub>d,l</sub> = 0**)

$$H_L = \frac{Y_{L,l}}{\cos \theta}$$

Et compte tenu du facteur de forme lorentzienne :

$$\beta_L = \frac{\pi H_L}{2} = \frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta}$$

Si  $Y$  est trouvé en ( $^\circ 2\theta$ ) il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la loi de Scherrer :

$$\beta_L(\text{rad}) = \left(\frac{\pi}{180}\right) \left(\frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta}\right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta} \Rightarrow \langle L \rangle = \left(\frac{360}{\pi^2}\right) \left(\frac{\lambda}{Y_{L,l}}\right)$$

Remarque :  $\langle L \rangle$  meme unité que  $\lambda$

$$H_d = \sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}$$

Et compte tenu du facteur de forme gaussien :

$$\beta_d = \frac{H_d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = \frac{\sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

Si  $U_{d,g}$  est trouvé en ( $^\circ 2\theta$ )<sup>2</sup> il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la relation des microcontraintes:

$$\beta_d = \left(\frac{\sqrt{U_{d,g} \cdot \tan \theta}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right) \left(\frac{\pi}{180}\right) = (4 \tan \theta) \cdot \langle \varepsilon \rangle \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \left(\frac{\pi}{180}\right) \left(\frac{\sqrt{U_{d,g}}}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right)$$

#### IV.2.2. Traitement général dans le cas de contributions isotropes :

Pour le calcul de  $\langle L \rangle$ :

A partir des valeurs trouvées pour  $Z_{L,g}$  et  $Y_{L,l}$  on détermine les paramètres  $H_L \cos \theta$  et  $\eta_L$  qui caractérisent la fonction de Voigt correspondant à la taille des cristallites :

$$H_L \cos \theta^5 = Z_{L,g}^{5/2} + 2,69269 \cdot Z_{L,g}^2 \cdot Y_{L,l} + 2,42843 \cdot Z_{L,g}^{3/2} \cdot Y_{L,l}^2 + 4,47163 \cdot Z_{L,g} \cdot Y_{L,l}^3 + 0,07842 \cdot Z_{L,g}^{1/2} \cdot Y_{L,l}^4 + Y_{L,l}^5$$

$$\eta_L = 1,36603 \left( \frac{H_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right) - 0,47719 \left( \frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^3$$

Et avec la relation de passage entre «  $\beta$  » et « H »

$$\beta_L(\text{rad}) = \left( \frac{(\pi H_L)/2}{\eta_L + (1 - \eta_L)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta}$$

$$\Rightarrow \quad \langle L \rangle = \lambda \left( \frac{\eta_L + (1 - \eta_L)\sqrt{\pi \ln 2}}{H_L \cos \theta} \right) \left( \frac{360}{\pi^2} \right)$$

Pour le calcul de  $\langle \varepsilon \rangle$  :

A partir des valeurs trouvées pour  $U_{d,g}$  et  $X_{d,l}$  on détermine les paramètres  $H_d/\tan \theta$  qui caractérisent la fonction de Voigt correspondant aux microcontraintes :

$$\left( \frac{H_d}{\tan \theta} \right)^5 = U_{d,g}^{5/2} + 2,69269 \cdot U_{d,g}^5 \cdot X_{d,l} + 2,42843 \cdot U_{d,g}^{3/2} \cdot X_{d,l}^2 + 4,47163 \cdot U_{d,g} \cdot X_{d,l}^3 + 0,07842 \cdot U_{d,g}^{1/2} \cdot X_{d,l}^4 + X_{d,l}^5$$

$$\eta_d = 1,36603 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right) - 0,47719 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^3$$

Et avec la relation de passage entre «  $\beta$  » et « H » :

$$\beta_d(\text{rad}) = \left( \frac{(\pi H_d)/2}{\eta_d + (1 - \eta_d)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right) = (4 \cdot \tan \theta) \langle \varepsilon \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \langle \varepsilon \rangle = \left( \frac{(\pi/8) \cdot (H_d/\tan \theta)}{\eta_d + (1 - \eta_d)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left( \frac{\pi}{180} \right)$$

#### IV.2.3. Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes

Dans le cas de contributions anisotropes, mises en évidence par exemple par des tracés de diagrammes de Williamson-Hall, les relations sont en général modifiées de la façon suivante :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + U_{d,g}(hkl) \cdot \tan^2 \theta + Z_{L,g}/\cos^2 \theta$$

$$H_l = H_{ins,l} + X_{d,l} \cdot \tan \theta + [Y_{L,l} + F_{L,l}(hkl)] / \cos \theta$$

Pour l'élargissement anisotrope des raies dû à la taille "L" des cristallites, seule la contribution lorentzienne "I", considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction  $F_{L,l}(hkl)$ , qui peut prendre diverses expressions suivant les vecteurs diffusion "R" envisagés.

Par exemples avec Fullprof, pour les formes limites simples de types "pastille" ou "cylindre allongé", la fonction  $F_{L,l}(hkl)$  prend les expressions respectives suivantes:

$$F_{L,l}(hkl) = A_{L,l} \cdot \cos \varphi \text{ pour les « pastilles »}$$

$$F_{L,l}(hkl) = A_{L,l} \cdot \sin \varphi \text{ pour les « cylindres allongés »}$$

" $\varphi$ " angle aigu entre **R** et l'axe cristallographique privilégié (axe "**c**" sur la [figure 4](#)). " $A_{L,l}$ " est une variable affuable.

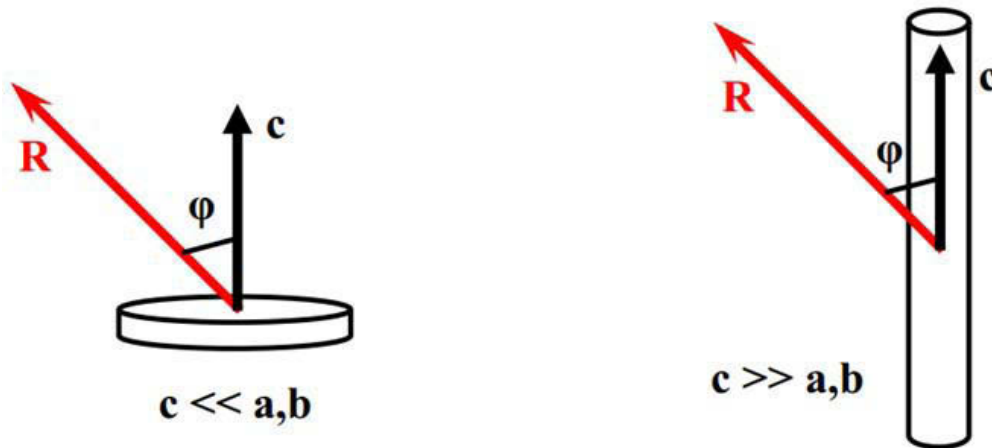


Figure 4 : angle aigu entre **R** et l'axe cristallographique privilégié « **c** »

Pour l'élargissement anisotrope des raies dû aux microcontraintes, seule la contribution gaussienne, considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction  $U_{d,g}(hkl)$ . Cette fonction prend des valeurs différentes suivant l'orientation du vecteur de diffusion "R" envisagé par rapport aux directions identifiées pour les microcontraintes. Avec Fullprof le nombre de variables affuables varie suivant le système cristallin concerné : 1 seule variable pour les systèmes cristallins avec des microcontraintes uniaxes, 8 variables pour une anisotropie générale dans le système monoclinique.







# **Annexe B : Principe de la simulation par le programme DIFFaX**

---



Treacy et al. ont publié, en 1991, une méthode de récursion générale pour calculer les intensités diffractées à partir des cristaux contenant des défauts planaires cohérents.<sup>188</sup> Cet algorithme a été mis en œuvre dans un programme informatique appelé DIFFaX (Diffracted Intensities From Faulted Xtals).<sup>189</sup> Ce programme considère les cristaux comme de feuillets ou couches d'atomes, qui peuvent être connectés par des opérations d'empilement avec une certaine probabilité. Pour la réussite des simulations, nous devons préciser dans la saisie des données du fichier :

(1) le type du rayonnement,

(2) la structure des feuillets (paramètres de maille et positions atomiques obtenus d'après les affinements Rietveld) et les détails des connectivités interlamellaires.

(3) Par ailleurs, l'élargissement instrumental doit être donné, et une fonction pseudo-Voigt (paramètres  $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) est choisie et qui est la même que celle utilisée dans les affinements Rietveld.<sup>106, 190</sup>

Les détails de la simulation par DIFFaX des HDL sont décrits en détail par Thomas et ses collaborateurs<sup>154, 191</sup> et brièvement résumés: La structure lamellaire des HDL comprend des feuillets brucitiques et des anions interfoliaires avec des molécules d'eau. La composition des feuillets hydroxylés est donnée par  $[MO_2]$  et celle de l'interfeuille par  $C_{x/2}O_z$  ou  $S_{x/2}O_z$  en fonction de l'anion ( $x$  = taux du cation trivalent). Dans le cas des anions  $CO_3^{2-}$ , les atomes d'oxygène des ions carbonate et des molécules d'eau occupent un seul et même ensemble de sites,<sup>160</sup> de telle sorte que parmi les  $z$  atomes d'O,  $3x/2$  appartiennent aux ions carbonate et  $(z-3x/2)$  correspondent à la teneur en eau interlamellaire. De même les atomes d'oxygènes basaux des ions  $SO_4^{2-}$  partagent des sites communs avec les atomes d'O de l'eau interlamellaire, tandis que l'oxygène apicale occupe une autre série de sites.<sup>192</sup> Ainsi parmi les  $z$  atomes d'O,  $4x/2$  appartiennent aux ions sulfate et  $(z-4x/2)$  correspondent à la teneur en eau interlamellaire. La teneur en eau dans les HDL peut être variée en modifiant  $z$ .

Dans le cas où la comparaison avec le diagramme expérimentale n'est pas nécessaire, les réflexions de Bragg calculées ont été élargies en utilisant la forme Lorentzienne de raie (FWHM  $0,2^\circ$   $2\theta$ ) pour simuler l'effet de l'élargissement instrumental. Lorsqu'une comparaison avec le diagramme expérimentale est demandée, les pics calculés ont été élargis en utilisant une Lorentzienne ayant la même FWHM que celle de la réflexion 110 dans le diagramme observé. L'élargissement de la réflexion 110 au-delà des facteurs instrumentaux

est attribué à des effets de taille des cristallites puisque cette réflexion n'est quasiment pas affectée par le désordre structural.<sup>154</sup> Le vecteur d'empilement  $(0, 0, 1)$  génère le polytype 1H tandis que le vecteur  $(2/3, 1/3, 1/3)$  génère le polytype 3R<sub>1</sub>. Le polytype 2H<sub>1</sub> est généré par la définition de deux feuillets différents AC et CA puis empilés les uns sur les autres utilisant le vecteur d'empilement  $(0, 0, 1/2)$ .

Le désordre est construit dans le réseau par utilisation de plus d'un vecteur d'empilement avec des probabilités différentes. Un vecteur d'empilement  $(x, y, c_0)$  avec  $x$  et  $y$  des nombres aléatoires) génère un désordre turbostratique. Le vecteur  $(0, 0, r)$  avec  $r = c/c_0$  simule l'interstratification d'un feuillet avec une épaisseur  $c$  dans un cristal avec une périodicité de  $c_0$ . Les défauts d'empilements sont incorporés dans le cristal par l'utilisation simultanée de vecteurs  $(0, 0, c_0)$ ,  $(1/3, 2/3, c_0)$  et  $(2/3, 1/3, c_0)$  avec différentes probabilités. Les probabilités des vecteurs d'empilements sont modifiées manuellement jusqu'à l'obtention d'une bonne correspondance entre les diagrammes simulés et ceux expérimentaux. Une bonne qualité de simulation est basée sur l'obtention d'une correspondance approximative des :

(1) positions des pics ( $\pm 0,1^\circ$  en  $2\theta$ ),

(2) valeurs de FWHM ( $\pm 0,1^\circ$  en  $2\theta$ )

(3) intensités ( $\pm 5\%$ ) des pics simulés avec ceux du diagramme observé. Pour faciliter la comparaison, les diagrammes expérimentaux et simulés sont superposés.

## Références

---



1. Allmann, R., The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B* **1968**, 24, (7), 972-977.
2. Taylor, H. F. W., Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine* **1973** 39, (304), 377-389.
3. Perrotta, C. M. a. A. J., Composition and properties of synthetic hydrotalcites. *Clays and Clay Minerals* **1992**, 40, 145-150.
4. Malherbe, F., Synthèse, caractérisation et application en catalyse hétérogène de matériaux lamellaire de type hydrotalcite *Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand* **1997**.
5. Solin, S. A.; Hines, D. R.; Seidler, G. T.; Treacy, M. M. J., Novel structural properties of Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> layer double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, 57, (6-8), 1043-1048.
6. Khaldi, M.; Badreddine, M.; Legrouri, A.; Chaouch, M.; Barroug, A.; De Roy, A.; Besse, J. P., Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange. *Materials Research Bulletin* **1998**, 33, (12), 1835-1843.
7. Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. a., Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 181, (1), 61-120.
8. del Arco, M.; Carriazo, D.; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rives, V., Synthesis and Characterization of New Mg<sub>2</sub>Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides. *Inorganic Chemistry* **2003**, 43, (1), 375-384.
9. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P., Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications* **2000**, (1), 91-92.
10. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauviere, S.; Forano, C.; Besse, J.-P., Delamination and restacking of layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (1), 105-112.
11. Hibino, T., Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids. *Chemistry of materials* **2004**, 16, 5482-5488.
12. Li, L.; Ma, R.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T., Hollow nanoshell of layered double hydroxide. *Chemical Communications* **2006**, (29), 3125-3127.
13. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* **1991**, 11, (2), 173-301.
14. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E., Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (20), 8535-8542.
15. Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C., Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science* **2011**, 53, (2), 139-150.
16. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis* **2004**, 221, (2), 474-482.
17. Xu, Z. P.; Zeng, Q. H.; Lu, G. Q.; Yu, A. B., Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. *Chemical Engineering Science* **2006**, 61, (3), 1027-1040.
18. Guil-López, R.; La Parola, V.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G., Hydrogen production via CH<sub>4</sub> pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalysts. *Catalysis Today* **2006**, 116, (3), 289-297.
19. Obalová, L.; Jirátová, K.; Kovanda, F.; Valášková, M.; Balabánová, J.; Pacultová, K., Structure-activity relationship in the N<sub>2</sub>O decomposition over Ni-(Mg)-Al and Ni-(Mg)-Mn mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 248, (1-2), 210-219.
20. Malherbe, F.; Depège, C.; Forano, C.; Besse, J. P.; Atkins, M. P.; Sharma, B.; Wade, S. R., Alkoxylation reaction catalysed by layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **1998**, 13, (5-6), 451-466.
21. Spinicci, R.; Ulibarri, A., Characterization of the catalytic activity of a thermally activated hydrotalcite-like compound in propylene oligomerization. *Materials Chemistry and Physics* **1990**, 26, (1), 1-12.



22. Laycock, D. E.; Collacott, R. J.; Alan Skelton, D.; Tchir, M. F., Stereospecific polymerization of propylene oxide on thermally activated synthetic hydrotalcite. *Journal of Catalysis* **1991**, 130, (2), 354-358.
23. Tichit, D.; Lutic, D.; Coq, B.; Durand, R.; Teissier, R., The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, 219, (1), 167-175.
24. Hermosín, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J., Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: Sorption capacity and mechanism. *Water Research* **1996**, 30, (1), 171-177.
25. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J., Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Applied Clay Science* **1995**, 10, (1-2), 131-145.
26. Chuang, Y. H.; Tzou, Y. M.; Wang, M. K.; Liu, C. H.; Chiang, P. N., Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, (11), 3813-3819.
27. N. Sadik, E. S., M. Mountadar, M. Lakraimi, Elimination of the pesticide 2,4-D by synthesized anion clays starting from marine water. *Journal of Materials and Environmental Science* **2012**, 3, (2), 379-390.
28. Stimpfling, T., Modified layered double hydroxide (LDH) platelets as corrosion inhibitors reservoirs dispersed into coating for aluminum alloy 2024. *Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand* **2011**.
29. STASS, H. 1996.
30. H. Anabuki, S. M. 1982.
31. Nalawade, P, A. B., Kadam, V J, Hirlekar, R S, Layered double hydroxides: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research* **2009**, 68, 267-272.
32. Gunawan, P.; Xu, R., Direct Assembly of Anisotropic Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocrystals on Spherical Template for Fabrication of Drug-LDH Hollow Nanospheres. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (5), 781-783.
33. Chakraborti, M.; Jackson, J. K.; Plackett, D.; Brunette, D. M.; Burt, H. M., Drug intercalation in layered double hydroxide clay: Application in the development of a nanocomposite film for guided tissue regeneration. *International Journal of Pharmaceutics* **2011**, 416, (1), 305-313.
34. Pan, D.; Zhang, H.; Zhang, T.; Duan, X., A novel organic-inorganic microhybrids containing anticancer agent doxorubicin and layered double hydroxides: Structure and controlled release properties. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, (12), 3762-3771.
35. Gunawan, P.; Xu, R., Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent/surfactant system. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (18), 2112-2120.
36. Son, J.-H. C. a. Y.-H., Intercalation of Vitamer into LDH and Their Controlled Release Properties. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, 25, (1), 122-126.
37. Xu, Z. P.; Saha, S. K.; Braterman, P. S.; D'Souza, N., The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, (12), 3237-3244.
38. Lin, Y.; Wang, J.; Evans, D. G.; Li, D., Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, (5-6), 998-1001.
39. Lin, Y.-J.; Li, D.-Q.; Evans, D. G.; Duan, X., Modulating effect of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, (2), 286-293.
40. Troutier-Thuilliez, A.-L.; Taviot-Guého, C.; Cellier, J.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F., Layered particle-based polymer composites for coatings: Part I. Evaluation of layered double hydroxides. *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, (2-3), 182-192.
41. Hintze-Bruening, H.; Troutier-Thuilliez, A.-L.; Leroux, F., Layered particle-based polymer composites for coatings: Part II—Stone chip resistant automotive coatings. *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, (2-3), 193-204.

42. Hintze-Bruening, H.; Troutier, A.-L.; Leroux, F., Layered particle based polymer composites for coatings: Part III—Textured coatings obtained via lyotropic liquid crystals. *Progress in Organic Coatings* **2011**, 70, (4), 240-244.
43. Therias, S.; Lacroix, B.; Schöllhorn, B.; Mousty, C.; Palvadeau, P., Electrochemical study of ferrocene and nitroxide derivatives intercalated in Zn–Cr and Zn–Al layered double hydroxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 454, (1–2), 91-97.
44. Mousty, C.; Leroux, F., LDHs as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor. *Recent Pat Nanotechnol* **2012**.
45. Mousty, C., Biosensing applications of clay-modified electrodes: a review. *Anal Bioanal Chem* **2010**, 396, (1), 315-325.
46. Yin, Z.; Wu, J.; Yang, Z., Amperometric sensors based on Ni/Al and Co/Al layered double hydroxides modified electrode and their application for hydrogen peroxide detection. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 26, (5), 1970-1974.
47. Mousty, C.; Kaftan, O.; Prevot, V.; Forano, C., Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 133, (2), 442-448.
48. Stimpfling, T.; Leroux, F., Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **2010**, 50, (3), 367-375.
49. Malak-Polaczyk, A.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E., Carbon/Layered Double Hydroxide (LDH) Composites for Supercapacitor Application†. *Energy & Fuels* **2010**, 24, (6), 3346-3351.
50. Kamath, P. V.; Dixit, M.; Indira, L.; Shukla, A. K.; Kumar, V. G.; Munichandraiah, N., Stabilized  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> as Electrode Material for Alkaline Secondary Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, 141, (11), 2956-2959.
51. Jiang, J.; Zhu, J.; Ding, R.; Li, Y.; Wu, F.; Liu, J.; Huang, X., Co-Fe layered double hydroxide nanowall array grown from an alloy substrate and its calcined product as a composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (40), 15969-15974.
52. Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, G.; Li, Z., Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (9), 1448-1458.
53. Liu, B.; Wang, X. Y.; Yuan, H. T.; Zhang, Y. S.; Song, D. Y.; Zhou, Z. X., Physical and electrochemical characteristics of aluminium-substituted nickel hydroxide. *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, 29, (7), 853-858.
54. A. De Roy, C. F., J.P. Besse,, *Layered double hydroxides - Present and Future, Chapter 1*. Nova Science Pub Inc (September 2001) New York, Vol. Chapter 1.
55. Morel-Desrosiers, N.; Pisson, J.; Israeli, Y.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J.-P.; Morel, J.-P., Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (10), 2582-2585.
56. Taviot-Gueho, C.; Feng, Y.; Faour, A.; Leroux, F., Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, in situ X-ray diffraction. *Dalton Transactions* **2010**, 39, (26), 5994-6005.
57. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F., Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture†. *Langmuir* **1996**, 12, (1), 189-192.
58. Delmas, C.; Borthomieu, Y., Chimie Douce Reactions: A New Route to Obtain Well Crystallized Layer Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, 104, (2), 345-352.
59. Ogawa, M.; Kaiho, H., Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. *Langmuir* **2002**, 18, (11), 4240-4242.
60. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P., Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (8), 1988-1993.
61. Indira, L.; Dixit, M.; Kamath, P. V., Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *Journal of Power Sources* **1994**, 52, (1), 93-97.

62. Aisawa, S.; Kudo, H.; Hoshi, T.; Takahashi, S.; Hirahara, H.; Umetsu, Y.; Narita, E., Intercalation behavior of amino acids into Zn–Al-layered double hydroxide by calcination–rehydration reaction. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, (11), 3987-3994.
63. De Roy, A., Lamellar Double Hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, 311, (1), 173-193.
64. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R., New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 1998, (10), 1439-1446.
65. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T., Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova* **2004**, 27, 601-614.
66. Oh, J.-M.; Hwang, S.-H.; Choy, J.-H., The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics* **2002**, 151, (1–4), 285-291.
67. Kodama, G. J. R. a. H., Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *The American Mineralogist* **1967**, 52, 1036-1047.
68. Duan, X.; Lu, J.; Evans, D. G., ChemInform Abstract: Assembly Chemistry of Anion-Intercalated Layered Materials. *ChemInform* **2011**, 42, (32), 389.
69. Khan, A. I.; O'Hare, D., Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (11), 3191-3198.
70. Williams, G. R.; O'Hare, D., Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (30), 3065-3074.
71. Leroux, F.; Besse, J.-P., Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (10), 3507-3515.
72. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Martí-Gastaldo, C.; Ribera, A.; Palacios, E. a.; Castro, M.; Burriel, R. n., Spontaneous Magnetization in Ni–Al and Ni–Fe Layered Double Hydroxides. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (19), 9103-9110.
73. Prasanna, S. V.; Rao, R. A. P.; Kamath, P. V., Layered double hydroxides as potential chromate scavengers. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 304, (2), 292-299.
74. Sakaebe, H.; Uchino, H.; Azuma, M.; Shikano, M.; Higuchi, S., Cycleability of Ni–Fe hydroxides in nonaqueous electrolyte. *Solid State Ionics* **1998**, 113–115, (0), 35-41.
75. Jobbágy, M.; Blesa, M. A.; Regazzoni, A. E., Homogeneous precipitation of layered Ni(II)–Cr(III) double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 309, (1), 72-77.
76. Han, Y.; Liu, Z.-H.; Yang, Z.; Wang, Z.; Tang, X.; Wang, T.; Fan, L.; Ooi, K., Preparation of Ni<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> Layered Double Hydroxide Material with High Crystallinity and Well-Defined Hexagonal Shapes. *Chemistry of Materials* **2007**, 20, (2), 360-363.
77. Abellan, G.; Coronado, E.; Marti-Gastaldo, C.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Ribera, A., Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> LDHs: a route towards layered multifunctional materials. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (35), 7451-7455.
78. Li, Y.; Li, H.; Yang, M.; He, X.; Ni, P.; Kang, L.; Liu, Z.-H., Topochemical synthesis of Ni<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> layered double hydroxides with large size. *Applied Clay Science* **2011**, 52, (1–2), 51-55.
79. Mo, M.; Yu, J. C.; Zhang, L.; Li, S. K. A., Self-Assembly of ZnO Nanorods and Nanosheets into Hollow Microhemispheres and Microspheres. *Advanced Materials* **2005**, 17, (6), 756-760.
80. Xiao, T.; Tang, Y.; Jia, Z.; Li, D.; Hu, X.; Li, B.; Luo, L., Self-assembled 3D flower-like Ni<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> layered double hydroxides and their calcined products. **2009**, 20, (47), 475603-475603.
81. Wang, H.; Jeong, H. Y.; Imura, M.; Wang, L.; Radhakrishnan, L.; Fujita, N.; Castle, T.; Terasaki, O.; Yamauchi, Y., Shape- and Size-Controlled Synthesis in Hard Templates: Sophisticated Chemical Reduction for Mesoporous Monocrystalline Platinum Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (37), 14526-14529.
82. LEE, K.-R.; KWON, Y.-U., HARD TEMPLATES FOR FABRICATION OF NANOSTRUCTURED FILMS. *Nano* **2010**, 05, (02), 75-87.

83. Cheng, S.; Yan, D.; Chen, J. T.; Zhuo, R. F.; Feng, J. J.; Li, H. J.; Feng, H. T.; Yan, P. X., Soft-Template Synthesis and Characterization of ZnO<sub>2</sub> and ZnO Hollow Spheres. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (31), 13630-13635.
84. Li, B.; He, J.; Evans, D. G., Experimental investigation of sheet flexibility of layered double hydroxides: One-pot morphosynthesis of inorganic intercalates. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 144, (1), 124-137.
85. Li, B.; He, J., Multiple Effects of Dodecanesulfonate in the Crystal Growth Control and Morphosynthesis of Layered Double Hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (29), 10909-10917.
86. Wang, H.; Fan, G.; Zheng, C.; Xiang, X.; Li, F., Facile Sodium Alginate Assisted Assembly of Ni–Al Layered Double Hydroxide Nanostructures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, (6), 2759-2767.
87. Géraud, E.; Prévot, V.; Leroux, F., Synthesis and characterization of macroporous MgAl LDH using polystyrene spheres as template. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, (5–6), 903-908.
88. Géraud, E.; Rafqah, S.; Sarakha, M.; Forano, C.; Prevot, V.; Leroux, F., Three Dimensionally Ordered Macroporous Layered Double Hydroxides: Preparation by Templated Impregnation/Coprecipitation and Pattern Stability upon Calcination†. *Chemistry of Materials* **2007**, 20, (3), 1116-1125.
89. SALAGER, J. L., Handbook of Detergents. In *Microemulsions*, Series, S. S., Ed. Marcel Dekker New York, 1999; Vol. 82, pp 253-302.
90. Evans, D. F.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., Oil, water, and surfactant: properties and conjectured structure of simple microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (13), 2817-2825.
91. Pileni, M. P., Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir* **1997**, 13, (13), 3266-3276.
92. Reverchon, E.; Adami, R., Nanomaterials and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* **2006**, 37, (1), 1-22.
93. Bellezza, F.; Cipiciani, A.; Costantino, U.; Nocchetti, M.; Posati, T., Hydrotalcite-Like Nanocrystals from Water-in-Oil Microemulsions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, (18), 2603-2611.
94. Tai, C. Y.; Lee, M.-H.; Wu, Y.-C., Control of zirconia particle size by using two-emulsion precipitation technique. *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, (7), 2389-2398.
95. Hu, G.; O'Hare, D., Unique Layered Double Hydroxide Morphologies Using Reverse Microemulsion Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (50), 17808-17813.
96. Wang, C. J.; Wu, Y. A.; Jacobs, R. M. J.; Warner, J. H.; Williams, G. R.; O'Hare, D., Reverse Micelle Synthesis of Co–Al LDHs: Control of Particle Size and Magnetic Properties. *Chemistry of Materials* **2010**, 23, (2), 171-180.
97. Pérez-Bernal, M. E.; Ruano-Casero, R. J.; Benito, F.; Rives, V., Nickel–aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, (6), 1593-1601.
98. Drits, V. A.; Sokolova, T. N.; Sokolova, G. V.; Cherkashin, V. I., New members of the hydrotalcite-manasseite group. *Clays and Clay Minerals* **1987**, 35, (6), 401-417.
99. Nickel, J. W. a. E., Hydrohonessite—A New Hydrated Ni-Fe Hydroxy-Sulphate Mineral; Its Relationship to Honessite, Carrboydite, and Minerals of the Pyroaurite Group. *Mineralogical Magazine* **1981**, 44, (335), 333-337.
100. Bookin, A. S.; Drits, V. A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; I, Possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals* **1993**, 41, (5), 551-557.
101. Radha, S.; Kamath, P. V., Structural Synthon Approach to Predict the Possible Polytypes of Layered Double Hydroxides. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, n/a-n/a.

102. Treacy, M. M. J.; Newsam, J. M.; Deem, M. W., A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1991**, 433, (1889), 499-520.
103. Bookin, A. S.; Cherkashin, V. I.; Drits, V. A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; II, Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays and Clay Minerals* **1993**, 41, (5), 558-564.
104. Bish, A. L. a. D. L., The Crystal Chemistry and Paragenesis of Honessite and Hydrohonessite: The Sulphate Analogues of Reevesite. *Mineralogical Magazine* **1981**, 44, (335), 339-343.
105. Ramesh, T. N.; Jayashree, R. S.; Kamath, P. V., Disorder in Layered Hydroxides: Diffraction Simulation of the X-ray Powder Diffraction Patterns of Nickel Hydroxide. *Clays and Clay Minerals* **2003**, 51, (5), 570-576.
106. Ramesh, T. N.; Shivakumara, C.; Kamath, P. V., Classification of stacking faults and their stepwise elimination during the disorder  $\rightarrow$  order transformation of nickel hydroxide. *Acta Crystallographica Section B* **2006**, 62, (4), 530-536.
107. Ramesh, T. N.; Kamath, P. V., Planar defects in layered hydroxides: Simulation and structure refinement of  $\beta$ -nickel hydroxide. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, (12), 3227-3233.
108. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E., A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (20), 8527-8534.
109. Radha, A. V.; Shivakumara, C.; Kamath, P. V., DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs). *Clays and Clay Minerals* **2005**, 53, (5), 520-527.
110. Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C., Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach. *Acta Crystallographica Section B* **2007**, 63, (2), 243-250.
111. Thomas, G. S.; Kamath, P. V.; Kannan, S., Variable Temperature PXRD Studies of  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br): Observation of Disorder  $\rightarrow$  Order Transformation in the Interlayer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (51), 18980-18984.
112. Ennadi, A.; Legrouri, A.; De Roy, A.; Besse, J. P., X-Ray Diffraction Pattern Simulation for Thermally Treated [Zn-Al-Cl] Layered Double Hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, 152, (2), 568-572.
113. Britto, S.; Thomas, G. S.; Kamath, P. V.; Kannan, S., Polymorphism and Structural Disorder in the Carbonate Containing Layered Double Hydroxide of Li with Al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (25), 9510-9515.
114. Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C., Conservation of Order, Disorder, and "Crystallinity" during Anion-Exchange Reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (13), 3411-3418.
115. Radha, S.; Kamath, P. V., Polytype Selection and Structural Disorder Mediated by Intercalated Sulfate Ions Among the Layered Double Hydroxides of Zn with Al and Cr. *Crystal Growth & Design* **2009**, 9, (7), 3197-3203.
116. Prasanna, S. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C., Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42, (6), 1028-1039.
117. Warren, B. E.; Averbach, B. L., The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. *Journal of Applied Physics* **1950**, 21, (6), 595-599.
118. Stokes, A. R., A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs. *Proceedings of the Physical Society* **1948**, 61, (4), 382.
119. Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Applied Crystallography* **1987**, 20, (2), 79-83.
120. Williamson, G. K.; Hall, W. H., X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* **1953**, 1, (1), 22-31.
121. Järvinen, M., Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, 26, (4), 525-531.

122. Rodríguez-Carvajal, J. F.-D., M. T.; Martínez, J. L., Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1991**, 3, (19), 3215-3234.
123. Stephens, P. W., Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32, (2), 281-289.
124. Latroche, M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Percheron-Guégan, A.; Bourée-Vigneron, F., Structural studies of LaNi<sub>4</sub>CoD<sub>6.11</sub> and LaNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75</sub>D<sub>5.57</sub> by means of neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 218, (1), 64-72.
125. Casas-Cabanas, M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Canales-Vazquez, J.; Palacin, M. R., New insights on the microstructural characterisation of nickel hydroxides and correlation with electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (28), 2925-2939.
126. M. Casas-Cabanas, J. R. I.-C., J. Canales-Vázquez; Y. Laligant, P. L., M.R. Palacín, Microstructural characterisation of battery materials using powder diffraction data: DIFFaX, FAULTS and SH-FullProf approaches. *Journal of Power Sources* **2007**, 174, 414-420.
127. Hu, M.; Lei, L., Effects of particle size on the electrochemical performances of a layered double hydroxide. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, (6), 847-852.
128. Caravaggio, G. A.; Detellier, C.; Wronski, Z., Synthesis, stability and electrochemical properties of NiAl and NiV layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (3), 912-921.
129. Sugimoto, A.; Ishida, S.; Hanawa, K., Preparation and Characterization of Ni/Al-Layered Double Hydroxide. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, (4), 1251-1255.
130. Ramesh, T. N.; Kamath, P. V., The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, (11), 2827-2832.
131. Ramesh, T.; Vishnu Kamath, P., The effect of 'crystallinity' and structural disorder on the electrochemical performance of substituted nickel hydroxide electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, 13, (5), 763-771.
132. Kuang, Y.; Zhao, L.; Zhang, S.; Zhang, F.; Dong, M.; Xu, S., Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials* **2010**, 3, (12), 5220-5235.
133. Mann, S., *Bioinorganic chemistry: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Oxford Chemistry Masters; Oxford university Press: Oxford, 2001; p 198.
134. Stephen J. Lippard, J. M. B., *Principles of bioinorganic chemistry*. University Science Books: Mill Valley, CA, 1994.
135. Rombach, M.; Gelinsky, M.; Vahrenkamp, H., Coordination modes of aminoacids to zinc. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 334, (0), 25-33.
136. Gerstel, P.; Hoffmann, R. C.; Lipowsky, P.; Jeurgens, L. P. H.; Bill, J.; Aldinger, F., Mineralization from Aqueous Solutions of Zinc Salts Directed by Amino Acids and Peptides. *Chemistry of Materials* **2005**, 18, (1), 179-186.
137. Chi, C.; Shi, Y.; Zheng, H.; Zhang, Y.; Chen, W.; Yang, W.; Tang, Y., Bioinorganic process of calcium phosphate: Modulation of the poly-amino acid with different hydroxyl/carboxyl ratios. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115, (2-3), 808-814.
138. Yuan, C.; Zhang, X.; Hou, L.; Shen, L.; Li, D.; Zhang, F.; Fan, C.; Li, J., Lysine-assisted hydrothermal synthesis of urchin-like ordered arrays of mesoporous Co(OH)<sub>2</sub> nanowires and their application in electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (48).
139. Zhang, Z.; Shao, X.; Yu, H.; Wang, Y.; Han, M., Morphosynthesis and Ornamentation of 3D Dendritic Nanoarchitectures. *Chemistry of Materials* **2004**, 17, (2), 332-336.
140. Wang, Y.; Zhu, Q.; Zhang, H., Fabrication of [small beta]-Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO hollow spheres by a facile template-free process. *Chemical Communications* **2005**, (41), 5231-5233.
141. Zhang, S.; Zeng, H. C., Self-Assembled Hollow Spheres of β-Ni(OH)<sub>2</sub> and Their Derived Nanomaterials. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (5), 871-883.
142. Fudala, Á.; Pálinkó, I.; Kiricsi, I., Preparation and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Composite Materials Using the Amphoteric Property of Amino Acids: Amino Acid Intercalated Layered Double Hydroxide and Montmorillonite. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (21), 4653-4658.

143. Fudala, Á.; Pálincó, I.; Kiricsi, I., Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials. *Journal of Molecular Structure* **1999**, 482–483, (0), 33-37.
144. Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E., Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 162, (1), 52-62.
145. Casale, A.; De Robertis, A.; De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Patanè, G.; Rigano, C.; Sammartano, S., Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions. *Thermochimica Acta* **1995**, 255, (0), 109-141.
146. Furia, T. E., CRC Handbook of Food Additives *CRC Press Inc.: Boca Raton, FL* **2006**.
147. Ozutsumi, K. O., H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1983**, 56, 3635.
148. Panias, D.; Asimidis, P.; Paspaliaris, I., Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment. *Hydrometallurgy* **2001**, 59, (1), 15-29.
149. Klopogge, J. T.; Frost, R. L., Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 146, (2), 506-515.
150. Kovanda, F.; Rojka, T.; Bezdička, P.; Jirátová, K.; Obalová, L.; Pacultová, K.; Bastl, Z.; Grygar, T., Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni–Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, (1), 27-36.
151. Hibino, T.; Ohya, H., Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science* **2009**, 45, (3), 123-132.
152. Khaldi, M.; De Roy, A.; Chaouch, M.; Besse, J. P., A new strategy for synthesis of different varieties of sulphate intercalated zinc-chromium lamellar double hydroxides. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **1998**, 23, (1–2), 337-340.
153. Herrero, M.; Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V., Stabilization of Co<sup>2+</sup> in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, (3), 873-884.
154. Grace Thomas, V. K., Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder. *Journal of Chemical Sciences* **2006**, 118, (1), 127-133.
155. Popa, N. C.; Balzar, D., An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions. *Journal of Applied Crystallography* **2002**, 35, (3), 338-346.
156. Benezeth, P.; Palmer, D. A.; Wesolowski, D. J., The aqueous chemistry of aluminum. A new approach to high-temperature solubility measurements. *Geothermics* **1997**, 26, (4), 465-481.
157. Newman, S. P.; Di Cristina, T.; Coveney, P. V.; Jones, W., Molecular Dynamics Simulation of Cationic and Anionic Clays Containing Amino Acids. *Langmuir* **2002**, 18, (7), 2933-2939.
158. Drits, A. S. B. a. V. A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; I, Possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals* **1993**, 41, (5), 551-557
159. A. S. Bookin, V. I. C., and V. A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; II, Determination of the polytypes of experimentally studied varieties *Clays and Clay Minerals* **1993**, 41, (5), 558-564.
160. Taylor, H. F. W., Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine* **1973**, 39, 377-389.
161. G. W. Brindley and G. Brown, E., Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineralogical Society, London*. **1980**, 125-195.
162. Maurizio Bellotto, B. R., Olivier Clause, John Lynch, A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8527-8534.
163. Lombardo, G. M.; Pappalardo, G. C.; Punzo, F.; Costantino, F.; Costantino, U.; Sisani, M., A Novel Integrated X-ray Powder Diffraction (XRPD) and Molecular Dynamics (MD) Approach for

Modelling Mixed-Metal (Zn, Al) Layered Double Hydroxides (LDHs). *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 2005, (24), 5026-5034.

164. Lei, L.; Hu, M.; Gao, X.; Sun, Y., The effect of the interlayer anions on the electrochemical performance of layered double hydroxide electrode materials. *Electrochimica Acta* **2008**, 54, (2), 671-676.

165. Ballarin, B.; Morigi, M.; Scavetta, E.; Seeber, R.; Tonelli, D., Hydrotalcite-like compounds as ionophores for the development of anion potentiometric sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 492, (1), 7-14.

166. Ballarin, B.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Zanardi, C., Anionic Clay Modified Electrode for Detection of Alcohols. An Electrocatalytic Amperometric Sensor. *Electroanalysis* **2000**, 12, (6), 434-441.

167. Scavetta, E.; Ballarin, B.; Berrettoni, M.; Carpani, I.; Giorgetti, M.; Tonelli, D., Electrochemical sensors based on electrodes modified with synthetic hydrotalcites. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, (11), 2129-2134.

168. Carpani, I.; Tonelli, D., Electrooxidation of Aliphatic and Aromatic Amines at a Ni,Al Based Hydrotalcite Modified Electrode. *Electroanalysis* **2006**, 18, (24), 2421-2425.

169. Khenifi, A.; Derriche, Z.; Forano, C.; Prevot, V.; Mousty, C.; Scavetta, E.; Ballarin, B.; Guadagnini, L.; Tonelli, D., Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films. *Analytica Chimica Acta* **2009**, 654, (2), 97-102.

170. Jayashree, R. S.; Vishnu Kamath, P., Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells. *Journal of Power Sources* **2002**, 107, (1), 120-124.

171. Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D., Electrochemical characterisation of Ni/Al<sub>2</sub>X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour. *Electrochimica Acta* **2002**, 47, (15), 2451-2461.

172. Qiu, J.; Villemure, G., Anionic clay modified electrodes: electron transfer mediated by electroactive nickel, cobalt or manganese sites in layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 428, (1-2), 165-172.

173. Roto, R.; Villemure, G., Cyclic voltammetry of metal bipyridyl cations at redox active Ni-Al-Cl layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 601, (1-2), 112-118.

174. Roto, R.; Yu, L.; Villemure, G., Effect of potential cycling in basic solutions on the structure of Ni-Al layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 587, (2), 263-268.

175. Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Seeber, R.; Tonelli, D., [Ni/Al<sub>2</sub>Cl]-based hydrotalcite electrodes as amperometric sensors: preparation and electrochemical study. *Electrochimica Acta* **2001**, 46, (17), 2681-2692.

176. Han, X. J.; Xu, P.; Xu, C. Q.; Zhao, L.; Mo, Z. B.; Liu, T., Study of the effects of nanometer  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in nickel hydroxide electrodes. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (14), 2763-2769.

177. M. Jayalakshmi, M. M. R. a. K.-B. K., Effect of Particle Size on the Electrochemical Capacitance of alpha-Ni(OH)<sub>2</sub> in Alkali Solutions. *International Journal of Electrochemical Science* **2006** 1, (6), 324-333.

178. Scavetta, E.; Tonelli, D.; Giorgetti, M.; Nobili, F.; Marassi, R.; Berrettoni, M., AC impedance study of a synthetic hydrotalcite-like compound modified electrode in aqueous solution. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, (10), 1347-1355.

179. Allen Bard; Faulkner, L., USA, 2001.

180. Roto, R.; Villemure, G., Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Cl layered double hydroxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 527, (1-2), 123-130.

181. Joo, P., Interfacial electrochemistry of colloid-modified electrodes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 141, (3), 337-346.

182. De Pauli, C. P.; Trasatti, S., Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 396, (1-2), 161-168.

183. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments* **1958**, 3, (4), 223-228.



184. Rietveld, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, (2), 65-71.
185. Le Bail, A., Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction* **2005**, 20, (04), 316-326.
186. Roisnel, J. R.-C. a. T. In *Proceedings of EPDIC 7*, Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference, Barcelona, Spain, 2000; Mittemeijer, R. D. a. E. J., Ed. Materials Science Forum: Barcelona, Spain, 2000; pp 118-123.
187. Scherrer, P., *Nach. Gesell. Wissens. Gott. Math. Phys.* **1918**, 1-2, 96-100.
188. M. M. J. Treacy, J. M. N. a. M. W. D., A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults. *Proceedings of the Royal Society A* **1991**, 433, 499-520.
189. Dittrich, H.; Wohlfahrt-Mehrens, M., Stacking fault analysis in layered materials. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, 3, (8), 1137-1142.
190. Crosnier-Lopez, M. P.; Fourquet, J. L., Stacking faults in protonated layered perovskite phases: DIFFaX simulation studies on H<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Sciences* **2005**, 7, (5), 530-538.
191. Grace, S. T.; Michael, R.; Kamath, P. V., DIFFaX Simulations of Polytypism and Disorder in Hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals* **2004**, 52, (6), 693-699.
192. A Ennadi, M. K., A de Roy and J P Besse, *Molecular Crystals & Liquid Crystals* **1994**, 244, 373.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpcs](http://www.elsevier.com/locate/jpcs)

## Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes

Azzam Faour, Vanessa Prévot, Christine Taviot-Gueho\*

Clermont-Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire des matériaux Inorganiques, UMR-CNRS 6002, 24, Avenue des Landais, 63177 Aubière cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 May 2009

Accepted 8 July 2009

#### Keywords:

- A. Inorganic compounds
- B. Chemical synthesis
- C. X-ray diffraction
- C. Electron microscopy
- D. Microstructure

### ABSTRACT

In order to better understand the relationship between LDH synthesis parameters and their particle sizes, diverse carbonate intercalated NiAl-LDH phases were prepared using different coprecipitation conditions and their structure, microstructure and morphology were characterized. The samples were synthesized by coprecipitation either at constant pH, in strong alkaline medium or using urea decomposition. The influence of a post-synthesis hydrothermal treatment was also investigated. A well crystalline NiAl-CO<sub>3</sub> phase but containing a high stacking fault density was obtained by combining a strong basic medium and hydrothermal treatment at 120 °C for 24 h. Interestingly, the hydrothermal treatment increases the crystallinity of the samples but does not eliminate stacking faults. The crystallite sizes determined by modeling X-ray diffraction peak broadening with linear combinations of spherical harmonics are fully consistent with TEM observations confirming the validity of the approach used and indicating that the particles are probably small single crystals.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Attracted by the versatilities of the chemical composition and the surface chemical properties of layered double hydroxides (LDH) (chemical formula  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]$  with M: metal cations, A: interlayer anion), the preparation and properties of LDH have actively been investigated. Interesting applications have been proposed in different areas such as catalysis, in ion exchange/adsorption processes for treating wastewaters, as fillers in polymers, in drug delivery systems, as biosensors [1–3]. Natural and synthetic LDH consist of brucite-like layers in which a part of divalent cations are replaced by trivalent cations. This replacement generates a positive charge on the layers, which is balanced by the presence of anions in the interlayer domain surrounded by water molecules.

As commonly observed for lamellar structures, LDH can crystallize with different stacking sequences of the brucite-like layers. For instance, for MgAl-CO<sub>3</sub> LDH composition, it exists both the hydrotalcite mineral corresponding to a 3R<sub>1</sub> polytype and the manasseite mineral, which is a 2H<sub>1</sub> polytype. On the other hand, Newman et al. [4] have recently reported the formation of 3R<sub>2</sub> polytype for MgAl LDH prepared from a mixture of MgO and a flash-calcined gibbsite under hydrothermal treatment whereas a

thermal treatment at 70 °C under atmospheric pressure produces a 3R<sub>1</sub> polytype.

Although the 3R<sub>1</sub> polytype is the most common polytype for synthetic LDH, many stacking sequences and polytypes are theoretically possible as demonstrated by Bookin and coworkers [5–7]. These authors have shown that the neighboring layers may be stacked in two different ways building two kinds of interlayers, either a prism (P-type) when OH groups lie one above another or an octahedron (O-type). Then, all possible polytypes can be separated into three different groups based on the interlayer polyhedron type: only O- or P-type, or alternating interlayers of both types. Both polytypes form trigonal prismatic interlayer polyhedra which are occupied by the interlayer anions. In the 3R<sub>1</sub> structure, adjacent layers are translated by a stacking vector (2/3, 1/3, 1/3) relative to each other. The 2H<sub>1</sub> structure is formed by an alternate stacking of layers rotated by 180° relative to each other. Both stacking forms can occur within the same crystallite leading to stacking faults into LDH structure and inducing broad and asymmetric X-ray diffraction peaks. Britto et al. [8] and Radha et al. [9] have studied stacking faults in LDH system using DIFFaX program and concluded that stacking faults and thermodynamic stability are correlated in LDH materials.

For all the applications cited above, the particle size and its distribution are key issues to achieve optimized performance of LDH. These materials can be easily prepared in laboratory by several methods [10] and the coprecipitation is probably the most commonly used allowing a fine tuning of LDH properties through the variation of many different synthesis parameters. However, the information on the particle size and size distribution are still

\* Corresponding author. Tel.: +33 473 407 104; fax: +33 473 407 108.

E-mail address: [Christine.TAVIOT-GUEHO@univ-bpclermont.fr](mailto:Christine.TAVIOT-GUEHO@univ-bpclermont.fr)  
(C. Taviot-Gueho).

scarce and the success in controlling particle morphology is also limited because no clear relationship between the synthetic method and the particle size/morphology has been established yet [11–13].

In this work, the influence of coprecipitation parameters such as the nature of the precipitant agent and the application of a hydrothermal treatment, on the microstructure, particle size and morphology of carbonate containing NiAl-LDH was investigated for the first time. The crystallite sizes determined by modeling X-ray diffraction peak broadening with linear combinations of spherical harmonics are discussed in comparison with TEM images.

## 2. Experimental section

### 2.1. Preparation of LDH samples

Different NiAl-CO<sub>3</sub> LDH samples were synthesized by three different methods derived from the coprecipitation: (1) the classical coprecipitation at constant pH, (2) under strong alkaline conditions and (3) using urea as retardant base agent. A solution of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O with a Ni/Al molar ratio of 2 was systematically used. For method (1), 40 mL of 1 M salt solution were slowly added under stirring into a reactor containing 200 mL of water. The reaction pH was maintained at a constant value of 10 by the simultaneous addition of an alkaline solution (2 M NaOH, 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). After 24 h, the reaction was stopped, the slurry was centrifuged, washed three times with deionized water and dried at room temperature.

In method (2), 10 mL of 5 M NaOH solution were added in one drop under stirring to 25 mL of 0.2 M metal salts solution (OH<sup>-</sup>/(ΣNi<sup>2+</sup>+Al<sup>3+</sup>)=10). The NaOH addition induced a pH increase from 3.1 to 13.5. After 1 h, the precipitate was recovered as described above.

In both cases, i.e. for methods (1) and (2), a part of the coprecipitation medium was transferred into a 40 mL capacity Teflon-lined stainless steel autoclave and heated at 120 °C under autogeneous pressure for 24 h. After the hydrothermal treatment, the autoclave was allowed to cool down to room temperature and the resulting green precipitate was recovered by centrifugation.

For the homogenous LDH precipitation involving the use of urea, i.e. method (3), 10 mL of 1 M metal salts solution were added to 80 mL of water containing 1.2 g of urea (urea/(ΣNi<sup>2+</sup>+Al<sup>3+</sup>)=1) and submitted to a hydrothermal treatment at 120 °C for 24 h.

### 2.2. Characterization

Chemical analyses (Ni, Al, C, S, H) were performed by X-ray fluorescence spectrometry. The amount of water molecules was determined from thermogravimetric analyses recorded on a Setaram TG-DTA 92 instrument in the temperature range 25–1000 °C with a heating rate of 5 °C/min. The presence of intercalated carbonate anions in all samples was evidenced by IR

spectroscopy, in attenuated total reflectance (ATR) mode using an FTIR Nicolet 5700 spectrometer (Thermo Electron Corporation), as indicated by the characteristic band at 1384 cm<sup>-1</sup>. IR analysis was also used to check the absence of nitrate anions in the solids. The chemical compositions of all samples are given Table 1. HT stands for hydrothermally treated samples.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Panalytical X'Pert Pro diffractometer in  $\theta/\theta$  geometry equipped with a real-time multistrips X'celerator detector using CuK $\alpha$ 1/2 radiation. The samples were side loaded in order to minimize texture effects. All profile refinements were carried out with the Fullprof suite [14] using the pseudo-Voigt function of Thompson, Cox and Hastings, and considering the R-3m space groups usually reported for LDH [15]. The background was refined by adjusting the height of pre-selected points for linear interpolation. The instrumental contribution to peak broadening was determined with a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard. Anisotropic size broadening was modelled in terms of spherical harmonics (SPH) and the crystallite average apparent size along each reciprocal lattice vector was calculated.

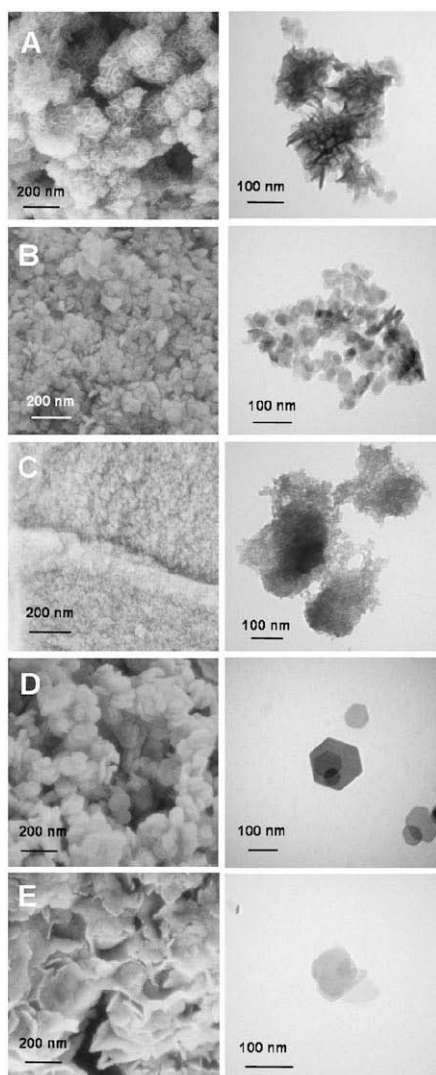
SEM images were obtained by a high-resolution scanning electron microscope (Zeiss supra 55 FEG-VP operating at 3 keV). Transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed on a Hitachi 7650 microscope at an acceleration voltage of 80 kV. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were performed at -196 °C with a Micromeritics ASAP 2020. The Brunauer-Emmett-Teller model was used to calculate the surface areas.

## 3. Results and discussion

The particle sizes of the samples are, as expected, very dependent on the synthetic route used for their preparation. SEM and TEM images of all samples before and after the hydrothermal treatment are displayed in Fig. 1. LDH consist of hexagonal platelet-shaped particles. In the present case, we observe a higher tendency to agglomerate as the particle size decreases and a net increase in the particle size upon the hydrothermal treatment. Interestingly, the “sand rose” aggregate disruption observed for NiAl1-HT compared to NiAl1 sample (Figs. 1A and B) suggests a dissolution re-precipitation process occurring upon the hydrothermal treatment. Indeed, hydrothermal conditions favor the solubility of solids, also favor a particle growth through an Ostwald ripening phenomenon that consists of the dissolution of the small particles and recrystallization around the biggest ones, thereby explaining the large particles obtained for NiAl1-HT of ca. 30 nm. Similarly, well-defined hexagonal platelets of ca. 140 nm are isolated after hydrothermal treatment for NiAl2-HT (Fig. 1D) whereas NiAl2 sample, obtained just after stirring, exhibits very small and ill-defined aggregated particles. It is noteworthy that NiAl2 sample was prepared in the presence of a strong basic medium and that this method leads to relatively large particles when followed with hydrothermal treatment. On the other hand, the homogenous LDH precipitation in presence of urea leads to thin platelets of ca. 80 nm but with irregular contours (Fig. 1E). One must say that bigger and well-defined particles can be prepared at higher

**Table 1**  
Synthesis methods and chemical compositions of NiAl-CO<sub>3</sub> LDH samples.

Sample	Synthetic conditions	Ratio Ni/Al	nH <sub>2</sub> O
NiAl1	Constant pH	1.9	3.3
NiAl1-HT	Hydrothermal treatment of NiAl1 (120 °C; 24 h)	1.9	2.7
NiAl2	in strong alkaline medium	2.6	2.9
NiAl2-HT	Hydrothermal treatment	3.0	1.8
NiAl3-HT	Urea decomposition under hydrothermal treatment	2.0	2.4

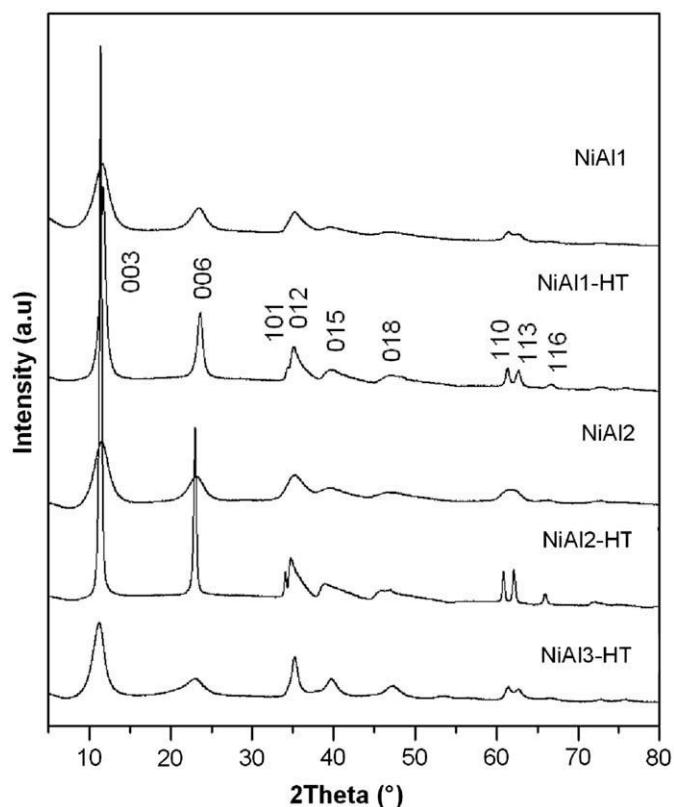


**Fig. 1.** SEM/TEM images of samples: (A) NiAl1, (B) NiAl1-HT, (C) NiAl2, (D) NiAl2-HT, (E) NiAl3-HT.

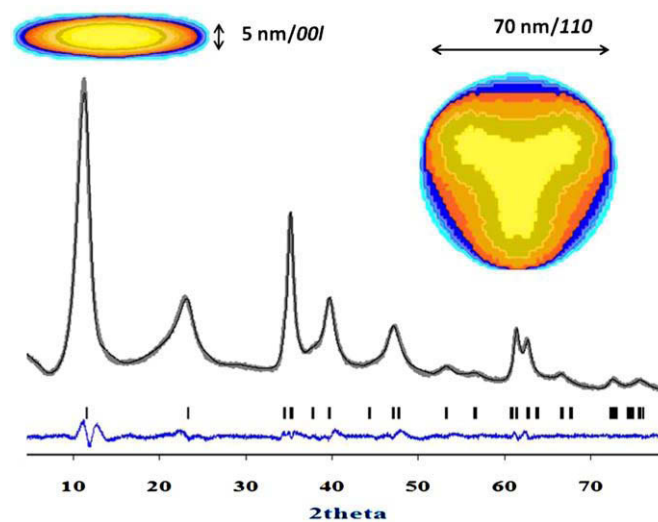
temperature (180 °C) using the urea method [12]. Yet, in the present study, for the sake of comparison, it was decided to perform all the hydrothermal treatments at the same temperature, i.e. 120 °C.

The surface area in LDH materials mainly originates from inter-particle pores, which may explain the high surface area observed for sand rose agglomerated NiAl1 particles. A high surface area is also exhibited by NiAl1-HT composed of well deagglomerated small particles. On the other hand, the low surface area observed with NiAl2 is likely to be due to a high level of particle aggregation with no inter-particle pores.

The diffraction pattern of NiAl2-HT sample (Fig. 2) shows quite sharp (00*l*) and (11*l*) peaks, typical of a well-crystallized material, whereas those corresponding to samples NiAl1 and NiAl3-HT exhibit anisotropic peak broadening, the extent of which increases as the crystallite size decreases. Furthermore, NiAl2-HT samples exhibit large and asymmetric (01*l*) reflections, indicating stacking faults that were already present in NiAl2 sample. Therefore, one can say that the hydrothermal treatment increases the crystallinity of the samples but does not alter the stacking arrangement nor eliminate stacking faults. Stacking faults are also visible on NiAl1 and NiAl1-HT samples. On the contrary, NiAl3-HT sample would exhibit less stacking faults as



**Fig. 2.** Powder XRD patterns of the NiAl-CO<sub>3</sub> LDH samples.



**Fig. 3.** Result of the profile refinement for NiAl3-HT sample prepared according to the urea method at 120 °C after a reaction time of 24 h (reliability factors :  $R_p$  (%)=7.3,  $R_{wp}$  (%)=6.2,  $R_{exp}$  (%)=2.6,  $\chi^2$ =5.7) together with a plot of the average apparent shape and the average apparent sizes in the directions indicated as obtained with the SHP approach. Experimental X-ray diffraction (grey), calculated (black), Bragg reflections (ticks) and difference profile.

judged from the symmetrical shape of the (01*l*) reflections. The layers in LDH can be stacked in such a way that the cations of neighboring octahedral sheets either are on the vertical of each other or are shifted by  $2a/3, b/3$ . These two stacking sequences, if extended throughout the crystal without faults, produce the two hexagonal (2H<sub>1</sub>) and rhombohedral (3R<sub>1</sub>) polytypes, respectively. A random arrangement of the hexagonal and rhombohedral

Table 2

Sample	$L_{001}$ (nm)	$L_{110}$ (nm)	Lattice parameter (nm)		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
			$c$	$a$	
NiAl1	3	10	2.2698(4)	0.30175(2)	131
NiAl1-HT	9	35	2.2459(2)	0.30172(1)	118
NiAl2	3	10	2.3006(4)	0.30249(4)	3
NiAl2-HT	55	200	2.3249(1)	0.304723(4)	43
NiAl3-HT	5	70	2.2839(2)	0.301898(6)	68

stacking sequences is likely to occur in NiAl1/NiAl1-HT and NiAl2/NiAl2-HT samples.

The probable presence of stacking faults in all cases precludes a structural refinement. However, a microstructural analysis was performed by modeling the peak broadening of the (0 0  $l$ ) and ( $h k 0$ ) reflections with linear combinations of SPH.

The refined microstructural parameters together with the refined cell parameters are presented in Table 2. As expected, we observe an increase in the cell parameter  $a$  with increase in the Ni/Al molar ratio in agreement with the difference in ionic radius. An increase in the cell parameter  $c$  is also observed when increasing the Ni/Al ratio which can be explained by lower electrostatic interactions between adjacent layers resulting from decrease in the layer charge density. No correlation can be made between the interlayer distance and the water content since the amounts calculated from TGA measurements certainly include physisorbed water molecules.

The average apparent diameter ( $L_{110}$ ) and thickness ( $L_{001}$ ) reported Table 2 have been obtained from the mean values obtained from (1 1 0) and (0 0  $l$ ) reflections, respectively. The results are fully consistent with TEM observations. Notwithstanding the disordered stacking arrangement phenomenon which alters only the (0 1  $l$ ), this agreement between XRD analysis and TEM is a clear proof that particle size is the main source of the observed anisotropic peak broadening. Furthermore, the fact that the values of particle size and crystallite size are coincident indicates that the particles are probably small single crystals.

A visual comparison of the calculated and experimental profiles for NiAl3-HT sample is given in Fig. 3 together with an "average apparent shape" and the average apparent size in the directions indicated as obtained with the SPH approach. The average apparent shape consists of thin platelets of pseudo-hexagonal symmetry, which are in perfect agreement with TEM observations, confirming once more the validity of the approach used.

#### 4. Conclusion

The structure, the microstructure and the morphology of diverse carbonate intercalated NiAl-CO<sub>3</sub> LDH phases prepared using different coprecipitation conditions were characterized. The microstructural analysis of the X-ray powder diffraction data indicates that size is clearly the main source of peak broadening even though a contribution due to stacking faults was clearly evidenced on the (1 0  $l$ ) reflections. The consistency of the results obtained with TEM observations confirms the validity of the approach used. A well crystalline LDH phase was obtained by combining a strong basic medium and hydrothermal treatment at 120 °C for 24 h but with a high stacking fault density. Interestingly, the hydrothermal treatment increases the crystallinity of the samples but does not eliminate stacking faults.

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Christelle Blavignac and Centre Imagerie Cellulaire Santé (Université Blaise Pascal) for access to TEM facilities.

#### Reference

- [1] X. Duan, D.G. Evans (Eds.), Structure and Bonding: Layered Double Hydroxides, Springer, Berlin/Heidelberg, 2006.
- [2] V. Rives, in: Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publisher, New York USA, 2001.
- [3] F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Clay surfaces—fundamentals and applications, Interface Science and Technology, Elsevier, 2004.
- [4] S.P. Newman, W. Jones, P. O'Connor, N. Stamiros, J. Mater. Chem. 12 (2002) 153.
- [5] A.S. Bookin, V.I. Cherkashin, V.A. Drits, Clays Clay Miner. 41 (1993) 558.
- [6] A.S. Bookin, V.A. Drits, Clays Clay Miner. 41 (1993) 551.
- [7] V.A. Drits, A.S. Bookin, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, John Wiley, New York, 2001, p. 39.
- [8] S. Britto, G.S. Thomas, P.V. Kamath, S. Kannan, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 9510.
- [9] A.V. Radha, C. Shivakumara, P.V. Kamath, Clays Clay Miner. 53 (2005) 520.
- [10] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides, Nova Science Publisher, Inc, New York, 2001, p. 1.
- [11] H.-W. Olf, L.O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, Appl. Clay Sci. 43 (2009) 459.
- [12] F. Kovanda, T. Rojka, Bezdicka, J. Solid State Chem. 182 (2009) 27.
- [13] S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. Perez-Ramirez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, Chem. Commun. (2005) 1453.
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, Newsletter of the Powder Diffraction Commission of the International Union of Crystallography 26 (2001) 12.
- [15] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, J. Phys. Chem. C 100 (1996) 8527.

This article is published as part of the *Dalton Transactions* themed issue entitled:

# Synthetic Solid State Chemistry

Guest Editor Duncan Gregory  
University of Glasgow, UK

Published in issue 26, 2010 of *Dalton Transactions*

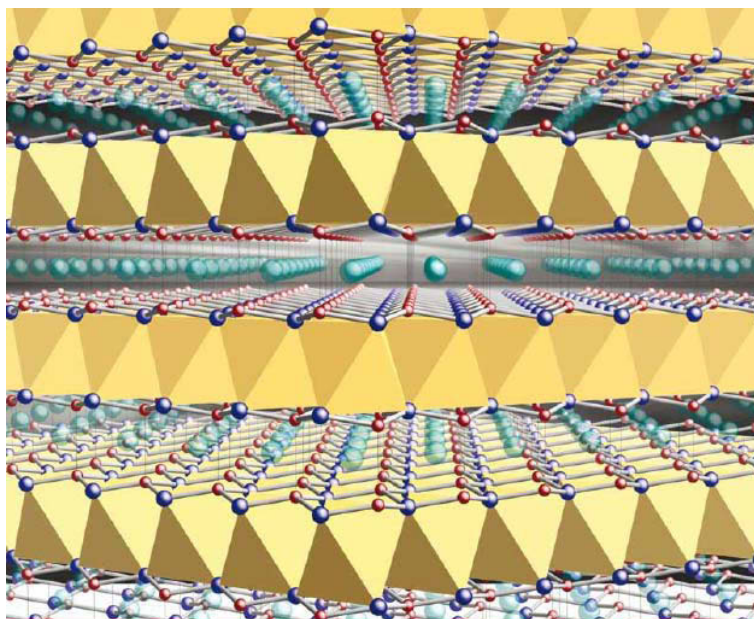


Image reproduced with the permission of Svilen Bobev

Articles in the issue include:

## PERSPECTIVES:

[Syntheses and characterization of some solid-state actinide \(Th, U, Np\) compounds](#)

Daniel E. Bugaris and James A. Ibers,  
*Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/b927026d

[Hybrid materials through linkage of chalcogenide tetrahedral clusters](#)

Paz Vaquero, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c000130a

## COMMUNICATIONS:

[Increasing the dimensionality of hybrid vanadium oxyfluorides using ionothermal synthesis](#)

Farida Himeur, Phoebe K. Allan, Simon J. Teat, Richard J. Goff, Russell E. Morris and Philip Lightfoot, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c000318b

[One-step synthesis of high-purity fluorine-capped inorganic nanoparticles](#)

Rakesh Voggu, Ajmala Shireen and C. N. R. Rao,  
*Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/b927355g

Visit the *Dalton Transactions* website for more cutting-edge inorganic and solid-state research  
[www.rsc.org/dalton](http://www.rsc.org/dalton)

# Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, *in situ* X-ray diffraction

Christine Taviot-Guého,\* Yongjun Feng, Azzam Faour and Fabrice Leroux

Received 25th January 2010, Accepted 14th April 2010

First published as an Advance Article on the web 20th May 2010

DOI: 10.1039/c001678k

Using time-resolved, *in situ* energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD), the formation of interstratified LDH structures, with alternate interlayer spaces occupied by different anions, have been demonstrated during anion exchange reactions. Novel hybrid LDH nanostructures can thus be prepared, combining the physicochemical properties of two intercalated anions plus those of the LDH host. A general trend is that inorganic–inorganic anion exchange reactions occur in a one-step process while inorganic–organic exchanges may proceed *via* a second-stage intermediate, suggesting that staging occurs partly as a result of organic–inorganic separation. Yet, other influencing parameters must be considered such as LDH host composition, LDH affinity for different anions and LDH particle size as well as extrinsic parameters like the reaction temperature. Hence, a correlation between the occurrence of staging phenomenon and the difficulty of the exchange of the initial anion is observed, suggesting that staging is needed to overcome the energy barrier in the case of the exchange by organic anions. Notwithstanding the  $\text{LiAl}_2$  system, staging has mainly been observed with  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH host so far, a peculiar LDH composition with a unique Zn/Cr ratio of two and a local order of the cations within the hydroxide layers. The formation of a higher order-staged intermediate than stage two, observed during the exchange reaction of  $\text{CO}_3^{2-}$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  anions with  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ –tartrate, is in favour of a Daumas–Herold model although this model implies a bending of LDH layers. The analysis of the X-ray powder diffraction pattern of  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ –Cl/tartrate second-stage intermediate, isolated almost as a pure phase during the exchange of  $\text{Cl}^-$  with tartrate anions in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH, indicates a disorder in the stacking sequence and a relative proportion of the two kinds of interlayers slightly different from 50/50. Besides, the microstructural analysis of the XRD pattern reveals a great reduction of the stacking thickness during the anion exchange process but with no change of the in-plane coherent length, therefore no in-plane deformation of LDH host layers. Finally, the anion exchange properties of  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ –Cl/tartrate, investigated by means of EDXRD, show highly selective anion-exchange reactions, leading to the formation of new second-stage intermediates that cannot be prepared starting from the mono-intercalated  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ –Cl. This “ $\text{Zn}_2\text{Cr}$ –Cl/tartrate approach” might constitute a new route for the synthesis of various mixed organic–inorganic anions-exchanged forms of LDH.

## Introduction

Layered double hydroxides, LDH, are a subgroup of the general class of layered solids that includes such materials as graphite, layered silicates or clays, layered perovskites and layered dichalcogenides. Typical of the class of layered solids, LDH readily form intercalation compounds into which a variety of anionic guest species can be inserted.<sup>1–3</sup> The LDH host layers, of positive charge, consist of octahedral hydroxide layers that can accommodate numerous divalent and trivalent cations, forming partial solid solutions in most cases. LDH are represented by the formula  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{m-}_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , abbreviated hereafter as  $\text{M}^{2+}_R\text{M}^{3+}\text{-A}^{m-}$ , where  $R = 1-x/x$  is the molar ratio of divalent  $\text{M}^{2+}$  to trivalent  $\text{M}^{3+}$  cations within the hydroxide layers, and  $\text{A}^{m-}$  is the interlayer anion of valence  $m$ . Because of the large

range of variation of the substitution rate  $x$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) within LDH layers, and consequently the layer charge, the number and forms of guest species that have been inserted into LDH vastly exceeds those reported for other classes of layered intercalation compounds.<sup>2</sup> Accordingly, LDH exhibit physical and chemical properties of both fundamental and practical interest and they have long been the focus of research in the fields of mineralogy and materials science. Formed in nature by the weathering of basalts or by precipitation from saline lakes,<sup>4</sup> the crystal structures of LDH minerals have been described in detail.<sup>5,6</sup> LDH have also been reviewed in the context of the origins of life, displaying the ability to concentrate, protect, and activate simple organic anionic species of possible relevance to the earliest organisms.<sup>7</sup> Furthermore, LDH can readily be prepared in the laboratory through numerous synthesis routes, for various  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  and  $\text{A}^{m-}$  compositions, with a precise control of the layer charge density  $x$ , of the particle size allowing to fit the properties of LDH to applications in a large number of fields such as in catalysis,<sup>8</sup> waste water treatment,<sup>9</sup> as electrochemical sensors<sup>10</sup> and so on.

CNRS, UMR 6002, LMI, F-63177 AUBIERE - Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, BP 10448, F-63000, CLERMONT-FERRAND. E-mail: christine.TAVIOT-GUEHO@univ-bpclermont.fr

During the last decade, LDH materials have attracted much attention for the development of hybrid materials. Indeed, the ease with which various inorganic and organic anions can be accommodated into the two-dimensional expandable interlayer space of LDH, together with their environment-friendly and bio-compatible characters, bring LDH a high level of interest for the development of advanced nanostructured materials. According to the classification stated by Romero and Sanchez,<sup>11</sup> LDH belong to Class I hybrids including all systems where only van der Waals, hydrogen bonding or electrostatic forces are present between the organic and inorganic components. Despite these weak interactions between LDH host and intercalated species, the properties of the latter can be strongly affected by the geometrically constrained environment supplied by LDH host, hence the properties of hybrid LDH assemblies generally differ from those of the pure guest species. Moreover, embedding active species within LDH host may also improve their chemical, photochemical, and thermal stability and influence their release during application.

An important and promising field of application of hybrid LDH is that of optical devices and pigments. The literature already offers several examples of LDH–organic chromophore nanostructured assemblies.<sup>12</sup> Human health is another field of increasing interest for the use of bio-nanohybrids and in the last few years, studies considering the possible use of LDH as “drug containers” have been raised.<sup>13</sup> The last field with advanced LDH applications is that of polymer nanocomposites. A steady increase of articles related to the use of LDH as filler in polymers is observed in the literature.<sup>14</sup> LDH–polymer interactions, as well as physical confinement, are manifested in material key properties and these systems have been found suitable for mechanical reinforcement, in permeation and flame retardancy applications.<sup>15</sup>

The staging phenomenon for LDH materials, first evidenced by O'Hare *et al.* in 1998 for  $\text{LiAl}_2$  systems<sup>16</sup> and lately in 2003 by our group for other LDH host compositions,<sup>17</sup> conceptually

opens new possibilities for tailoring hybrid LDH nanostructures. Theoretical models consider staging as a way to reduce the energy barrier to intercalation reactions by localizing the new guests in certain interlayer regions, thus lowering the energy required to prise the layers apart. For a long time, staging had been reported essential in graphite compounds and, in a few occasions, in layered dichalcogenides and layered silicates.<sup>18</sup> Staging in graphite intercalation compounds corresponds to a thermodynamically reversible phenomenon in which  $n$  host layers separate near-neighbour pairs of guest layers in a stage- $n$  structural arrangement, and such structures can reversibly transform from stage- $n$  to stage  $n \pm 1$ . For LDH and the other layered solids cited above, the term “interstratification” is more appropriate, corresponding to a thermodynamically irreversible phenomenon in which two or more distinct structural elements stack sequentially in a regular or irregular pattern. However, this regular stacking being reminiscent of staging behaviour in graphite, the term “staging” is often used for ordered interstratified structures.

Only “second-stage” LDH structures, with alternate interlayer regions occupied by different anionic species, have been reported so far.<sup>17,19–21</sup> Because of the scarcity of staging phenomenon in LDH system, or the lack of experimental evidence, the reasons it takes place have not been clearly established yet. In the present paper, is described the anion exchange chemistry of LDH investigated by means of time-resolved, *in situ* energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments. In particular, the reaction mechanism of the formation of interstratified LDH intermediates was probed for a series of anion exchange reactions and some of the key parameters, by which interstratification occurs, are emphasised.

The formation of these interstratified LDH structures expands the intercalation chemistry of LDH and demonstrates again the chemical and structural malleability of LDH system. Novel hybrid LDH nanostructures can thus be prepared, combining the physicochemical properties of two intercalated anions plus those of LDH host.



**Christine Taviot-Guého**  
(LMI) UMR 6002 CNRS on layered double hydroxides, where her main interests are on the structural chemistry of hybrid LDH assemblies and staging phenomena.

*Christine Taviot-Guého obtained a PhD in Chemistry and Materials Science in 1995 at the University of Nantes (France) at the Institut des Matériaux Jean Rouxel. After a research assistant position at BP Chemicals (Sunbury on Thames, UK), she has been working as Reader in Inorganic Chemistry at Blaise Pascal University in Clermont-Ferrand (France) since 1996. She has been doing her research at the Inorganic Materials Laboratory*



**Yongjun Feng**  
He did his undergraduate studies in Chemical Engineering at Beijing University of Chemical Technology (China). Now, he focuses on developing non-platinum metal electrocatalysts for oxygen reduction for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and hydrogen evolution.

*Yongjun Feng has been employed as a postdoctoral researcher in Prof. Alonso-Vante's group (Electrocatalysis) at the Laboratory of Catalysis in Organic Chemistry at the University of Poitiers (France) since 2007. He obtained his PhD in Chemistry and Materials Science in 2006, under the supervision of Dr C. Taviot-Gueho at the Inorganic Materials Laboratory UMR 6002 CNRS at Blaise Pascal University (Clermont-Ferrand, France).*



## Experimental

### Synthesis

The starting LDH host materials were prepared either by direct coprecipitation method ( $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cr-NO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$ ) or by anion-exchange process ( $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$ ) as describes in a previous paper.<sup>21</sup> On the other hand,  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  second-stage phase was prepared in the laboratory by repeating the EDXRD experiment described below and quenching the reaction when the concentration of the intermediate is expected to be greatest. The elemental analysis of LDH host phases was performed at the Vernaison Analysis Center of CNRS by inductively coupled plasma (ICP) emission.  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  LDH particles with an equivalent hydrodynamic diameter of 250 nm, measured by photon correlation spectroscopy (nanosizer Nano ZS, MALVERN Instrument), were obtained *via* centrifuge separation at 2000 rpm for 20 min of a freshly coprecipitated  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  LDH suspension (no ageing step).

### Analysis

**Time-resolved, *in situ* energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments.** Experiments were carried out on Station 16.4 of the U.K. Synchrotron Radiation Source at the Daresbury Laboratory, using an experimental setup reported elsewhere.<sup>21,22</sup> EDXRD individual spectra were collected at a fixed detector angle of  $1.625^\circ$ , with acquisition times ranging from 10 to 60 s. Anion exchange reactions were performed in glass ampoules contained within a temperature-controlled block. In a typical experiment, a 0.4 M solution of monovalent guest species was added dropwise to a suspension of 250 mg of the desired LDH in 10 mL of water, using a syringe pump system. Note that slow addition of the guest species was necessary owing to the very rapid nature of the reactions. The exchange reactions for a series of inorganic ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) and organic (tartrate, succinate, adipate, vinyl benzene sulfonate (VBS), dodécylsulfate (DS), 9,10-anthraquinone-2-sulfonate (AQS)) anions were thus examined at different temperatures *i.e.* 10, 20 and  $55^\circ\text{C}$ . Spectra were recorded

all along the reaction, at different anion/LDH ratios in solution converted into theoretical anion exchange rates (AEC). Individual spectra were collected with an acquisition time of 60 s.

The experimental conditions *i.e.* the concentration of the guest anion solution, the addition rate and the reaction temperature, for all the anion exchange reactions investigated by EDXRD, are as follows: 0.2 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/20 °C, 0.2 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/55 °C and 0.2 M/0.059 mL min<sup>-1</sup>/10 °C for the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$  exchange reactions in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH; 0.2 M/0.047 mL min<sup>-1</sup>/20 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$  in  $\text{Mg}_2\text{Cr}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al}$ ; 0.2 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/10 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.4 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/10 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$  and  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.4 M/0.047 mL min<sup>-1</sup>/55 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{VBS}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.4 M/0.071 mL min<sup>-1</sup>/55 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{DS}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.032 M/0.059 mL min<sup>-1</sup>/55 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{AQS}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.1 M/0.059 mL min<sup>-1</sup>/55 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.2 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/20 °C for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{succinate}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ; 0.2 M/0.094 mL min<sup>-1</sup>/55 °C for  $\text{tartrate} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{tartrate} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ .

The competition reaction between tartrate and VBS anions, in the presence of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$ , was conducted at  $55^\circ\text{C}$ , with a solution of equimolar amounts of tartrate (0.1 M) and VBS (0.2), added at a rate of 0.047 mL min<sup>-1</sup> to a suspension of 250 mg of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  in 10 mL of water. Individual spectra were collected with an acquisition time of 60 s.

**Data analysis.** An automated Gaussian fitting routine was used to obtain the peak areas of the Bragg reflections.<sup>23</sup> These values are then converted to the extent of reaction at time  $t$ ,  $\alpha(t)$ , defined as  $\alpha(t) = I_{hkl}(t)/I_{hkl}(\text{max})$  where  $I_{hkl}(t)$  is the area of a given peak at time  $t$ , and  $I_{hkl}(\text{max})$  is the maximum area of this peak.

**Powder X-ray diffraction.** The powder X-ray diffraction patterns of the starting materials and quenched phases were recorded on an X'Pert Pro Philips diffractometer using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation and equipped with an X'Celerator detector. Divergence and receiving slits were  $1/16^\circ$  and 1 mm, respectively. The diffracted beam was collected over a range of  $2.0\text{--}90^\circ$  ( $2\theta$ ), with a step size of  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) and a counting time of 600 s/step.



**Azzam Faour**

dergraduate studies in Chemistry at Lebanese University, Beirut, Lebanon.

*Azzam Faour is currently a PhD student in Chemistry and Materials Science at Blaise Pascal University (Clermont-Ferrand, France) at the LMI (Inorganic Materials Laboratory) UMR 6002 CNRS, doing research on layered double hydroxides. He holds a Master's degree in solid state chemistry (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M, LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France). He did his un-*



**Fabrice Leroux**

LDH materials developed as nanoreactors for carbon replica as nanofiller in polymer and biopolymer nanocomposites as well as containers as fire retardant or as corrosion inhibitors in coatings or for other self-healing properties.

*Fabrice Leroux leader of the team "layered double hydroxide", is a CNRS Research Director. He completed his PhD in 1995 at the Institut des Matériaux Jean Rouxel, and was a postdoctoral fellow at the University of Waterloo for Prof. Linda Nazar. After working at Centre de Recherche sur la Matière Divisée with Prof. François Béguin, he joined Prof. Jean-Pierre Besse at Laboratoire des Matériaux Inorganiques. His present research focuses on hybrid*

The cell parameters were determined from peak profile analysis using Fullprof program (Full Pattern Matching).<sup>24a</sup> Refinements were carried out in the space group  $R\bar{3}m$  usually reported for LDH. In order to take into account anisotropic size effects in the broadening of the Bragg reflections, the peak profiles were modeled by the TCH pseudo-Voigt profile function using a linear combination of spherical harmonics.<sup>24b</sup>

## Results and discussion

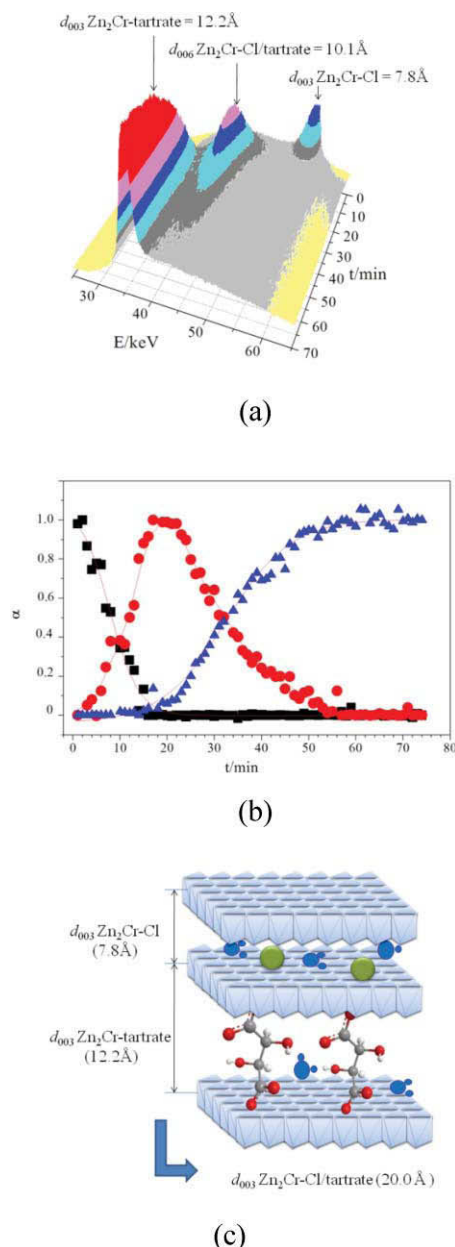
The ability of  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to form second-stage intermediates was first demonstrated by O'Hare *et al.* using EDXRD.<sup>16</sup> These authors have shown the interest of this technique in solid state kinetics and, particularly, in the intercalation chemistry of lamellar materials.<sup>25</sup> By employing the entire spectral range of the radiation produced by the synchrotron radiation source, the total flux is very high and this allows probing the processes during the reaction, in solution in the present case, within very short acquisition times in the order of seconds in some cases.

Though not clearly specified by the authors, one might think in the first place that staging in  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which is a rare example of LDH presenting an ordered structure, stems from this structural singularity.<sup>26</sup> However, phenomena related to staging have since been observed for more common LDH host compositions such as  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}_R\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cr}$ , and  $\text{Mg}_R\text{Al}$ , reported by our group and others.<sup>17,19,21,27</sup>

By means of EDXRD technique, we have investigated LDH anion exchange reactions for a series of inorganic ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) and organic (tartrate, succinate, adipate, VBS, DS, AQS) anions, for different LDH host compositions ( $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}_R\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Mg}_R\text{Al}$ ). The experimental set-up used permits the carrying out of anion exchange reactions in exactly the same conditions as in the laboratory, *i.e.* using a large volume of sample that can be kept at a controlled temperature, at a fixed pH value, under nitrogen atmosphere and so on. The aim of the present study is to determine whether staging could be related to the chemical composition of the hydroxide layers, and/or the nature of the interlayer species. We also examined the effects of the reaction temperature and LDH particle size.

### Formation of $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}/\text{tartrate}$ second-stage intermediate

Fig. 1 is illustrative of the type of data that can be obtained by EDXRD and corresponds to the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$  exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH. The energy range of interest for this study was between 35 and 65 keV, corresponding to  $d$ -spacings between 20 and 4 Å, which allows basal diffraction peaks due to both the starting phase, any intermediate and product to be monitored continuously and simultaneously. As can be seen in Fig. 1(a), the immediate decay of the 003 Bragg reflection due to  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}$  ( $d_{003} \sim 7.8$  Å), following the addition of tartrate incoming anions, is accompanied by the growth of a reflection at  $\sim 10.1$  Å that can be assigned to the 006 reflection of  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}/\text{tartrate}$  assuming an ordered interstratification. Indeed, the basal spacing  $d_{006} = 2 \times d_{003} = 20.2$  Å is equal to the sum of the  $d$ -spacings characteristic of  $\text{Cl}$  ( $d_{003} \sim 7.8$  Å) and tartrate ( $d_{003} \sim 12.2$  Å) end-members which strongly suggests a regular stacking of the two types of galleries (Fig. 1(c)). If we keep on adding the tartrate anion solution, the



**Fig. 1** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$  exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH: (a) 3D stacked plot and (b) the corresponding  $\alpha(t)$  plot showing the evolution of  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}$  host 003 (■),  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}/\text{tartrate}$  intermediate 006 (●) and  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-tartrate}$  product 003 (▲) reflections with time; (c) a schematic representation of the structure of  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-Cl}/\text{tartrate}$  second-stage intermediate with alternate interlayers occupied by tartrate and  $\text{Cl}^-$  anions. The reaction was performed at room temperature ( $20^\circ\text{C}$ ) with an addition rate of the tartrate anions solution 0.2M of  $0.094\text{ mL min}^{-1}$ .

growth of the fully exchanged phase *i.e.*  $\text{Zn}_2\text{Cr}\text{-tartrate}$  is finally observed.

LDH anion-exchange reactions appeared to be very fast reactions, with reaction times of less than 1 min to reach completion at room temperature for all the reactions examined here. Therefore, in order to study these reactions in detail, it was necessary to slow the reaction down by adding the anion guest solution in a dropwise manner, using a syringe pump system. On the other

hand, this experimental setup impedes a full quantitative kinetic analysis of the EDXRD data; the decay or the growth of the Bragg peaks observed here cannot be reliably used to access kinetic parameters.

Owing to the poor crystallinity of such intermediate species and the difficulty of resolving corresponding reflections, great care was taken in analyzing the EDXRD data. Hence, to ensure the validity of the interpretations, calculations of the extent of reaction and quenching studies were performed, as described hereafter.

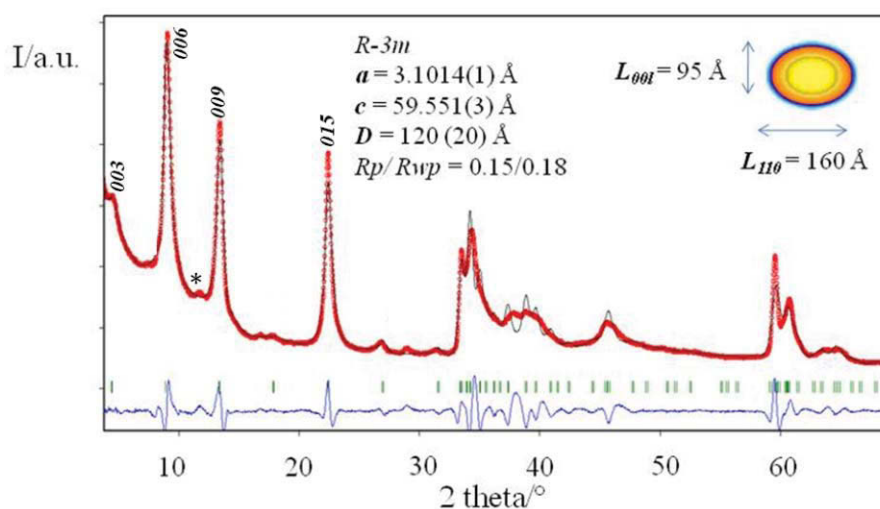
The integrated intensity of the Bragg reflections can be used to calculate the extent of reaction  $\alpha$  at time  $t$ ,  $\alpha(t)$ , for each component (Fig. 1(b)). The crossing of  $\alpha(t)$  curves at  $\alpha \sim 0.5$  confirms this exchange reaction to be a two-step consecutive process, with first a conversion of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  starting phase to  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  second-stage intermediate followed by the conversion of this intermediate to  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$  fully exchanged product.

To gain more insight into the nature of this intermediate, we tried to isolate this phase by repeating the reaction and quenching it at the point where the concentration of the intermediate is expected to be greatest, based on  $\alpha(t)$  plots. The powder X-ray diffraction pattern of the quenched material presented in Fig. 2 indicates the presence of a  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  intermediate as the major phase with trace amounts of the starting phase, preventing the determination of the chemical composition of the intermediate. Yet, the detection of the 003 reflection at  $\sim 19.8$  Å and the values of the cell parameters, calculated from the profile refinement of the X-ray diffraction pattern, provide irrefutable proof that a second-stage material is formed. It is likely, however, that this intermediate does not display a regular interstratified Cl-/tartrate structure. Indeed, the very low intensity of the 003 reflection as well as the broadness of the basal reflections, strongly suggest a disorder in the stacking sequence and probably a relative proportion of the two kinds of interlayers slightly different from 50/50.<sup>28</sup> In addition, the fact that  $\alpha(t)$  curves for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  and  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  intermediate cross below 0.5 ( $\sim 0.4$ ) indicates that the loss of coherent diffraction from  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  occurs more rapidly than

the gain of coherent diffraction from  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ , further confirming the above hypothesis of intercalation occurring in a statistical fashion.

The size of the coherent domains was determined from X-ray diffraction peak profile analysis using the TCH pseudo-Voigt profile function and a linear combination of spherical harmonics (SPH) as implemented in Fullprof suite. The average size of the coherent domain  $D$  considerably decreases upon  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$  exchange, from 340 Å (anisotropy: 120 Å) for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  to 120(20) Å for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  and 130(30) Å for  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$ . The SPH approach allows the calculation of the size of the scattering domains along the  $c$ -stacking direction ( $L_{001}$ ) and in the  $a,b$  plane ( $L_{110}$ ): 550/220 Å ( $L_{001}/L_{110}$  in Å) for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$ , 95/160 Å for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  and 100/175 Å for  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$ . These values reveal an important loss of coherency in the stacking direction during the first step of the exchange reaction, corresponding to the formation of the second-stage intermediate, while the dimension in the  $a,b$  plane is almost not modified all along the exchange process. The length of the stacking sequence  $L_{001}$  can also be used to calculate the number of repeat units or repeat distances  $d_{003}$ , by dividing  $L_{001}$  by  $d_{003}$ . Hence, while a stacking of approximately 70 repeat units is found with  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$ , the calculation gives only eight interlayers for both  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  (*i.e.* 4 Cl/tartrate pairs) and  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$  samples.

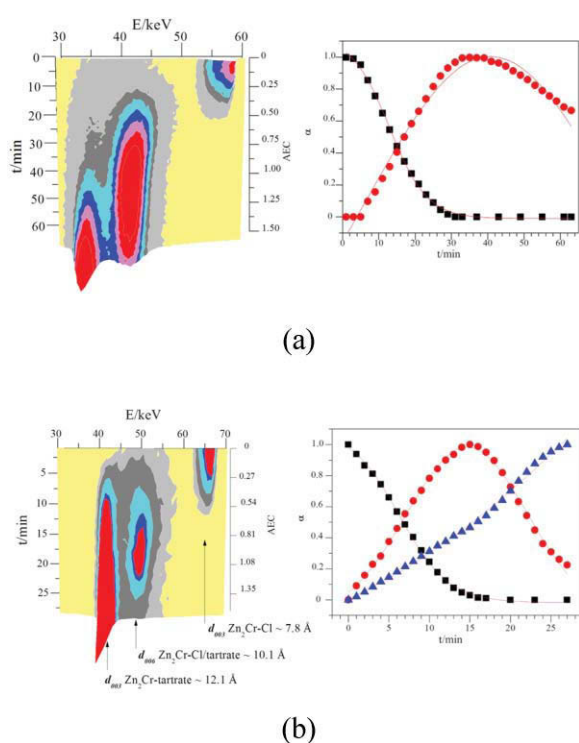
Two important insights into the overall process of intercalation in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH can be derived from this microstructural study. First, the important loss of coherency, in the first step of the reaction, is in favour of a statistical nucleation of the guest molecules at the edge of the crystallites. Secondly, the fact that the in-plane coherent dimension  $L_{110}$  remains almost constant all along the process might indicate that the diffusion of the guest anions within the interlayer space occurs without any bending or corrugation of the hydroxide layers. Yet, one must keep in mind that X-ray diffraction provides an average measurement of the dimension of the coherent domains, which does not exclude the presence of local structural defects inside them.



**Fig. 2** Powder X-ray diffraction patterns and results of the profile refinements for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ : experimental data (circle), calculated data (solid line), Bragg reflections (ticks), and difference profile. The average particle size was obtained with the spherical harmonics model. The asterisk indicates the presence of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  in a small amount.

### Effect of the temperature

The temperature dependence for the  $\text{Cl}^- \rightarrow$  tartrate exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  was examined (Fig. 3). As expected, increasing the temperature first increases the reaction rate but also causes a change from consecutive ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^-/\text{tartrate} \rightarrow \text{tartrate}$ ) to parallel processes with a route going through a direct transformation (one-step process:  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{tartrate}$ ) (Fig. 3(b)). Since the energy of the system is expected to increase with temperature, it is reasonable to think that the energy barrier to reaction will be more facile to overcome at higher temperature, hence explaining the direct transformation to  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$ . The  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  sample being quite heterogeneous in terms of particle size, we first attributed these parallel processes to different reactivities depending on the particle sizes. Yet, this parameter examined below did not show any effect on the conditions of appearance of parallel processes. Another explanation, proposed elsewhere,<sup>29</sup> would be that consecutive processes arise from an ordered replacement of interlayer anions while a random replacement would lead to parallel processes. Besides, the influence of the temperature on staging phenomena has been discussed by Safran in a theoretical study on staging in graphite intercalation compounds.<sup>30</sup> By establishing the staging Hamiltonian, Safran showed that there was a maximum temperature  $T_m$  above which only the fully

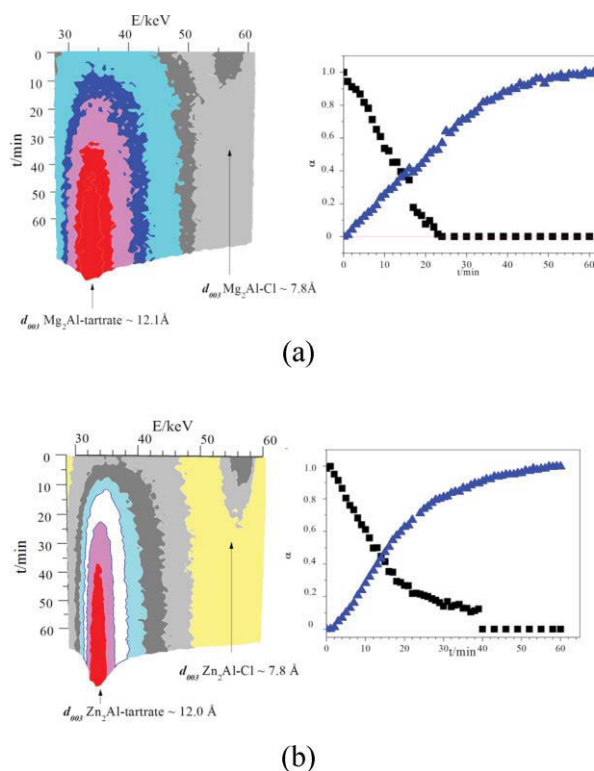


**Fig. 3** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $\text{Cl}^- \rightarrow$  tartrate exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH, recorded at different temperatures and for different addition rates of the tartrate anions solution: (a)  $10^\circ\text{C}/0.059\text{ mL min}^{-1}$ , (b)  $55^\circ\text{C}/0.094\text{ mL min}^{-1}$ . 3D stacked plots are displayed on the left and the corresponding  $\alpha(t)$  plot on the right, showing the evolution of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl}$  host 003 (■),  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  intermediate 006 (●)  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$  product 003 (▲) reflections as function of time. The amount of tartrate anions added in solution is converted in theoretical anion exchange rates (AEC), given on the right scale of the 3D stacked plots.

exchanged phase exists. One can thus infer that the value of  $T_m$  for the  $\text{Cl}^- \rightarrow$  tartrate exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH host is a little above  $55^\circ\text{C}$ .

### Effect of the chemical composition of LDH host

The same anion exchange reaction, *i.e.*  $\text{Cl}^- \rightarrow$  tartrate exchange, was conducted with other LDH hosts to see the effect of the cationic composition of LDH hydroxide layers. As shown on Fig. 4, no reflections attributable to any intermediate phases can be seen during the exchange reactions with  $\text{Mg}_2\text{Al}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al}$  hosts, suggesting that these reactions proceed directly to the fully exchanged products. Note that the crystallinity of these systems is rather poor and make detection difficult. However, the crossing of  $\alpha(t)$  curves, close to 0.5, unequivocally confirms the one-step nature of these processes: as  $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$  phases are consumed,  $\text{Mg}_2\text{Al-tartrate}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al-tartrate}$  products are formed at almost comparable rates. The fact that  $\alpha(t)$  curves cross somewhat below 0.5 might indicate here that a significant number of interlayer spaces must be filled by tartrate anions, to give coherent diffraction, and that some  $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$  are probably consumed before any product phases are visible.

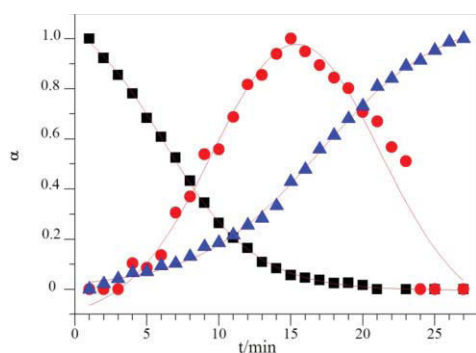


**Fig. 4** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $\text{Cl}^- \rightarrow$  tartrate exchange reaction in (a)  $\text{Mg}_2\text{Al}$  LDH and (b)  $\text{Zn}_2\text{Al}$  LDH. 3D stacked plots are displayed on the left and the corresponding  $\alpha(t)$  plots on the right, showing the direct transformation of the host phase (■) into the product (▲). The reactions were performed at room temperature ( $20^\circ\text{C}$ ) with an addition rate of the tartrate anions solution  $0.2\text{ M}$  of  $0.047\text{ mL min}^{-1}$ .

By the chemical composition of the hydroxide layers, we also refer to the cation ordering and the observed differences in intercalation behaviour between  $\text{Zn}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al}$  and  $\text{Mg}_2\text{Al}$  LDH hosts which may partly originate from this parameter. Indeed, it

is noteworthy that  $Zn_2Cr$  exists for only one ratio  $R = Zn/Cr = 2$ , while  $R$  varies in the range between 2 and 5 for  $Zn_RAl$  and  $Mg_RAl$ . Ordering is highly probable for a  $M^{2+}/M^{3+}$  ratio equal to 2, since for this ratio it is difficult to satisfy both the disordering of cations and the trivalent cation avoidance rule. A local description of the arrangement around cations, by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), has concluded unambiguously to a local cationic ordering for  $Zn_2Cr$  LDH host while there is no evidence for cationic order in  $Zn_2Al$ .<sup>31</sup> A comparison with the ordered  $LiAl_2$  system, for which staging has been observed more often, brings us to say that staging and cation ordering might be linked phenomena. However, Grey *et al.* have shown recently,<sup>32</sup> by multinuclear NMR spectroscopy, that  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  cations are also fully ordered in  $Mg_2Al$ , a LDH host composition for which we have not observed staging.

Interestingly, EDXRD data also show an important loss of coherency for  $Zn_2Al$  LDH host when suspended in water, contrasting with the high crystallinity of the powder sample measured by conventional X-ray diffraction, higher than that of  $Zn_2Cr$  host. Such a loss of coherency is likely to reflect a higher reactivity in solution for  $Zn_2Al$  than for  $Zn_2Cr$  and accordingly no need of energy gain *via* a staging pathway. This observation led us to examine the effect of LDH particle size on the occurrence of staging, since a higher chemical reactivity is often associated to smaller particle size materials. In Fig. 5, are EDXRD data for  $Cl^- \rightarrow$  tartrate exchange in  $Zn_2Cr$  with an average particle size around 250 nm, while data reported in Fig. 3(b) were obtained for  $Zn_2Cr-Cl$  with an average particle size above 1  $\mu m$ . Surprisingly, the particle size has no effect on the reaction rate neither on the two exchange pathways.



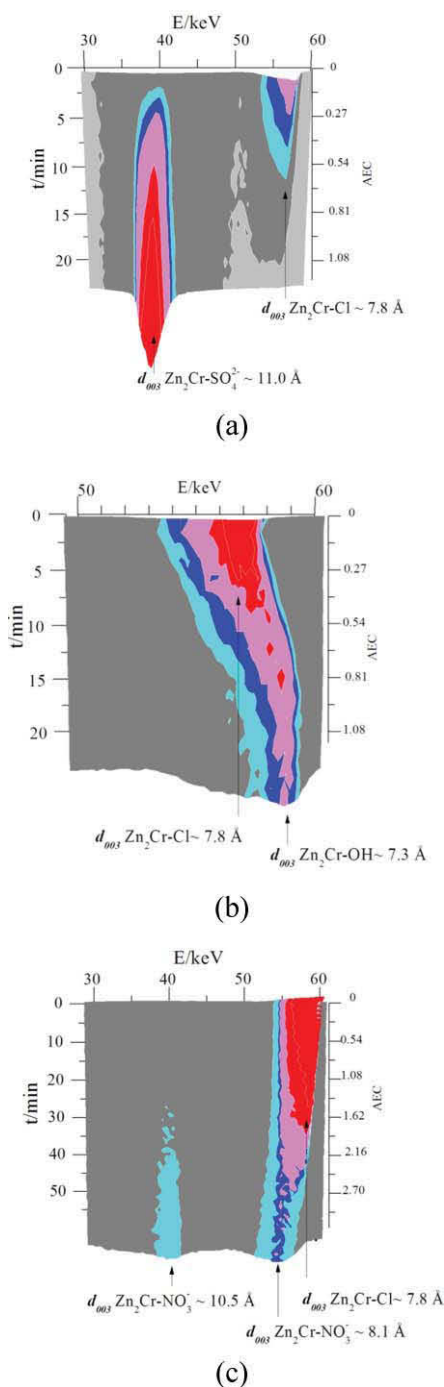
**Fig. 5** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $Cl^- \rightarrow$  tartrate exchange reaction in  $Zn_2Cr$  LDH:  $\alpha(t)$  plot showing the evolution of  $Zn_2Cr-Cl$  host 003 (■),  $Zn_2Cr-Cl$ /tartrate intermediate 006 (●)  $Zn_2Cr$ -tartrate product 003 (▲) reflections as function of time. The average particle size of the starting  $Zn_2Cr-Cl$  phase is  $\sim 250$  nm. The reactions were performed at 55 °C with an addition rate of the tartrate anions solution 0.2 M of 0.094 mL  $min^{-1}$ .

#### Effect of the identity of the intercalating and deintercalating anions

Only LDH “second stage” intermediates with consecutive galleries occupied alternatively by organic and inorganic anions have been reported so far. Moreover, it should be noted that staging is not seen with all organic anions and that it remains quite a rare phenomenon in LDH system. To illustrate this point, EDXRD

experiments performed with many different inorganic and organic anions are described hereafter.

Hence, the exchange of chloride anions with a series of inorganic anions ( $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) in  $Zn_2Cr$  LDH host is depicted in Fig. 6. Assuming that staging is a low temperature process, the



**Fig. 6** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $Cl^- \rightarrow A^{m-}$  exchange reaction in  $Zn_2Cr$  LDH: (a)  $A^{m-} = SO_4^{2-}$ , (b)  $A^{m-} = OH^-$  and (c)  $A^{m-} = NO_3^-$ . 3D stacked plots showing the direct transformation of the host phases into the products. The reactions were performed at 10 °C with an addition rate of the guest anion solutions – ( $SO_4^{2-}$ ) = 0.2 M / ( $OH^-$ ) = ( $NO_3^-$ ) = 0.4 M – of 0.094 mL  $min^{-1}$ . The amount of guest anions added in solution is converted in theoretical anion exchange rates (AEC), given on the right scale of the 3D stacked plots.

reactions were carried out at low temperature (10 °C) to increase our chance of observing any intermediate. However, in neither case was staging observed and the extent of reaction *vs.* time curves  $\alpha(t)$  all cross close to  $\alpha \sim 0.5$ . The exchange reactions proceed directly from  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$  to the fully exchanged materials but with different reaction rates as deduced from the theoretical anion exchange rates (AEC) given on the right scales of the 3D stacked plots. Indeed, the rate of reaction is found much greater for the intercalation of  $\text{SO}_4^{2-}$  than for the intercalation of  $\text{OH}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . This trend is consistent with the affinity order of LDH hosts for these anions, determined elsewhere from microcalorimetry measurements<sup>33</sup> and equilibrium constants calculations.<sup>34</sup> Notwithstanding the absence of intermediate phase, the investigation of the exchange with  $\text{OH}^-$  is of interest. Indeed, this intercalate, often called meixnerite phase, is difficult to characterise as a powder under air conditions owing to its strong basic character and the consequent rapid conversion into a carbonate intercalate. By conducting the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$  exchange reaction under nitrogen atmosphere, we were able to characterise OH intercalate as a pure phase and characterised by an interlayer distance of  $d_{003} \sim 7.3$  Å. On the other hand, the present EDXRD data provide an experimental evidence for the existence, often contested in the literature, of two intercalates with nitrate anions ( $d_{003} = 10.5$  Å and 8.1 Å) appearing almost simultaneously in solution and attributed to different orientations of intercalated nitrate anions.<sup>35</sup> However, the interlamellar distances usually reported are around 8 and 9 Å for horizontal and vertical orientations of the nitrate anions, respectively. EDXRD measurements being performed in solution, the large interlayer distance observed here, 10.5 Å, may be attributed to a high hydration state of nitrate anions.

The exchange of chloride anions in  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$  with organic anions like succinate, vinyl benzene sulfonate (VBS), dodecylsulfate (DS), 9,10 anthraquinone-2-sulfonate (AQS) and ferricyanide  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , was also examined by EDXRD. Except for  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{succinate}$  exchange (Fig. 7), the reactions were observed to be one-step processes in all the other three cases, proceeding directly to the fully exchanged phases as shown in Fig. 8. The rates of intercalation of these organic anions, much slower than the rates of intercalation of the previous inorganic anions, probably indicate

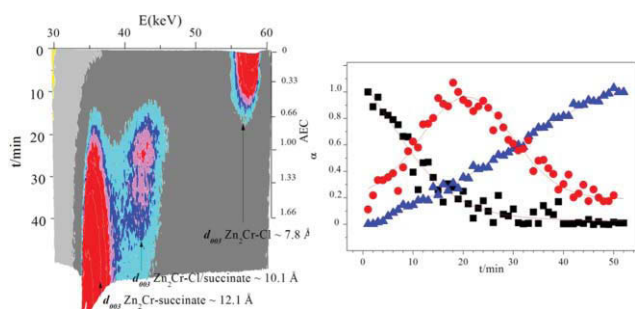
higher activation energies  $E_a$ . However, staging is not observed and one may surmise, as proposed elsewhere,<sup>29</sup> that in the present case the reduction in  $E_a$  that would be achieved through staging is negligible and reactions proceed slowly in a one-step process rather than exhibiting staging. On the other hand, the formation of  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}/\text{succinate}$  intermediate was observed (Fig. 7). Note the poor crystallinity of this system, which makes difficult the analysis of the data to spot the intermediate. Yet, the presence of this intermediate is confirmed by the fact that  $\alpha(t)$  curves for  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$  and  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{succinate}$  cross close to  $\alpha \sim 0$ .

The first series of EDXRD experiments involved the reaction of an inorganic anion containing LDH,  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$ , contacted with either organic or inorganic anions. In a second step, we examined the reverse approach wherein an organic anion containing LDH,  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{tartrate}$ , was treated with inorganic anions.

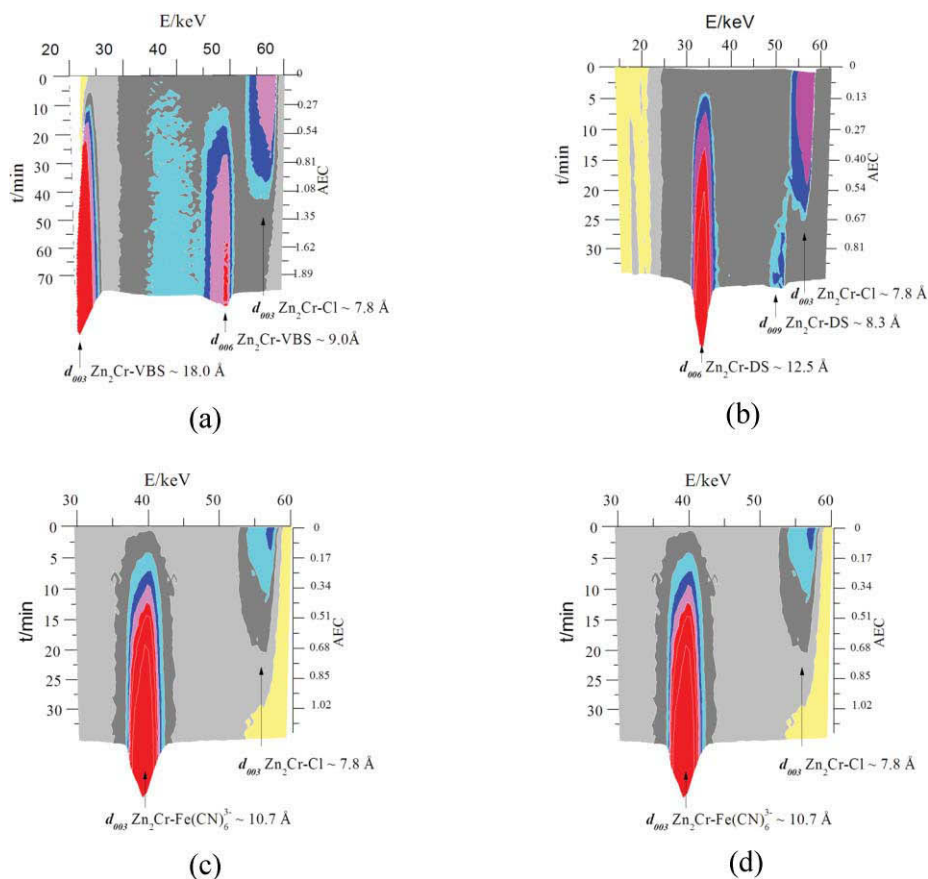
In this second set of EDXRD experiments, the replacement of tartrate anions appeared to be very difficult. Indeed, no exchange was observed with chloride anions, indicating strong interactions between  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{LDH}$  host and tartrate anions, thus high  $E_a$ . On the other hand, interesting features were observed with carbonate and sulfate anions. As can be seen in Fig. 9, EDXRD data show a gradual shift of the 003 Bragg reflection from 12.1 Å ( $d_{003}$  for  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{tartrate}$ ) to 7.6 Å ( $d_{003}$  for  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{CO}_3^{2-}$ ) or 11.1 Å ( $d_{003}$  for  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{SO}_4^{2-}$ ) upon carbonate anions or sulfate anions addition, respectively. Such linear variations can only be explained by a gradual increase of the number of interlayers intercalated with carbonate or sulfate anions. This progressive exchange of tartrate anions was further confirmed by quenching experiments. The powder X-ray diffraction patterns of the solids, recovered after a reaction time of 10 and 20 min with carbonate anions, are consistent with the formation of a second-stage intermediate  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{tartrate}/\text{CO}_3^{2-}$  and a third-stage intermediate  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{tartrate}/2\text{CO}_3^{2-}$ , subsequently (results not shown). Although one may wonder whether a random displacement would not give similar X-ray diffraction patterns, this result is in favour of the model proposed by Daumas and Herold for the description of staging and shown schematically in Fig. 10.<sup>18</sup> This model can easily account for transition from odd to even order stage compounds while the Rudorff model cannot. Yet, the Daumas–Herold model, developed for graphite intercalation compounds, implies a bending of LDH layers which has never been demonstrated so far. As said before, no change in the in-plane coherent dimensions of LDH host layers, as determined by X-ray diffraction, is observed during the exchange process but this does not exclude the presence of local structural defects. TEM is the most effective technique to obtain such information, however it has proved difficult to obtain good quality TEM images of LDH compounds perpendicular to the stacking axis owing to their platelet morphology.<sup>27</sup> On the other hand, an interlayer rigidity parameter  $p \sim 5$  was determined for LDH;<sup>36</sup> this value indicates that LDH layers constituted by three atom thick layers are more rigid than those in graphite ( $p \sim 2$ ) and metal dichalcogenides ( $p \sim 3.5$ ) but less rigid than those in clays (vermiculite  $p \sim 7$ ).

### Competitive intercalation reactions

The occurrence of staging phenomena was also examined through competition reactions between tartrate and other organic anions, like VBS anions, in presence of  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$  (Fig. 11). The formation



**Fig. 7** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{succinate}$  exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH: 3D stacked plot displayed on the left and the corresponding  $\alpha(t)$  plot displayed on the right, both showing the evolution of  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$  host 003 (■),  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}/\text{succinate}$  intermediate 006 (●) and  $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{succinate}$  product 003 (▲) reflections with time. The reactions were performed at room temperature with an addition rate of the succinate anions solution 0.2 M of 0.094 mL  $\text{min}^{-1}$ . The amount of succinate anions added in solution is converted in theoretical anion exchange rates (AEC), given on the right scale of the 3D stacked plots.



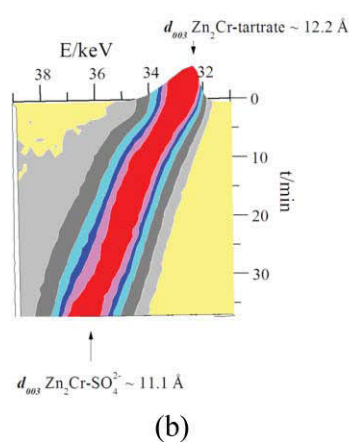
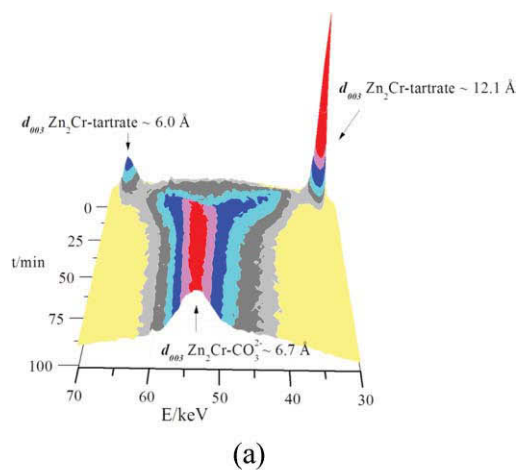
**Fig. 8** *In situ* EDXRD data showing the course of the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{A}^{m-}$  exchange reaction in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH: (a)  $\text{A}^{m-} = \text{VBS}$ , (b)  $\text{A}^{m-} = \text{DS}$ , (c)  $\text{A}^{m-} = \text{AQS}$  and (d)  $\text{A}^{m-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . 3D stacked plots showing the direct transformation of the host phases into the products. The reactions were performed at  $55^\circ\text{C}$  with an addition rate of the guest anion solutions – (VBS) = (DS) =  $0.4\text{ M}/(\text{AQS}) = 0.032\text{ M}/(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 0.1\text{ M}$  – of  $0.047$ ,  $0.071$ ,  $0.059$  and  $0.059\text{ mL min}^{-1}$ , respectively. The amount of guest anions added in solution is converted in theoretical anion exchange rates (AEC), given on the right scale of the 3D stacked plots.

of two distinct intercalates,  $\text{Zn}_2\text{Cr-VBS}$  and  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ , is observed almost at the same time. The 006 Bragg reflection of  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  increases in intensity very rapidly and as soon as it has reached its maximum,  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  is quantitatively converted into  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$  as shown by the crossing of the corresponding  $\alpha(t)$  curves exactly for  $\alpha = 0.5$ . On the other hand, the 003 Bragg reflection for  $\text{Zn}_2\text{Cr-VBS}$  steadily increases in intensity all along the reaction. Although not well resolved because of the high dilution of the system, data collected beyond a reaction time of 80 min show a slight decrease in the intensity for the 003 Bragg reflection of  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate}$  which may indicate that this product then undergoes exchange with VBS anions. A similar reaction sequence was obtained for the competition reaction between tartrate and methyl orange MO (results not shown) and this leads us to the conclusion that  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  intermediate may be considered as a kinetic product while  $\text{Zn}_2\text{Cr-VBS}$  and  $\text{Zn}_2\text{Cr-MO}$  would be thermodynamic products.

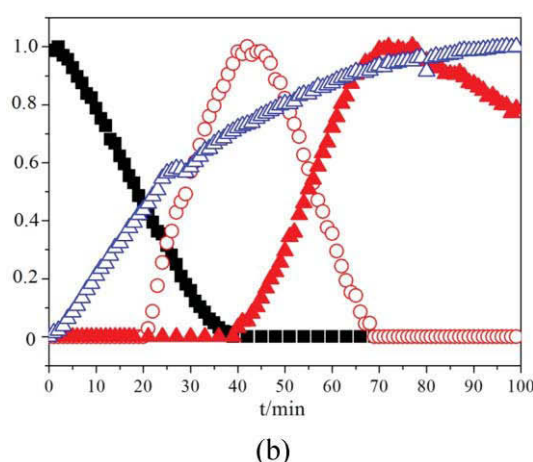
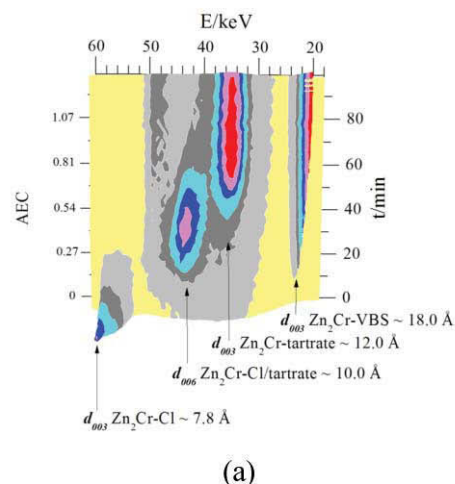
#### Anion-exchange properties of $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ second stage material

Since we were able to isolate the  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  second stage intermediate almost as a pure phase, we investigated its anion

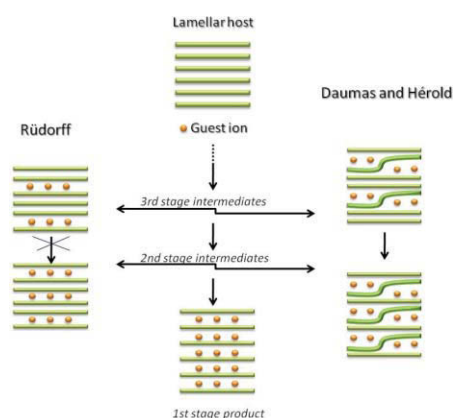
exchange properties, also by means of EDXRD. In Fig. 12 are presented the EDXRD data for the exchange reactions of  $\text{F}^-$  or AQS anions with  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ . Highly selective anion exchange reactions were observed as a result of the segregation between organic and inorganic anions existing in  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  starting phase. Note that the size of the leaving anion compared to the size of the incoming anion may also play a role but has not been clearly established yet. The reactions initially occur with the preferential replacement of either inorganic  $\text{Cl}^-$  anions with  $\text{F}^-$  or organic tartrate anions with AQS. Then, upon adding the incoming anions, the fully exchanged products form. The fully exchanged phase  $\text{Zn}_2\text{Cr-F}$  was not observed probably due to the poor crystallinity of this system, but the powder XRD analysis of the final solid product recovered after centrifugation and drying unambiguously indicates the formation of  $\text{Zn}_2\text{Cr-F}$  (results not shown). Another important point to note is that any attempts to prepare  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/AQS}$  (Fig. 8(c)) and  $\text{Zn}_2\text{Cr-tartrate/F}^-$  second-stage materials by direct synthesis failed. Indeed, no staging was observed for both the  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{AQS}$  and tartrate  $\rightarrow \text{F}^-$  exchange reactions in  $\text{Zn}_2\text{Cr}$  LDH (results not shown). Similar results were obtained with other anions like  $\text{SO}_4^{2-}$ , amino benzene sulfonic acid (4-absa), adipate anions which all form second-stage intermediates when contacted with  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$ . One can thus say that the present phases can be prepared starting



**Fig. 9** *In situ* EDXRD (3D stacked plots) data showing the course of the tartrate  $\rightarrow$   $A^{m-}$  exchange reaction in  $Zn_2Cr$  LDH: (a)  $A^{m-} = CO_3^{2-}$  and (b)  $A^{m-} = SO_4^{2-}$ . The reactions were performed at 55 °C with an addition rate of the guest anions solution 0.2 M of 0.094 mL min<sup>-1</sup>.



**Fig. 11** *In situ* EDXRD data showing the competition reaction between tartrate and VBS guest anions in presence of  $Zn_2Cr-Cl$ : (a) 3D stacked plot and (b) the corresponding  $\alpha(t)$  plot displayed showing the evolution of  $Zn_2Cr-Cl$  host 003 (■),  $Zn_2Cr-Cl$ /tartrate intermediate 006 (○),  $Zn_2Cr$ -tartrate product 003 (▲) and  $Zn_2Cr-VBS$  003 (△) reflections with time. The reaction was performed at 55 °C with equimolar amounts of tartrate (0.1 M) and VBS (0.2) added at a rate of 0.047 mL min<sup>-1</sup>. The amount of guest anions added in solution is converted in theoretical anion exchange rates (AEC), given on the left scale of the 3D stacked plot.



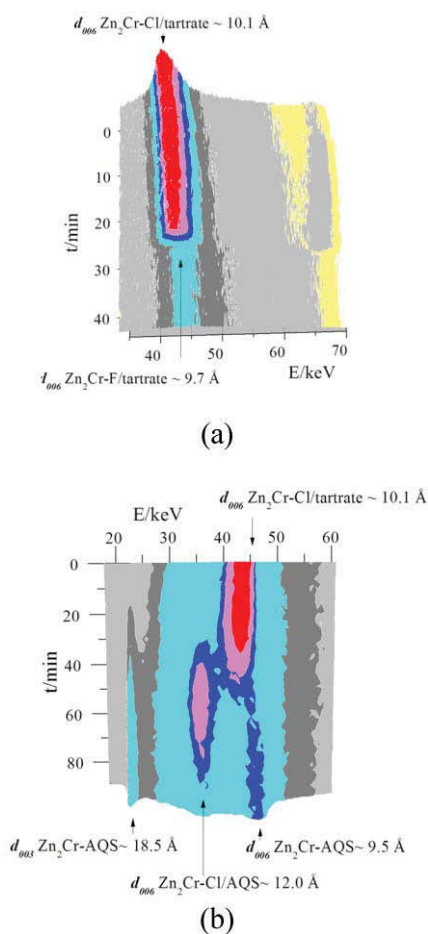
**Fig. 10** Schematic diagram showing the difference between the Rüdorff and Daumas-Hérol models of staging in lamellar hosts.

from second-stage structures only, such as  $Zn_2Cr$ -tart/Cl. This “ $Zn_2Cr$ -tart/Cl approach” provides a new synthesis route for the preparation of various mixed organic-inorganic anions exchanged forms of LDH.

## Conclusion

Interstratification phenomena in LDH systems offer new perspectives for LDH intercalation chemistry. Indeed, one can easily imagine the possibility to prepare multifunctional materials by combining different intercalates possessing different functional properties like optical or magnetic properties. Yet, we must admit that we are far from being able to prepare such multifunctional materials for the processes involved in LDH staging phenomenon are still not well understood and need additional experimental and theoretical studies. The use of time-resolved, *in situ* energy-dispersive X-ray diffraction technique was essential for the in-depth investigation of the mechanisms involved. We also expect significant progress in our understanding of dynamics in the interlayer space of LDH and staging phenomenon by using molecular dynamic simulation.<sup>37</sup> Meanwhile, the “ $Zn_2Cr-Cl$ /tartrate approach” might constitute a new route to the synthesis of various mixed organic-inorganic anions exchanged forms of LDH.





**Fig. 12** *In situ* EDXRD data showing the exchange reaction between  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  and: (a)  $\text{F}^-$  anions (0.4 M) added at a rate of  $0.047 \text{ mL min}^{-1}$ , at room temperature; (b) AQS anions (0.032 M) added at a rate of  $0.094 \text{ mL min}^{-1}$ , at  $55^\circ\text{C}$ . Because of the small difference between the interlamellar distances for  $\text{Cl}^-$  ( $d_{003} = 7.8 \text{ \AA}$ ) and  $\text{F}^-$  ( $d_{003} = 7.4 \text{ \AA}$ ), only a gradual displacement of the 006 Bragg reflection is observed upon  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$  exchange, from  $10.1 \text{ \AA}$  for  $\text{Zn}_2\text{Cr-Cl/tartrate}$  to  $9.7 \text{ \AA}$  for  $\text{Zn}_2\text{Cr-F/tartrate}$ .

## Acknowledgements

The authors would like to thank SRS Daresbury Laboratory (UK) for access to the synchrotron radiation source, Dr Dave Taylor and Dr Tony Bell for assistance with *in situ* EDXRD experiments. Also, we would like to acknowledge fruitful discussions with Prof. Dermot O'Hare and Dr Gareth Williams.

## References

- 1 *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, ed. V. Rives, Nova Science Publishers Inc., New York, 2001.
- 2 *Layered Double Hydroxides in Structure and Bonding*, ed. X. Duan and D. G. Evans, Series Editor D. M. P. Mingos, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006, vol. 1, pp. 1021–1095.
- 3 T. Hibino, C. Forano, F. Leroux and C. Taviot-Guého, in *Developments in Clay Science*, ed. F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam, 2006, vol. 1, pp. 1021–1095.
- 4 V. A. Drits, N. A. Lisitsyna and V. I. Cherkashin, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1985, **284**, 443; I. Zamarreño, F. Plana, A. Vazquez and D. A. Clague, *Amer. Mineral.*, 1989, **74**, 1054.
- 5 (a) R. V. Gaines, H. C. W. Skinner, E. Ford, B. Mason and A. Rosenzweig, *Dana's New Mineralogy*, 8th edn, Wiley, New York, 1997;

- (b) R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1968, **24**, 972; (c) H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, 1969, **37**, 338; (d) H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, 1973, **39**, 377.
- 6 (a) A. S. Bookin and V. A. Drits, *Clays Clay Miner.*, 1993, **41**, 551; (b) A. S. Bookin, V. I. Cherkashin and V. A. Drits, *Clays Clay Miner.*, 1993, **41**, 558.
- 7 (a) K. Kuma, B. Gedulin, B. Paplawsky and G. Arrhenius, *Origins Life Evol. Biosphere*, 1989, **19**, 573; (b) J. W. Boclair, P. S. Braterman, B. D. Brister, J. Jiang, S. Lou, Z. Wang and F. Yarberry, *Origins Life Evol. Biosphere*, 2001, **31**, 53; (c) M. A. Thyveetil, P. V. Coveney, H. G. Greenwell and J. Suter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12485.
- 8 A. Vaccari, *Catal. Today*, 1998, **41**, 53.
- 9 J. Inacio, C. Taviot-Gueho, C. Forano and J. P. Besse, *Appl. Clay Sci.*, 2001, **18**, 255.
- 10 C. Mousty, *Appl. Clay Sci.*, 2004, **27**, 159.
- 11 *Functional Hybrid Materials*, ed. P. Gómez Romero and C. Sanchez, Wiley, New York, 2004.
- 12 L. Latterini, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, U. Costantino and F. Elisei, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 728.
- 13 (a) J. H. Choy, S. J. Choi, J. M. Oh and T. Park, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **36**, 122; (b) C. Del Hoyo, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **36**, 103 and references therein.
- 14 F. Leroux, *J. Nanosci. Nano Techn.*, 2006, **6**, 303.
- 15 (a) C. Ying-Nan, J. Tzong-Yuan, L. Yi-Lin, A. D. Shenghong and L. Juany-Jen, *Polymer*, 2008, **49**, 4796; (b) U. Costantino, V. Bugatti, G. Gorrasi, F. Montanari, M. Nocchetti, L. Tammaro and V. Vittoria, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 668; (c) A. L. Troutier-Thuillez, C. Taviot-Gueho, J. Cellier, H. Hintze-Bruening and F. Leroux, *Prog. Org. Coat.*, 2009, **64**, 182; (d) C. Taviot-Gueho, A. Illaik, C. Vuillermoz, S. Commereuc, V. Verney and F. Leroux, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, **68**, 1140; (e) A. Illaik, C. Taviot-Gueho, Jerome Lavis, S. Commereuc, V. Verney and F. Leroux, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4854; (f) R. Marangoni, C. Taviot-Guého, A. Illaik, F. Wypych and F. Leroux, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **326**, 366.
- 16 A. M. Fogg, J. S. Dunn and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 356.
- 17 J. Pisson, C. Taviot-Gueho, Y. Israeli, F. Leroux, P. Munsch, J. P. Itie, V. Briois, N. Morel-Desrosiers and J. P. Besse, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 9243.
- 18 (a) W. Rüdorff, *Chimia*, 1965, **19**, 489; A. Herold, *Synth. Met.*, 1988, **23**, 27; (b) N. Daumas and A. Herold, *C. R. Acad. Sci. Paris C*, 1969, **268**, 373; (c) M. Danot, A. LeBlanc and J. Rouxel, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, **8**, 2670; (d) J. Rouxel, J. Cousseau and L. Trichet, *C. R. Acad. Sci. Paris C*, 1971, **273**, 243; (e) A. LeBlanc, L. Trichet, M. Danot and J. Rouxel, *J. Mater. Res. Bull.*, 1974, **9**, 191; (f) S. A. Solin, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1997, **27**, 89; (g) W. L. Ijdo and T. Pinnavaia, *J. Solid State Chem.*, 1998, **139**, 281; (h) W. L. Ijdo and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3227.
- 19 (a) M. Kaneyoshi and W. Jones, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**, 183; (b) A. M. Fogg, J. S. Dunn and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 356; (c) N. Iyi, K. Kurashima and T. Fujita, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 583–589; (d) G. R. Willimas, A. J. Norquist and D. O'Hare, *Chem. Commun.*, 2003, 1816; (e) G. R. Willimas, A. J. Norquist and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 975; (f) L. Lei, A. Khan and D. O'Hare, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 3648; (g) G. R. Williams and D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3065; (h) G. R. Williams, A. I. Khan and D. O'Hare, in *Structure and Bonding, Layered Double Hydroxides*, ed. X. Duan and D. G. Evans, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006, vol. 119, pp. 161–192; (i) N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto and T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **35**, 218; (j) W. Zhang, J. He and C. Guo, *Appl. Clay Sci.*, 2008, **39**, 166; (k) A. Ragavan, G. R. Williams and D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4211.
- 20 S. L. Wang and P. C. Wang, *Colloids Surf., A*, 2007, **292**, 131.
- 21 Y. J. Feng, G. R. Williams, F. Leroux, C. Taviot-Gueho and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4312.
- 22 S. M. Clark, A. Nield, T. Rathbone, J. Flaherty, C. C. Tang, J. S. O. Evans, R. J. Francis and D. O'Hare, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1995, **97**, 98.
- 23 S. M. Clark, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 646.
- 24 (a) J. Rodriguez-Carvajal Fullprof program <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>; (b) J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter of the Powder Diffraction Commission of the International Union of Crystallography*, 2001, **26**, 12.
- 25 (a) J. S. O. Evans, S. J. Price, H. V. Wong and D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10837; (b) D. O'Hare, J. S. O. Evans, A. M. Fogg and S. O'Brien, *S. Polyhedron*, 2000, **19**, 297.

- 
- 26 (a) J. P. Thiel, C. K. Chiang and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 297; (b) A. V. Besserguenev, A. M. Fogg, S. J. Price, R. J. Francis, D. O'Hare, V. P. Isupov and B. P. Tolochko, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 241.
- 27 G. R. Williams, A. M. Fogg, J. Sloan, C. Taviot-Gueho and D. O'Hare, *Dalton Trans.*, 2007, 3499.
- 28 B. Lanson, private communication.
- 29 G. R. Williams and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 2632.
- 30 S. A. Safran, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **44**, 937.
- 31 H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy and J. P. Besse, J.-P., *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5915.
- 32 P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan and C. P. Grey, *Science*, 2008, **321**, 113.
- 33 Y. Israeli, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, J. P. Besse and N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 791.
- 34 S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 1983, **31**, 305.
- 35 S. L. Wang and P. C. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **292**, 13120.
- 36 (a) S. A. Solin, D. Hines, S. K. Yun, T. J. Pinnavaia and M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **182**, 212; (b) D. R. Hines, S. A. Solin, U. Costantino and M. Nocchetti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **341**, 377; (c) D. R. Hines, S. A. Solin, U. Costantino and M. Nocchetti, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 11348.
- 37 J. Pisson, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers, C. Taviot-Gueho and P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **26**, 2008.

# Correlation among Structure, Microstructure, and Electrochemical Properties of NiAl–CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide Thin Films

A. Faour,<sup>†,§</sup> C. Mousty,<sup>†,§</sup> V. Prevot,<sup>†,§</sup> B. Devouard,<sup>‡,||,⊥</sup> A. De Roy,<sup>†,§</sup> P. Bordet,<sup>#</sup> E. Elkaim,<sup>∇</sup> and C. Taviot-Gueho<sup>\*,†,§</sup>

<sup>†</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) and <sup>‡</sup>Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>§</sup>ICCF, UMR 6296, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), BP 80026, F-63171 Aubiere, France

<sup>||</sup>LMV, UMR 6524, CNRS, F-63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>⊥</sup>LMV, R 163, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), F-63038 Clermont-Ferrand, France

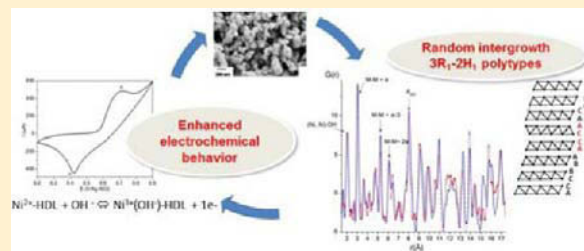
<sup>#</sup>Institut Néel, CNRS, Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>∇</sup>Synchrotron SOLEIL, F- 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** We studied a series of NiAl–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides (LDHs) of various degrees of crystallinity prepared by a glycine-assisted hydrothermal method. The structures and the microstructures were determined by Rietveld refinement with a spherical harmonic-implemented algorithm using high-resolution synchrotron powder X-ray diffraction (XRD) data. These XRD results combined with transmission electron microscopy (TEM) observations indicate that the broadening of 00*l* diffraction lines is mainly due to size effects, while both size and strain effects contribute to the anisotropic broadening of the other *hkl* reflections.

The in-plane TEM dimensions of LDH platelets are found larger than the coherent lengths in the 110 direction, indicating a noncoherent coalescence of domains during crystal growth. The DIFFaX program was also used to model structural defects, i.e., CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> interstratification and intergrowth between rhombohedral 3R<sub>1</sub> and hexagonal 2H<sub>1</sub> polytypes. Furthermore, the distribution of the cations within the hydroxide layers has been determined by the atomic pair distribution function technique, indicating a disordered distribution of the cation in all samples with absolutely identical cationic coordination spheres. The electrochemical characterization of these samples as thin-film modified electrodes, by means of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy measurements, reveals complex behaviors which are the result of competing effects between the coherent domain size and the particle size, the aggregation state of LDH particles, the Ni bulk concentration, and the presence of structural defects. Remarkably, the presence of the 2H<sub>1</sub> stacking motifs in the 3R<sub>1</sub> LDH matrix results in an increased electrochemical signal. Either the location of metal cations exactly on top of the others in the 2H<sub>1</sub> polytype or the defects associated with the intergrowth of 2H<sub>1</sub>–3R<sub>1</sub> polytypes may be responsible for the enhanced electroactivity of Ni centers.



## 1. INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDHs) constitute a class of compounds of general formula  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}] \cdot mH_2O$  (abbreviated notation  $M^{2+}M^{3+}-A^{n-}$ ), with  $M^{2+} = Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, \dots$ ,  $M^{3+} = Al, Cr, Fe, \dots$ ,  $A^{n-}$  any  $n$ -valent inorganic or organic anion (the most common being CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dodecyl sulfate, ...),  $x$  usually in the range of 0.1–0.5, and  $m$  in the range of 0.1–1.0.<sup>1</sup> As highly flexible compounds in terms of chemical compositions, LDHs have been widely studied in the literature in recent years. In particular, the chemistry of the interlayer region endows these materials with many interesting properties which allow their use for numerous applications such as anionic exchange resins,<sup>2</sup> sensors or biosensors,<sup>3,4</sup> drug delivery systems,<sup>5</sup> and more recently fillers in polymers.<sup>6,7</sup>

The common denominator in all these studies is to seek a better control of the size, shape, and crystallinity of LDH particles, enabling more efficient products for the envisaged applications. Hence, many strategies for fabricating original and well-controlled morphologies of LDHs have been reported.<sup>8,9</sup> Among these strategies, those controlling the morphologies of nickel-containing LDHs have attracted more attention, and one of the reasons is their possible use in commercial alkaline secondary batteries for the replacement of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes.<sup>10–14</sup> As shown in the case of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, microstructural features such as crystallite size, extended defects, and the existence of microstrains may have an important effect upon

Received: January 24, 2012

Revised: June 19, 2012

Published: June 20, 2012

**Table 1. Chemical Compositions (Ni/Al Ratio Determined by EPMA and Water Content Determined by TGA), Brunauer–Emmett–Teller (BET) Specific Surface Areas, Particle Sizes Determined by TEM, Coherence Lengths, and Microstrain Parameters Obtained from the Analysis of XRD Data for Samples S1–S4**

	chemical composition			microstructure		
	Ni/Al (molar ratio)	water content (mol/formula unit)	surface area (m <sup>2</sup> /g)	SEM/TEM particle size, diameter/thickness (nm)	XRD coherence length, $L_{110}/L_{00l}$ (nm)	microstrain, $\epsilon_{110}/\epsilon_{00l}$ ( $\times 10^4$ )
S1	2.97 $\pm$ 0.04	2.1	23	207/28	86.5/35.0 <sup>b</sup>	
S2	2.65 $\pm$ 0.04	2.2	39		45.3/6.0 <sup>c</sup>	25/59
S3	2.91 $\pm$ 0.04	2.3	14	–/83	110.5/44.5 <sup>c</sup>	13/15
S4 <sup>a</sup>	1.94 $\pm$ 0.02	1.9		230/32	98.0/55.5 <sup>c</sup>	9/17

<sup>a</sup>Reference sample. <sup>b</sup>Estimated from the fwhm of the 00 $l$  and 110 reflections using the Scherrer formula. <sup>c</sup>Estimated from the full profile analysis of the PXRD patterns using the SPH model.

the electrochemical properties and therefore must be taken into account.<sup>15–17</sup>

Although polycrystalline materials such as LDHs contain imperfections that can deeply influence their physical and chemical properties, there have been few reports on the correlation between the microstructure and the electrochemical performance of the NiAl–CO<sub>3</sub> LDH  $\alpha$ -phase.<sup>10,12–14</sup> In all these studies, the powder diffraction technique is used for studying the structure and the microstructure. However, the correlation between the diffraction line profile and microstructural features is a complex task since in the case of LDH materials different phenomena can be involved, including crystallite size effects, stacking faults, turbostratic disorders, and interstratification. As a result, the difficulty in independent reliable estimation of these factors led to conflicting conclusions in the literature on the relative importance of each of them. Sugimoto et al.<sup>10</sup> reported a correlation between the width of the 003 diffraction line and the electrochemical performance of NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs in terms of utilization and half-discharge potential. The crystallinity dependence of the cell performance was explained by the reduction of polarization because of a more ordered structure which led to a faster solid-state reaction. Later, Wronski et al.<sup>12</sup> proposed that turbostratic NiAl LDHs, displaying broad and asymmetrical X-ray diffraction (XRD) lines, exchange as many electrons as or more electrons than well-crystallized samples and are more stable during oxidative charging. Villemure et al.<sup>13</sup> indicated that the electrochemical performance also depends on the nature of the intercalated anion and the ease by which they can be exchanged by hydroxide anions during the electrochemical process.

The present study deals with a series of nanostructured NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs, of various degrees of crystallinity, prepared by a glycine-assisted hydrothermal method,<sup>18</sup> and emphasis is put on the role of the structural and microstructural parameters in determining the electrochemical properties of these materials. In the first part, the structures and microstructures have been studied using powder X-ray diffraction (PXRD) data coupled with electron microscopy. X-ray data were treated by performing Rietveld refinements and modeling the peak broadening with linear combinations of spherical harmonics using the program FULLPROF. We also used the atomic pair distribution function (PDF) technique to investigate the cation distribution within the hydroxide layers. Besides, the DIFFaX program was used to estimate the nature and the amount of stacking faults. In the second part, electrochemical tests, namely, cyclic voltammetry and electrochemical impedance measurements, allowed us to draw some microstructure/electrochemical property correlations. In particular, we have demonstrated univocally the importance of structural defects

due to polytypism in the electrochemical response of NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Synthesis of NiAl–CO<sub>3</sub> Samples S1–S4.** All the reagents were of analytical grade and were purchased from Acros Organics and used without further purification.

**2.1.1. Glycine-Assisted Hydrothermal Method.** NiAl–CO<sub>3</sub> samples were prepared following the same procedure as described previously.<sup>18</sup> In a typical experiment, glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH;  $pK_{a1} = 2.3$ ,  $pK_{a2} = 9.6$ ) and sodium sulfate (15 mmol) were dissolved in 25 mL of a solution of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Ni/Al molar ratio of 2). A clear green solution was obtained after 5 min of stirring. Then 10 mL of 5 M NaOH ( $\text{OH}^-/\sum(\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 10$ ) was added all at once under stirring, inducing a pH increase from 3.5 to 13.5. Afterward, the solution was transferred into a 40 mL capacity Teflon-lined stainless steel autoclave (autogenous pressure) and heated at 120 °C for 24 h. After the hydrothermal treatment, the autoclave was allowed to cool to room temperature, the resulting green precipitate was recovered by centrifugation, and the clear colorless supernatant was removed. There was no change in the solution pH before and after the hydrothermal treatment. The precipitate was washed three times with deionized water and dried at room temperature.

To study the influence of the reactant ratio in this method, the metal salt concentration and the amount of glycine were varied from 0.04 to 0.4 M and from 0 to 33.3 mmol (2.5 g), respectively. Samples obtained by using a metal salt concentration of 0.2 M in the presence of 6.6 mmol (0.5 g) or 26 mmol (2 g) of glycine are named respectively S1 and S2. Sample S3 corresponds to the use of a metal salt concentration of 0.04 M and 26 mmol (2 g) of glycine.

**2.1.2. Urea Method.** For comparison purposes, a well-crystallized NiAl–CO<sub>3</sub> phase noted S4 was also prepared using the homogeneous precipitation method based on urea hydrolysis<sup>19</sup> in which a 0.1 M metal salt solution and solid urea were dissolved in appropriate amounts ( $\text{urea}/\sum(\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 10$  and  $\sum(\text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 2$ ) in water and then submitted to a hydrothermal treatment at 190 °C for 48 h.

**2.2. Preparation of Modified Electrodes.** The modified electrodes were prepared by solvent casting. The Pt electrode surfaces were polished to a mirrorlike surface with diamond paste (1  $\mu\text{m}$ ) and aqueous alumina slurry paste (0.05  $\mu\text{m}$ ). Then they were rinsed thoroughly with deionized water and submitted to ultrasonic treatment for 5 min to remove any trace of alumina. Four modified electrodes named ES1, ES2, ES3, and ES4 were prepared corresponding to the four NiAl–

CO<sub>3</sub> samples (S1–S4) prepared above. Aqueous colloidal solutions (2 mg/mL) of S1–S4 powders were stirred for 12 h. Then 20  $\mu\text{L}$  (40  $\mu\text{g}$ ) or 100  $\mu\text{L}$  (200  $\mu\text{g}$ ) of the resulting suspensions was deposited with a micropipet on cleaned Pt surfaces with a geometrical area ( $A$ ) of 0.196 or 1  $\text{cm}^2$ , respectively. Finally, the LDH thin-film electrodes were dried at room temperature for 4 h.

**2.3. Preliminary Characterization.** The Ni/Al molar ratio in samples S1–S4 (Table 1) was determined by electron probe microanalysis (EPMA) with a Camera SX100 electron microprobe at LMV. The operating conditions were a 15 kV accelerating voltage, a 15 nA beam current, a 10 s counting time on peaks, and a 20  $\mu\text{m}$  defocused beam. Synthetic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO were used as standards. To circumvent the sample instability of LDH materials under the microprobe beam and correction errors due to the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, and H<sub>2</sub>O that cannot be analyzed by EPMA and might potentially volatilize under vacuum, LDHs were calcined at 750 °C for 4 h prior to analysis. Pellets were then prepared by applying a pressure of ca. 1.5 ton to the calcined powders to reduce porosity and obtain a flat surface. This preparation method was found to be adequate, yielding reproducible analyses with consistent oxide summations of ca. 97%.

The thermal behavior and concentrations in anionic species of the samples was determined by thermogravimetric analysis (TGA) using a Setaram TG-DTA 92 instrument in the temperature range of 25–1000 °C with a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. FT-IR spectra were recorded with a Nicolet 5700 spectrometer using the KBr pellet technique.

Preliminary XRD investigations were performed on a PANalytical X'Pert Pro diffractometer equipped with an X'Celerator Scientific detector and a Cu anticathode ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ ). The instrument was used in the  $\theta/\theta$  reflection mode and was fitted with a nickel filter, 0.04 rad Soller slits, a 10 mm mask, a  $1/2^\circ$  fixed divergence slit, and a  $1^\circ$  fixed antiscatter slit. The diffracted beam was detected (detector active length  $2.122^\circ$  ( $2\theta$ )) over a range of  $5\text{--}70^\circ$  ( $2\theta$ ) with a step size of  $0.0167^\circ$  and a counting time of 350 s/step.

The morphologies and internal crystal structures were investigated with scanning/transmission electron microscopy (SEM/TEM). SEM images of samples S1–S4 and the corresponding thin films ES1–ES4 were obtained with a field emission (FE) gun scanning electron microscope (Zeiss Supra 55 FEG-VP) operating at 3 keV. TEM images were taken on a Philips CM20 electron microscope operating at 120 kV; the LDH powders were suspended in ethanol for 30 min, and a drop of the suspension was deposited on a 400 mesh holey carbon-coated copper grid and allowed to dry at room temperature. For surface area measurements, N<sub>2</sub> adsorption–desorption was performed at  $-196^\circ\text{C}$  with a Micromeritics ASAP 2020. Before analysis, the samples were pretreated at 80 °C under vacuum for 12 h.

The thickness of the ES1–ES4 LDH thin-film electrodes was measured with an Alpha-step IQ surface profiler (KLA Tencor) assuming a surface density of 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , and mean values around 1–2  $\mu\text{m}$  were found.

To determine the stability of samples S1–S4 during the preparation of the modified electrodes and their evolution during the cyclic voltammetry experiments, ES1–ES4 thin films deposited on 1  $\text{cm}^2$  Pt electrodes were analyzed by XRD using the PANalytical X'Pert Pro diffractometer cited above. For these tests, the Pt diffraction peaks were used to obtain an accurate positioning of the electrodes at the reference plane of

the goniometer. After 10 potential scans in cyclic voltammetry, the ES1–ES4 modified electrodes were rinsed lightly with deionized water, dried under a nitrogen flow, and then promptly analyzed by XRD.

#### 2.4. Structural and Microstructural Characterizations.

Rietveld refinements and DIFFaX simulations were employed for the structural and microstructural analysis of samples S1–S4. High-resolution powder X-ray diffraction data were collected on the beamline CRISTAL at synchrotron SOLEIL (France). A monochromatic beam of wavelength 0.4388 Å was extracted from the undulator beam using a double-crystal Si(111) monochromator. Each sample was loaded in a rotating 0.7 mm diameter glass capillary, which was mounted on a two-circle diffractometer equipped with a 21-crystal multianalyzer, enabling among others the removal of unwanted fluorescence signal from Ni. Rietveld refinements on samples S2 and S3 were carried out with the FULLPROF suite programs<sup>20</sup> using the TCH pseudo-Voigt function<sup>21</sup> to fit the experimental profiles. Structural refinements were performed considering the  $R\bar{3}m$  space group and taking as initial values those reported for MgAl–CO<sub>3</sub>.<sup>22</sup> The scale factor, zero point, cell dimensions, atomic coordinates, and atomic displacement factors were refined. Backgrounds were refined by adjusting the height of preselected points for linear interpolation. The instrumental contribution to peak broadening was determined with the Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub> (NAC) standard. The resulting instrumental resolution function ( $U = 2.29 \times 10^{-4}$ ,  $V = 2.1 \times 10^{-5}$ ,  $W = 4 \times 10^{-6}$ ,  $X = 1 \times 10^{-6}$ ,  $Y = 5.44 \times 10^{-4}$ ) was included in the refinement. To treat anisotropic size effects, the Lorentzian part of the peak broadening was modeled with linear combinations of spherical harmonics which allow the calculation of the crystallite average size along each reciprocal lattice vector.<sup>23</sup> Assuming disk-shaped crystallites, the apparent size for the 00 $l$  reflections corresponds to the thickness of the disk and the diameter is obtained from the apparent size for 110 reflections multiplied by  $3\pi/8$ .<sup>24</sup> An “average apparent shape” of the crystallite can also be displayed using GFOURIER, a program of the FULLPROF suite. Anisotropic strain effects were also considered and modeled using the formalism developed by Stephens.<sup>25</sup>

The same sets of diffraction data were used for the PDF analysis. The PDF analysis exploits the total scattering pattern, which means that it takes into account not only the Bragg peaks but also the diffuse component coming from the local structural imperfections not accessible by Rietveld refinement.<sup>26</sup> At first, the diffraction patterns were corrected for background, which was determined using a separate diffraction measurement of an empty glass capillary and taking into account Compton scattering, absorption, and polarization. All these corrections were done using the program PDFgetX2.<sup>27</sup> Subsequently, the corrected X-ray diffraction data were scaled into electron units, and the structure function  $S(Q)$  was calculated. The PDF, which gives the probability to find an atom at a distance  $r$  from another atom, was obtained by a Fourier transformation of  $S(Q)$  according to

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin Q(r) \, dQ \quad (1)$$

where  $Q$  is the magnitude of the scattering vector.  $S(Q)$  was truncated at  $Q_{\text{max}} = 25.4 \text{ \AA}^{-1}$ , the signal-to-noise ratio being unfavorable beyond that value of  $Q$ . To investigate the cation distribution in samples S1–S3, the simulated PDF based on the

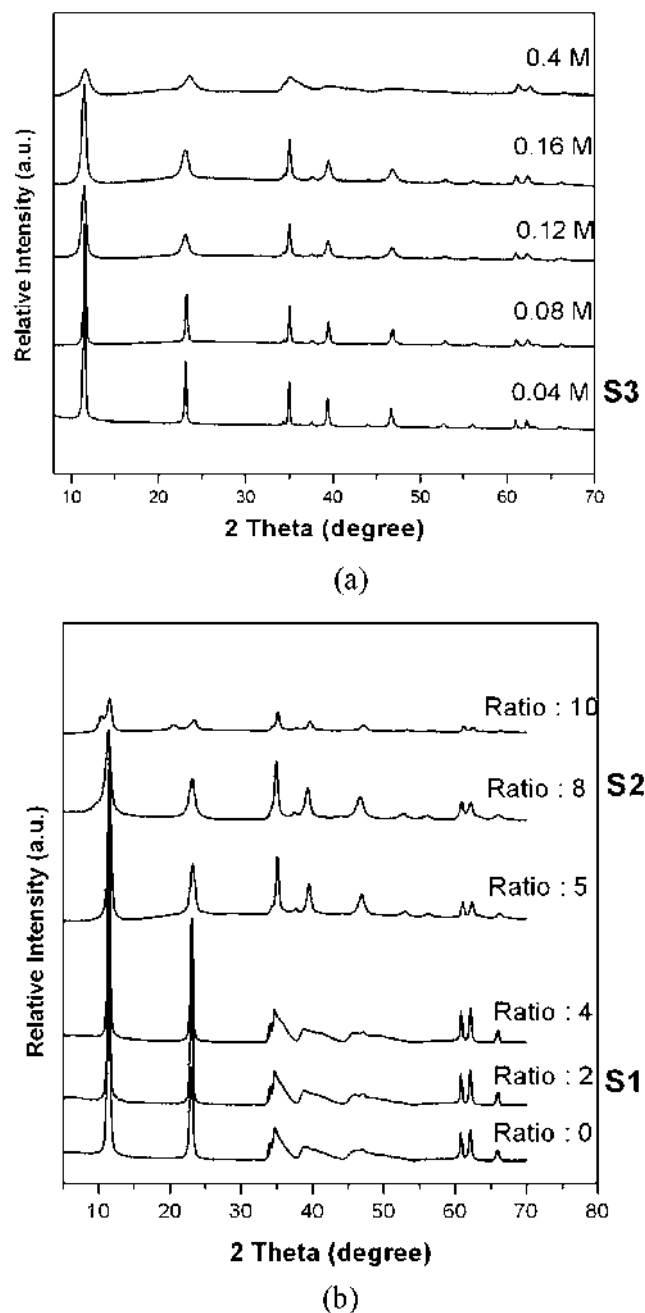
Rietveld structure of S3 was compared to the experimental PDF using the software PDFFIT.<sup>28</sup>

The nonuniform broadening of peaks observed in the PXRD patterns of samples S1 and S2, indicative of structural disorder, was interpreted using the program DIFFaX.<sup>29</sup> Kamath et al. have provided the detailed steps for the use of DIFFaX for the simulation of the powder X-ray diffraction patterns of LDHs, and the procedure is briefly described in the Supporting Information.<sup>30–33</sup> The stacking unit comprising a metal hydroxide slab and an interlayer was built by using the atomic coordinates of sample S3, determined by Rietveld refinement of the synchrotron X-ray diffraction data. The intergrowth between the 3R<sub>1</sub> and 2H<sub>1</sub> polytypes in sample S1 was simulated by stacking the NiAl–CO<sub>3</sub> unit one above another using two different stacking vectors, ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ ) and ( $0, 0, \frac{1}{2}$ ). In sample S2, TGA and IR analysis revealed the presence of sulfate anions in a non-negligible amount, brought by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt used in the synthetic process, leading us to hypothesize a possible interstratification of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions in S2. This interstratification was simulated by considering two stacking units, NiAl–CO<sub>3</sub> and NiAl–SO<sub>4</sub>, stacked one above the other using the stacking vector ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, k$ ); the structural data of ZnCr–SO<sub>4</sub><sup>34</sup> were used to model the NiAl–SO<sub>4</sub> block.  $k = d_{\text{CO}_3}/d_{\text{SO}_4} = 0.86$ , where  $d_{\text{CO}_3}$  (7.682 Å) and  $d_{\text{SO}_4}$  (~8.9 Å) correspond respectively to the interlayer distance of NiAl–CO<sub>3</sub> (sample S3) and NiAl–SO<sub>4</sub>. For a comparison with experimental patterns, the calculated peaks were broadened using a Lorentzian profile function (fwhm (full width at half-maximum) = 0.4° (2θ)). For the sake of comparison with published data, DIFFaX simulations were done at the Cu Kα<sub>1</sub>/α<sub>2</sub> wavelength (1.5418 Å) and compared with PXRD data recorded on the PANalytical X'Pert Pro diffractometer described above.

**2.5. Electrochemical Characterization.** Experiments were carried out with an EA161 potentiostat (EDAQ) for cyclic voltammetry (CV) and with a VSP multichannel potentiostat from BioLogic for electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All these experiments were done with a three-electrode system, including a Ag–AgCl reference electrode (CV) or standard calomel electrode (SCE) (EIS), a platinum auxiliary electrode, and a Pt disk electrode modified with LDH thin films as the working electrode. In EIS, sinusoidal potential modulation with an amplitude of 10 mV (peak to peak) was superimposed on the applied potential with a frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz. Homemade modeling software was used to simulate the data thus obtained using an appropriate equivalent electrical circuit.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Chemical and Morphological Characterizations of Powder Samples S1–S3.** Using the reaction between the divalent and trivalent metal nitrate solution and concentrated sodium hydroxide solution in the presence of glycine<sup>18</sup> allowed us to obtain NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs with various morphologies. In Figure 1 is illustrated the effect of the variation of the precursor concentration, i.e., the metal salt concentration in solution, and the glycine/Ni ratio on the PXRD patterns. A detailed description of the PXRD pattern of the LDHs is given below in section 3.2. To discuss synthesis aspects, one can mainly say that the present PXRD patterns are all consistent with the formation of an LDH structure intercalated with carbonate anions (interlayer distance ~7.7 Å) but with notable differences

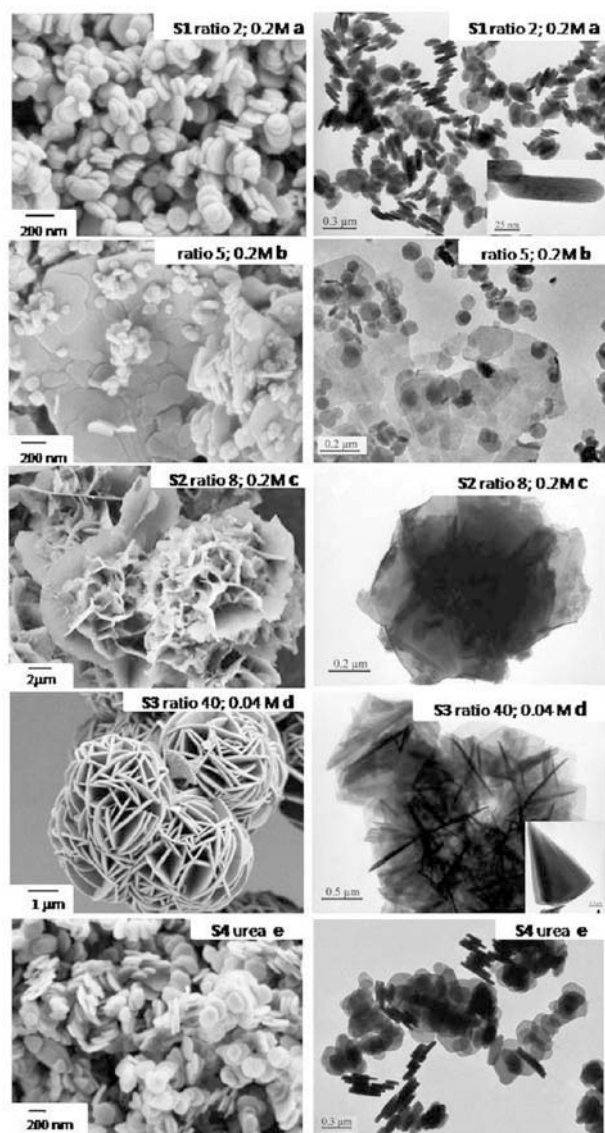


**Figure 1.** PXRD patterns (X'Pert Pro diffractometer,  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2} = 1.5418$  Å) of NiAl–CO<sub>3</sub> LDH samples obtained using (a) different metal salt concentrations (0.04, 0.08, 0.12, 0.16, and 0.4 M) and a fixed amount of glycine (26 mmol) or (b) a 0.2 M metal salt solution and different glycine/Ni molar ratios (0, 2, 4, 5, 8, and 10).

depending on the synthesis parameters. Indeed, the decrease of the metal salt concentration in the medium leads to sharper peaks which traduce a net increase of the crystallinity of the samples, the lower saturation level being in favor of crystal growth (Figure 1a). For an intermediate metal salt concentration of 0.2 M and when decreasing the amount of glycine (glycine/Ni < 5), a broadening of the reflections in the mid-2θ region is observed (Figure 1b). Such behavior was previously reported for CoAl LDH phases and attributed to the use of a high and uncontrolled pH during the sample preparation.<sup>35</sup> On the other hand, for a large amount of glycine (glycine/Ni ≥ 5), in particular for glycine/Ni = 10, one observes an additional

series of 00 $l$  diffraction peaks corresponding to an interlayer distance of  $\sim 8.75$  Å and characteristic of sulfate intercalated species.<sup>36</sup>

FE-SEM images given in Figure 2 (left side) show the different morphologies obtained by varying the synthesis



**Figure 2.** FE-SEM (left) and TEM (right) images of NiAl–CO<sub>3</sub> obtained with (a) a glycine/Ni ratio of 2 and a metal salt concentration of 0.2 M (sample S1), (b) a glycine/Ni ratio of 5 and a metal salt concentration of 0.2 M, (c) a glycine/Ni ratio of 8 and a metal salt concentration of 0.2 M (sample S2), and (d) a glycine/Ni ratio of 40 and a metal salt concentration of 0.2 M (sample S3). (e) S4 reference sample prepared using the urea method. The insets correspond to larger magnification of individual particles.

parameters. Thus, for a fixed metal salt concentration of 0.2 M and a glycine/Ni ratio lower than 5 (Figure 2a), thick disk-shaped particles are systematically observed. Dynamic light scattering size measurements (results not shown) indicate a unimodal size distribution and a net tendency that is the greater the amount of glycine, the larger the average particle size. Typically, mean values centered at 178, 196, 213, and 250 nm are obtained respectively for glycine/Ni ratios of 1, 2 (sample S1), 3, and 5, evidencing that the presence of glycine as a

complexing reagent also favors crystal growth in the present case. For the compound prepared with a glycine/Ni ratio of 5, the presence of both small disks and large platelets, probably formed by small disk association, also supports the occurrence of a dynamic Ostwald ripening phenomenon (Figure 2b).<sup>37</sup> A further increase of the glycine amount induces the formation of 3D hierarchical nanostructures, as illustrated by sample S2, which displays peony-like particles with an average diameter of 10  $\mu\text{m}$  (Figure 2c) in which the petals consist of thin intergrown plates. Interestingly, a completely different morphology is observed in decreasing the metal salt concentration, highlighting the ability of such a simple synthetic process in tailoring the morphology of NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs. Indeed, at low metal salt concentration (sample S3, 0.04 M, glycine/Ni ratio 40) homogeneous spherical nanostructures similar to wool balls are formed with an average diameter of 2  $\mu\text{m}$  (Figure 2d). The individual particles involved in this assembly present a circular border and a thickness in the range of 50–90 nm, which correspond to approximately 65–110 stacked individual LDH layers. Such a morphology corresponds to an anisotropic growth of individual particles associated in an isotropic manner.

The TEM images, also presented in Figure 2 (right side), confirm the above FE-SEM observations. At a low glycine/Ni ratio (sample S1), both well-defined hexagonal platelets and disk-shaped particles are observed. Thanks to particles oriented perpendicular to the grid, it is possible to estimate a particle thickness of  $30 \pm 15$  nm corresponding to  $40 \pm 20$  individual LDH layers; these stacked layers can be distinguished at higher magnification (inset of Figure 2a). For the sample obtained with a higher glycine amount (sample S2, Figure 2c), the TEM image confirms the formation of flowerlike 3D architecture built up of thin and large interconnected particles.<sup>18</sup> Interestingly, the TEM image of S3 clearly evidences that the 3D spherical nanostructures are formed by a radial distribution of thin platelets, each individual particle displaying a geometry similar to a sector of a circle with a central angle lower than  $45^\circ$  (Figure 2d).

In the following, the discussion is mainly focused on samples S1, S2, and S3 displaying distinct XRD diffraction patterns and morphologies.

The EPMA analyses reveal Ni/Al ratios much higher than the nominal ratio of 2 used in all syntheses (Table 1). This can be explained by the strong basic conditions applied ( $\text{pH} \approx 13.5$ ) in favor of the solubility of aluminum species in solution.

Further characterizations, including nitrogen adsorption isotherms and IR and TGA analysis, were performed on samples S1–S3 and are described in the Supporting Information.

To get a better understanding of the electrochemical properties of the samples investigated, a well-crystallized reference sample, S4, was prepared by the urea method. SEM/TEM images of sample S4 are shown in Figure 2e; its chemical composition, structural and microstructural parameters, and electrochemical results are given in Tables 1–3, respectively, and will be considered in the discussion part.

**3.2. Structural and Microstructural Analysis of Powder Samples S1–S3.** The powder X-ray diffraction patterns of samples S1–S3 given in Figure 3 (high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction data,  $\lambda = 0.4388$  Å) are typical of LDH materials with three distinct regions: (1) the low-angle region ( $<9^\circ 2\theta$ ) containing the basal reflections 00 $l$ , the positions of which depend on the size of the intercalated

**Table 2.** Rietveld X-ray Powder Diffraction Refinement Results for Samples S2, S3, and S4: Cell Parameters, Atomic Positions, Atomic Displacement Parameters, and Agreement Factors  $R_{wp}$ ,  $R_{exptl}$ , and  $R_{Bragg}$ <sup>a</sup>

	S2	S3	S4 <sup>b</sup>
$d_{003}$	7.668	7.682	7.533
$R\bar{3}m$			
cell parameters (Å)			
<i>a</i>	3.03716(6)	3.03717(1)	3.02419(2)
<i>c</i>	23.004(2)	23.0465(2)	22.5994(2)
atomic positions			
Ni, Al 3 <i>a</i> ,0,0,0			
O1(OH) 6 <i>c</i> ,0,0, <i>y</i>	<i>y</i> = 0.3775	<i>y</i> = 0.3775(1)	<i>y</i> = 0.3794(1)
C 6 <i>c</i> , <sup>1</sup> / <sub>3</sub> , <sup>2</sup> / <sub>3</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	<i>x</i> = 0.1120	<i>x</i> = 0.112(1)	<i>x</i> = 0.100(1)
O2(CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) 18 <i>h</i> , <i>x</i> ,− <i>x</i> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub>			
site occupancy, H <sub>2</sub> O	0.138(2)	0.126(1)	0.102(1)
atomic displacement parameters			
Ni, Al	0.40	0.39(1)	0.30(1)
O1	0.50	0.54(4)	0.80(5)
O2	4.5	4.5(3)	5.0(4)
distances (Å)			
(Ni,Al)–OH	2.027	2.027(1)	2.033(1)
OH–OH	2.687	2.687(2)	2.718(3)
OH–O(CO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O)	2.884	2.884(2)	2.775(3)
C–O(CO <sub>3</sub> )	1.546	1.546(3)	1.551(4)
reliability factors			
<i>R<sub>p</sub></i> (%)	6.4 <sup>c</sup> /17.3 <sup>d</sup>	4.9/9.0	5.7/7.5
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)	8.4/18.4	6.6/10.3	9.9/11.2
<i>R<sub>exptl</sub></i> (%)	10.5/22.9	5.8/9.1	7.2/10.8
$\chi^2$	0.6	1.3	1.3
<i>R<sub>Bragg</sub></i> (%)	3.8	4.4	5.0
<i>R<sub>F</sub></i> (%)	3.6	6.9	4.4
chemical formula	[Ni <sub>2.18</sub> Al <sub>0.82</sub> (OH) <sub>6.00</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>0.41</sub> ].2.48H <sub>2</sub> O	[Ni <sub>2.23</sub> Al <sub>0.77</sub> (OH) <sub>6.00</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>0.38</sub> ].2.26H <sub>2</sub> O	[Ni <sub>1.89</sub> Al <sub>1.11</sub> (OH) <sub>6.00</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>0.55</sub> ].1.83H <sub>2</sub> O

<sup>a</sup>Standard deviations in parentheses. Note that, due to the intergrowth of the 3R<sub>1</sub> and 2H<sub>1</sub> polytypes in S1, a Rietveld refinement was not possible.

<sup>b</sup>Reference sample. <sup>c</sup>Not corrected for background. <sup>d</sup>Conventional Rietveld *R* factors.

**Table 3.** Electrochemical Parameters of ES1–ES4 NiAl–CO<sub>3</sub>/Pt-Modified Electrodes

sample	peak	<i>E<sub>p</sub></i> (V/Ag–AgCl)	<i>E<sub>p</sub></i> (V/Ag–AgCl)	<i>I<sub>p</sub></i> / <i>I<sub>p</sub></i>	<i>D</i> (cm <sup>2</sup> s <sup>−1</sup> )	<i>Q</i> ( <i>v</i> =5) (C)	<i>Q<sub>r</sub></i> ( <i>v</i> →0) (C)	<i>Q<sub>out</sub></i> ( <i>v</i> →∞) (C)	electroactivity (%)
ES1	A	0.72	0.42	1.1	4 × 10 <sup>−10</sup>	7.9 × 10 <sup>−4</sup>	2.8 × 10 <sup>−3</sup>	5.0 × 10 <sup>−5</sup>	2.50
ES2	A	0.60	0.47	0.9	1 × 10 <sup>−7</sup>	7.6 × 10 <sup>−6</sup>	7.4 × 10 <sup>−6</sup>	7.7 × 10 <sup>−6</sup>	0.03
	B	0.45	0.42	0.7		2.5 × 10 <sup>−6</sup>	2.4 × 10 <sup>−6</sup>	3.3 × 10 <sup>−6</sup>	
ES3	A	0.62	0.47	0.9	7 × 10 <sup>−8</sup>	4.0 × 10 <sup>−5</sup>	4.2 × 10 <sup>−5</sup>	1.4 × 10 <sup>−5</sup>	0.13
	B	0.47				1.6 × 10 <sup>−6</sup>	1.6 × 10 <sup>−6</sup>	2.3 × 10 <sup>−6</sup>	
ES4	A	0.60	0.50	1.0	4 × 10 <sup>−6</sup>	1.9 × 10 <sup>−6</sup>	1.5 × 10 <sup>−6</sup>	1.3 × 10 <sup>−6</sup>	0.01

anion; (2) the high-angle region ( $2\theta = 15\text{--}20^\circ$ ) containing the *hk0* and *hkl* reflections characteristic of the metal hydroxide layers, thus remaining the same for invariant layer composition and for all polytypes; (3) the mid- $2\theta$  region ( $9\text{--}15^\circ$ ) containing the *h0l* and *0kl* reflections, the positions of which depend on the polytype and are strongly affected by turbostratic disorders as well as random intergrowth of different polytypes.

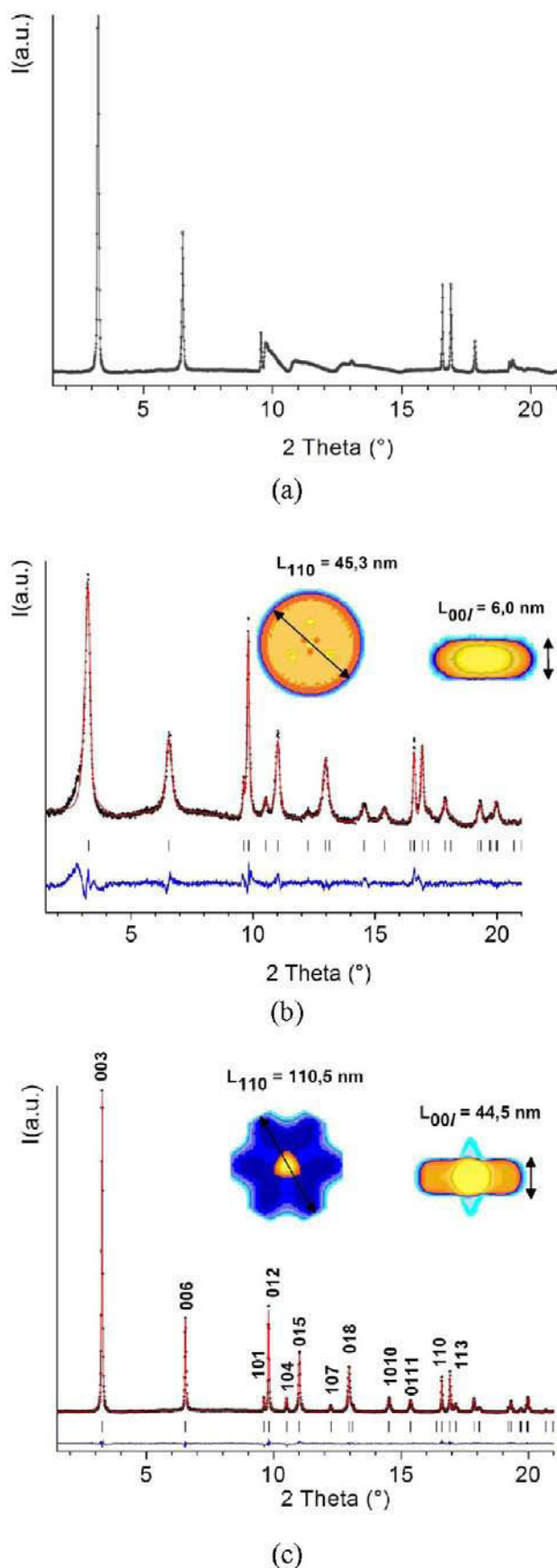
Using DIFFaX simulations, Kamath et al. have examined in detail the effect of various kinds of disorder (stacking faults, turbostraticity, and interstratification) versus crystallite size effect on the line width of Bragg reflections in the powder X-ray diffraction patterns of LDHs (Supporting Information).<sup>27–30</sup>

At first sight, the very diffuse mid- $2\theta$  region observed for S1 and the anisotropic line-broadening effects noticed for S2 point out structural disorders in both cases while sample S3 displays

the features of a “highly” ordered material. More precisely, the PXRD pattern of S1 is typical of stacking disorder with a very important asymmetric broadening of the *h0l*/*0kl* reflections in the mid- $2\theta$  region also called Warren fall, while the *00l* and *110*/*113* reflections are not affected. Particularly, the *113* reflections appears well-resolved and sharp, which is in favor of the existence of stacking faults rather than turbostratic disorder.

The Le Bail method being unable to model the typical Warren fall in the mid- $2\theta$  region of S1, cell parameters *a* and *c* were determined from single-peak profile analysis of the *00l* and *110* reflections, respectively, using a pseudo-Voigt peak shape and assuming the  $R\bar{3}m$  space group:  $a = 2d_{110} = 3.04207(5)$  Å,  $c = 3d_{003} = 23.115(2)$  Å, and  $d_{003} = 7.705$  Å. Furthermore, the size of the coherent domains was estimated from the fwhm of the *00l* and *110* reflections (after subtraction of the small instrumental contribution obtained from the NAC





**Figure 3.** High-resolution X-ray synchrotron powder diffraction data ( $\lambda = 0.4388 \text{ \AA}$ ) for (a) S1, (b) S2, and (c) S3. Rietveld refinement results for S2 and S3: experimental X-ray powder diffraction patterns

**Figure 3.** continued

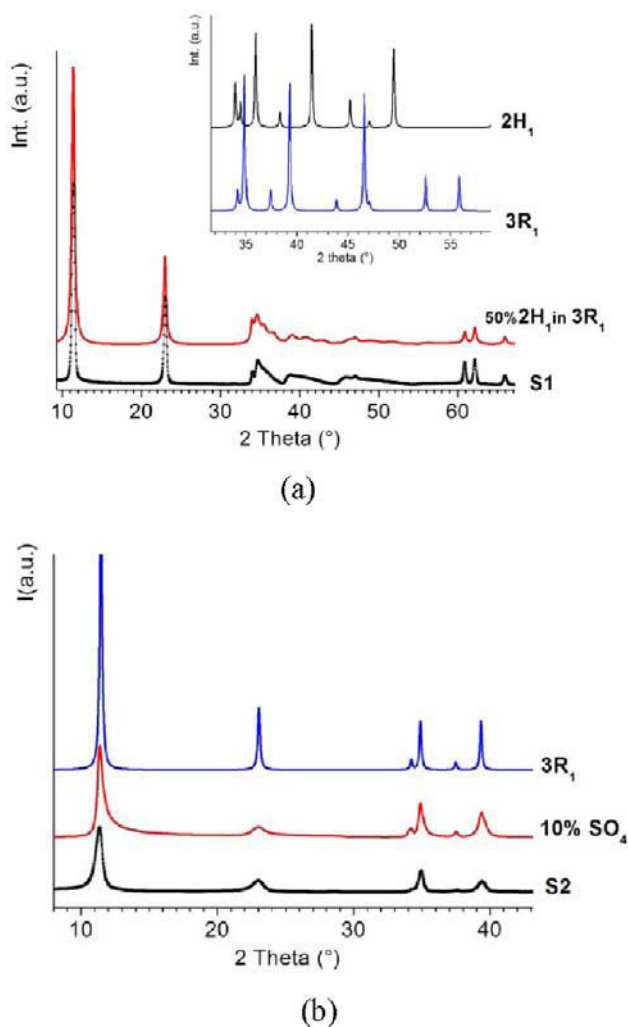
(dots), calculated data (continuous line), Bragg reflections (ticks), and difference profile. The insets give the average shape and size of the crystallites in the directions indicated. Note that, due to the intergrowth of the 3R<sub>1</sub> and 2H<sub>1</sub> polytypes in S1, a Rietveld refinement was not possible.

sample), both unaffected by the structural disorder and using the Scherrer formula.<sup>38</sup> The thickness and diameter thus calculated are respectively  $L_{00l} = 35.0 \text{ nm}$  and  $L_{110} = 86.5 \text{ nm}$ , in agreement with the platelet shape of LDH particles (Table 1), i.e., a thickness much lower than the in-plane dimension. The consistency of these results with TEM particle size dimensions will be discussed below. As mentioned above, the intergrowth between 3R<sub>1</sub> and 2H<sub>1</sub> polytypes is quite common in carbonate-containing LDHs, and we surmise the same kind of intergrowth for S1. To estimate the relative amount of the two polytypes, we attempted a simulation of the PXRD of S1 using the DIFFaX program and considered a random stacking sequence. As can be judged from the visual comparison presented in Figure 4a, the DIFFaX-simulated pattern obtained by the random intergrowth of the 3R<sub>1</sub> and 2H<sub>1</sub> polytypes in equal proportions reproduces rather well all the features present in the experimental pattern, in particular the Warren fall in the mid- $2\theta$  region and the sharpness of the other reflections.

On the other hand, for samples S2 and S3, using synchrotron X-ray powder diffraction data, we were able to refine both structural and microstructural parameters. The Rietveld refinements were performed in the space group  $R\bar{3}m$  considering an ordered 3R<sub>1</sub> polytype. The graphic outputs are shown in Figure 3, and the final values for cell parameters, atomic positions, and atomic displacement parameters are summarized in Table 2. The implementation of corrections for anisotropic size and strain broadening was essential to reach acceptable reliability factors, especially for S2. The site occupancy of water refined to values in relatively good agreement with the chemical analysis, leading to the chemical formulas  $[\text{Ni}_{2.18}\text{Al}_{0.82}(\text{OH})_{6.00}(\text{CO}_3^{2-})_{0.41}] \cdot 2.48\text{H}_2\text{O}$  for S2 and  $[\text{Ni}_{2.23}\text{Al}_{0.77}(\text{OH})_{6.00}(\text{CO}_3^{2-})_{0.38}] \cdot 2.26\text{H}_2\text{O}$  for S3.

It is interesting to note that although EPMA analysis indicates quite different Ni/Al ratios in S2 (2.65) and S3 (2.91), the refined values of the lattice parameter  $a$  are very close and thus in favor of a rather similar Ni/Al ratio. The lower signal-to-noise ratio for S2 PXRD data compared to S3 PXRD data and the presence of humps in the background indicate a lower crystallinity and probably the presence of an amorphous component for S2. It is thus inferred that although the Ni/Al ratio in sample S2 as a whole is 2.65, the Ni/Al ratio for the crystalline phase responsible for the PXRD peaks must be very close to 2.9. This underlines the difficulty in carrying out chemical analysis on powder samples and relating the elemental composition to powder XRD data when an amorphous component is also present.

The refined microstructural parameters for samples S2 and S3 are detailed in Table 1. As said before, the anisotropic peak broadening has been modeled as a linear combination of spherical harmonics from which are then calculated the average apparent sizes in the directions corresponding to a given Bragg reflection. The average apparent diameter  $L_{110}$  and thickness  $L_{00l}$  have thus been obtained from the values determined in the directions normal to the 110 and 00 $l$  reflecting planes. Besides, to account for some structural disorder, the contribution of the



**Figure 4.** Comparison between experimental (X'Pert Pro diffractometer,  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and DIFFaX-simulated PXRD patterns. (a) Simulation of the random intergrowth of 50%  $2H_1$  motifs in the  $3R_1$  polytype in S1: experimental (bottom) and simulated (top) data (the inset gives the expected patterns for pure  $2H_1$  and  $3R_1$  polytypes). (b) Simulated pattern of S2 assuming a  $3R_1$  polytype interstratified with 10%  $\text{Ni}_3\text{Al-SO}_4$ : experimental data (bottom) and simulated data with 10%  $\text{SO}_4$  (medium) and 100%  $\text{CO}_3$  (top).

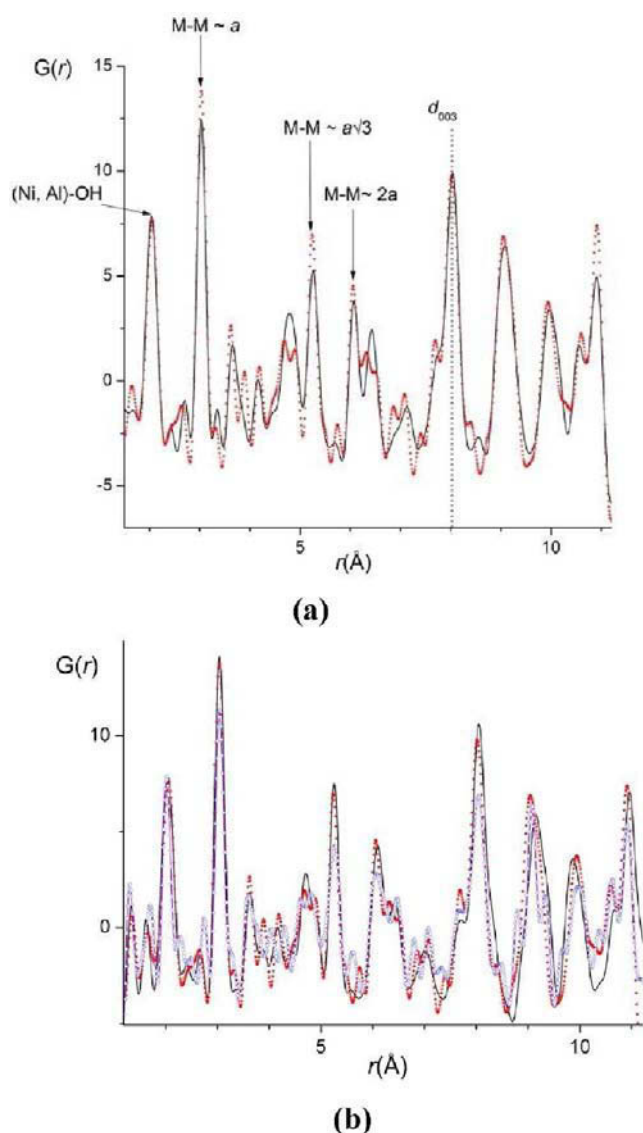
microstrain to peak broadening was also evaluated. The coherent domains reconstructed from the refined spherical harmonic coefficients are in total agreement with the platelet shape of LDH crystals (inset of Figure 3). The platelet dimensions in the plane  $L_{110}$  for samples S1 and S3 are rather close, respectively 86.5 and 110.5 nm, and 2 times larger than that obtained for S2, 45.3 nm. Similarly, the coherence lengths in the stacking direction  $L_{001}$  are very close for S1 and S3, respectively 35.0 and 44.5 nm, while a very small value is obtained for S2, 6.0 nm. From these values of  $L_{001}$ , one can also calculate an approximate number of stacking layers, which is  $\sim 45$  for S1 ( $d_{003} = 7.705 \text{ \AA}$ ),  $\sim 8$  for S2 ( $d_{003} = 7.668 \text{ \AA}$ ), and  $\sim 58$  for S3 ( $d_{003} = 7.533 \text{ \AA}$ ). The similarities between the  $L_{001}$  coherence lengths and the platelet thicknesses obtained by TEM, particularly for S1, may indicate that the particle size is probably the main source of the observed peak broadening in the 001 direction for all these samples. On the other hand, the in-plane dimensions of the particles measured by TEM are larger than the coherent lengths determined in the 110

direction  $L_{110}$ , and this can be explained by a noncoherent coalescence of domains due to microstrains or defects during crystal growth which occurs preferentially in the basal plane. For instance, the occurrence of stacking faults, as observed in S1 and affecting mainly the  $h0l$  reflection, reduces de facto the coherence lengths in these directions.

As expected, S3 is weakly affected by microstrains; the slight difference observed between the 001 ( $\epsilon_{001} = 15 \times 10^{-4}$ ) and the 110 ( $\epsilon_{110} = 13 \times 10^{-4}$ ) directions may indicate a crystallite size dependence of the strains as reported elsewhere,<sup>17</sup> but cannot be more thoroughly discussed here. On the other hand, the S2 PXRD pattern appears to be strongly affected by microstrains in the stacking direction with a value of  $\epsilon_{001} = 59 \times 10^{-4}$  compared to  $\epsilon_{110} = 25 \times 10^{-4}$  along the in-plane direction of the platelets. The careful inspection of the S2 PXRD pattern seems to indicate that these microstrains arise due to an interstratification phenomenon as suggested by the broadening of the 006 reflection (fwhm =  $0.25^\circ (2\theta)$ ) with respect to the 003 reflection and the excessive sharpness of the 012 reflection (fwhm =  $0.08^\circ (2\theta)$ ).<sup>29</sup> Supported by the IR and TGA analyses, which show the presence of sulfate anions, DIFFaX model simulations were carried out for an interstratified phase containing both intercalated sulfate and carbonate anions. As can be judged from the visual comparison presented in Figure 4b, the DIFFaX simulation of the  $3R_1$  polytype of  $\text{NiAl-CO}_3$  interstratified with 10%  $\text{NiAl-SO}_4$  reproduces rather well all the features present in the experimental pattern.

To explore the cation distribution within the hydroxide layers, the approach of atomic pair distribution function analysis was used. The PDF technique has emerged recently as a powerful tool for the investigation of local structural imperfections.<sup>26</sup> The PDFs for samples S1–S3 were determined using the same set of diffraction data as for Rietveld refinement since these data were measured at  $0.4388 \text{ \AA}^{-1}$ , giving access to a high Q range, up to  $25.4 \text{ \AA}^{-1}$ . The oscillations of the PDFs extend over 50  $\text{\AA}$ , in agreement with the crystalline character of the materials (Supporting Information). As can be seen in Figure 5, the experimental PDFs are compared to the PDF calculated from the Rietveld averaged structure determined for S3. A rather good agreement is obtained; in particular, the peak attributed to M–M bond distances at  $a$ ,  $(\sqrt{3})a$ , and  $2a$  are well fitted, indicating reliable site occupancies and therefore in favor of a disordered distribution of the cation. The comparison of the PDFs of S1 and S3 (displaying almost the same Ni/Al molar ratio,  $\sim 2.9$ ) is quite interesting. Indeed, for interatomic distances below the interlayer distance  $d_{003}$ , i.e.,  $\sim 7.7 \text{ \AA}$ , the PDFs are found to be very similar, suggesting the same atomic near neighbor distributions within the hydroxide layers of these two compounds; the differences observed for interatomic distances above  $d_{003}$  are due to the presence of the  $2H_1$  polytype in S1. In the case of S2, the lower intensity of the peaks at  $a$ ,  $(\sqrt{3})a$ , and  $2a$  indicates a different occupation of the corresponding atomic positions compared to those S1 and S3, consistent with the lower Ni/Al molar ratio of  $\sim 2.6$ .

**3.3. Stability and Structural Changes of ES1–ES3 Thin-Film Modified Electrodes.** In the second study, samples S1–S3 were prepared as thin films for electrochemical investigation by solvent casting of the aqueous suspensions. The stability of the corresponding thin films deposited on platinum electrodes, noted thereafter ES1–ES3 modified electrodes, was checked by means of XRD and SEM analysis before the electrochemical measurements. SEM images



**Figure 5.** (a) Experimental pair distribution function of S3 (red dot) compared to the PDF calculated from the Rietveld average structure (plain black line). Arrows indicate expected interatomic distances. (b) Comparison of the experimental PDFs of S1 (plain black line), S2 (dotted blue line), and S3 (red dots).

presented in Figure 6 show that, after 12 h of stirring and deposition, S2 and S3 aggregates are split into pieces corresponding more or less to isolated particles. A coarser detachment of the petals is observed in the case of S2 aggregates probably due to the composition heterogeneity of the sample. In parallel, the XRD analysis of the films indicates relatively weak reflections, the most visible being the lines 00 $l$ , explained by the small quantities deposited on the electrodes (200  $\mu\text{g}$ ), also probably a preferential orientation phenomenon with numerous LDH platelets lying flat on the surface. Nevertheless, the careful inspection of these XRD patterns (Figure 6a) reveals changes for S3 upon modified electrode preparation with the appearance of an additional peak at  $\sim 4.90$   $\text{\AA}$  ( $2\theta = 18.0^\circ$ ) that can be attributed to the formation of a  $\beta$ -Ni(OH) $_2$ -type phase as reported by Villemure et al.<sup>13</sup> or to the interstratification of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ni(OH) $_2$  phases, intimately and randomly mixed.<sup>39,40</sup> This additional peak corresponds either to a degradation product or the crystallization of an

initially amorphous phase through dissolution–recrystallization mechanisms occurring during the 12 h of stirring of the suspensions. On the other hand, no apparent modification is seen on S1 nor S2.

**3.4. Electrochemical characterization of ES1–ES3 Thin-Film Modified Electrodes.** Thin films of samples S1–S3 coated on Pt electrodes have been characterized by cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH aqueous solution (Figure 7). Different parameters characteristic of the electrochemical process involved in the LDH layer can be calculated by analyzing these curves (Supporting Information). ES1 is characterized by a typical anodic peak at 0.72 V (peak A) and the corresponding cathodic peak at 0.42 V (peak A'); the ratio  $I_{p_a}/I_{p_c}$  is equal to 1.1, showing the quasi-reversibility of the electrochemical process. The effect of the scan rate ( $\nu$ ) on the electrochemical response was analyzed, showing a good linearity when  $I_p$  is plotted vs  $\nu^{1/2}$  for  $20 \text{ mV/s} \leq \nu \leq 200 \text{ mV/s}$  (inset of Figure 7a), suggesting that the electrochemical process is under diffusion control within the LDH layer. The redox process may be depicted by the following reaction:

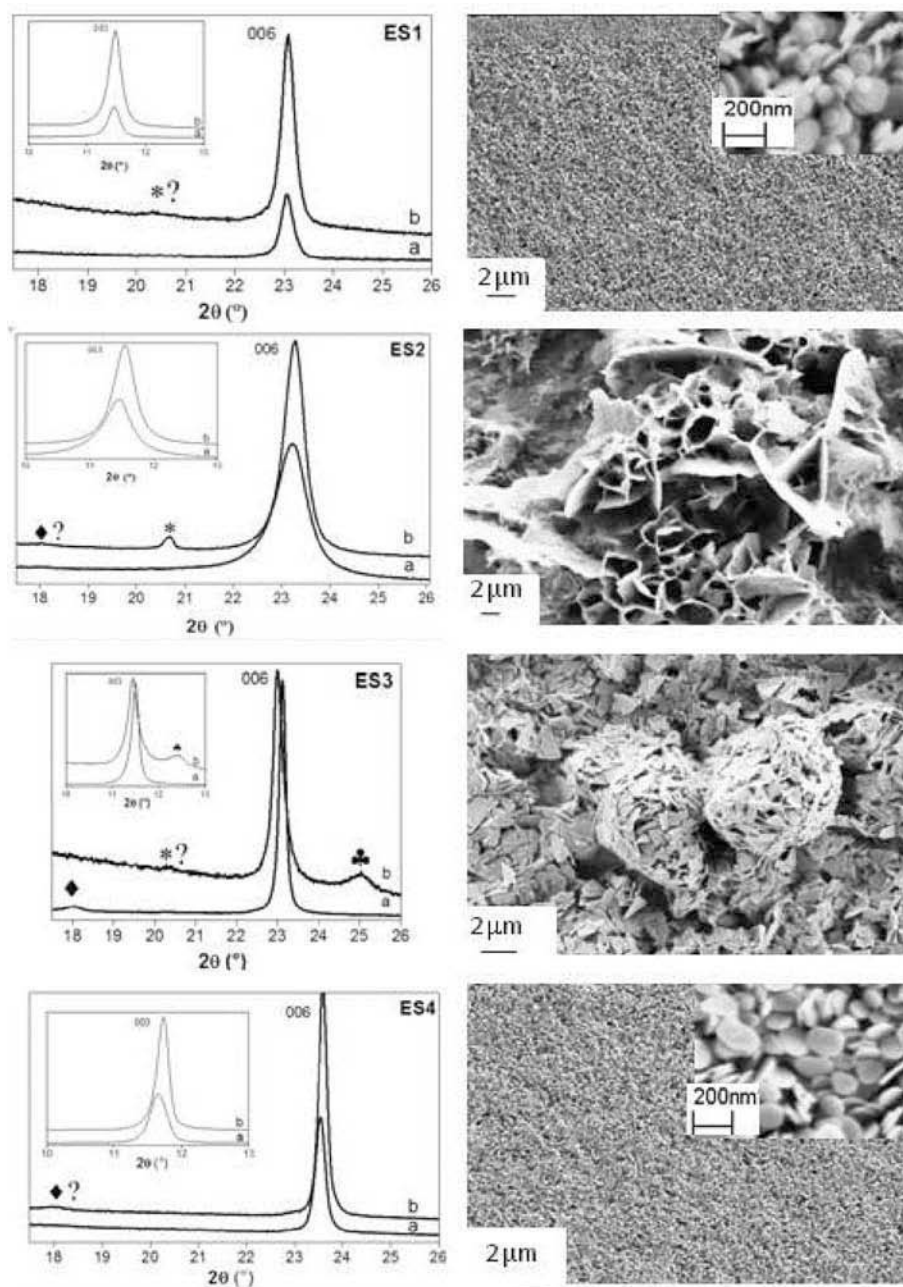


where the electron transfer within redox-active NiAl LDH, known as a complex phenomenon, involves charge percolation through the LDH layer by an electron transport mechanism associated with the ion diffusion, mainly  $\text{OH}^-$  anions<sup>41–43</sup> and also protons,<sup>10,44</sup> to preserve the electroneutrality of the LDH structure.

The number of moles of oxidized Ni ( $n^*$ ) can be estimated from the integration of the oxidation peak at a low scan rate ( $Q_a$  at  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ). This value is  $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol}$  for ES1. According to the formula proposed for as-prepared sample S1 (Table 1) and the total amount of LDH coated on the electrode surface (40  $\mu\text{g}$ ), it corresponds to  $\sim 2.5\%$  Ni cations present in the film.

An apparent diffusion coefficient  $D$  is estimated at  $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . This value is slightly lower than that estimated by Roto et al. for NiAl–Cl films in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 10,  $D = (1–5) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>45</sup> In view of the assumption made with regard to the electrode surface area, thickness of the LDH films, and concentration of electroactive species, the values obtained here for  $D$  are approximate and can be used only to provide relative comparisons among ES1, ES2, and ES3 modified electrodes prepared in the same conditions. Moreover, considering the electrochemical process involving electron transport and ion diffusion, the  $D$  values must be regarded as macroscopic average values for total charge transport through the LDH film and not attributed to a simple mass transfer as should be implied in permeability measurements of thin films using an electroactive probe dissolved in electrolyte.<sup>46</sup>

Complementary information may be obtained from the calculation of the total charge ( $Q_T$ ), which is proportional to the entire active layer, and the outer charge  $Q_{\text{out}}$  at  $\nu \rightarrow \infty$ , which is proportional to the outer active surface (Supporting Information).<sup>47</sup> It should be noted that the calculated  $Q_T$  value is higher than that measured at  $\nu = 5 \text{ mV/s}$  ( $Q_a = 7.9 \times 10^{-4} \text{ C}$ ). This suggests that electrochemical transfer within the ES1 is limited by diffusional constraints even at a low scan rate and the system never reaches a thin-layer-like behavior because more and more Ni atoms are implied in the electrochemical process. Moreover, a great discrepancy is observed between  $Q_T$  and  $Q_{\text{out}}$  values, with a  $Q_T/Q_{\text{out}}$  ratio of ca. 56, which confirms the mass transfer limitations suggested by the low value of  $D$ . These

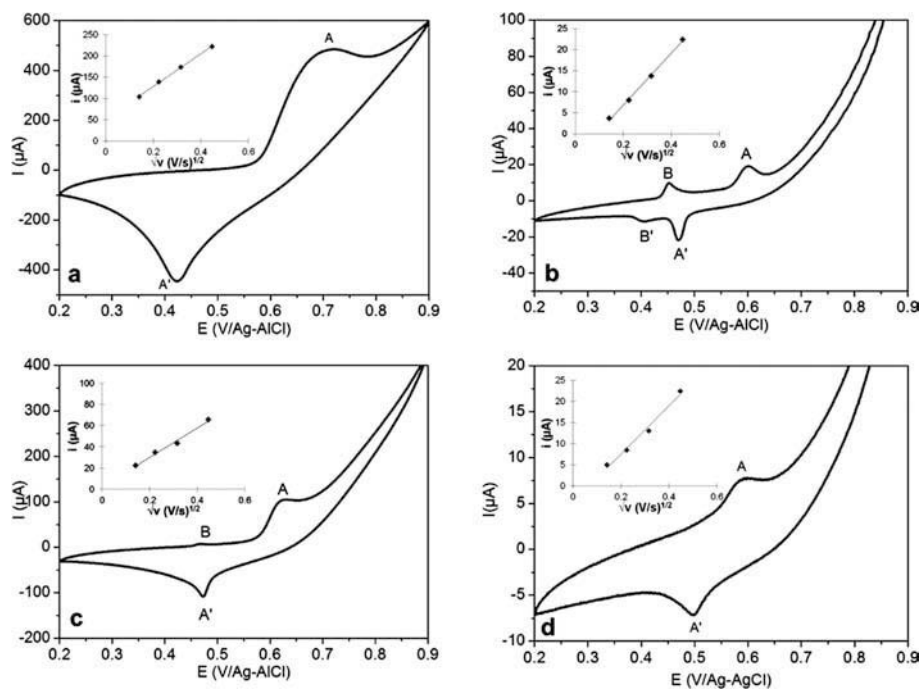


**Figure 6.** Powder X-ray diffraction patterns (X'Pert Pro diffractometer,  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) of ES1–ES4 films deposited on Pt electrodes (left) and the corresponding SEM images (right): (a) freshly prepared films, (b) after potential cycling (10 scans) in 0.1 M NaOH aqueous solution. Additional phases are denoted by different symbols: (◆)  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  as reported by Villemure et al.<sup>13</sup> or the interstratification of the  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  phases; (\*)  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  as reported by Wronski et al.;<sup>12</sup> (clover leaf) first- and second-order reflections of  $\text{NiAl-OH}^-$  or  $\gamma\text{-NiOOH}/\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ .

electrochemical parameters, which can be interdependent as previously shown, are summarized in Table 3 and will be used for relative comparisons among ES1, ES2, and ES3.

The same procedure was adopted for the ES2 and ES3 modified electrodes, and parts b and c of Figure 6 show the 20th cycle obtained with the ES2 and ES3 samples at  $\nu = 50 \text{ mV/s}$ . The corresponding electrochemical parameters are also reported in Table 3. In both cases, the current peak intensities ( $A$  and  $A'$ ) are significantly lower than for ES1; moreover, a new couple of peaks ( $B$  and  $B'$ ) is observed at lower potential ( $E_{p_a} = 0.45 \text{ V}$ ). These new peaks are more noticeable for ES2 than for ES3. The peak shapes are different; peak  $A$  has a

diffusion tail, suggesting mass transfer dominance in the redox mechanism, whereas peak  $B$  is sharper, indicating a dominance of charge transfer control. The anodic peak ( $B$ ) was also reported by Scavetta et al. for a  $\text{NiAl-Cl/epoxy resin}$  composite electrode,<sup>44</sup> and it has been assigned to the oxidation of the  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  phase formed during the electrode preparation. Indeed, the potential of peak  $B$  corresponds to that reported for the oxidation of  $\text{Ni(OH)}_2$  in basic medium.<sup>48,49</sup> The effects of the scan rate on  $I_{p_a}$  and  $Q_a$  were also investigated (Table 3). It should be noted that, in these cases, the apparent diffusion coefficients are higher, with increasing values following the sequence  $\text{ES2} > \text{ES3} > \text{ES1}$ . Moreover, for ES2,



**Figure 7.** Twentieth cyclic voltammograms of (a) ES1, (b) ES2, (c) ES3, and (d) ES4 coatings on platinum electrodes in 0.1 M NaOH. The insets show the variation of  $I_{p_a}$  as a function of  $v^{1/2}$ .

the values of  $Q_T$  and  $Q_{out}$  are very similar to the value of  $Q(v=5)$ , taking into account the calculation errors, suggesting that the entire thickness of the film is involved in the electrochemical process. The electrochemical behavior of sample ES3 seems to be intermediate between those of ES1 and ES2 (Table 3). The relative contribution of peak B with regard to peak A is smaller than in the case of sample ES2, and 0.13% of Ni atoms contribute to the electroactivity. In this case the  $Q_T/Q_{out}$  ratio is 3, with a  $D$  value of  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

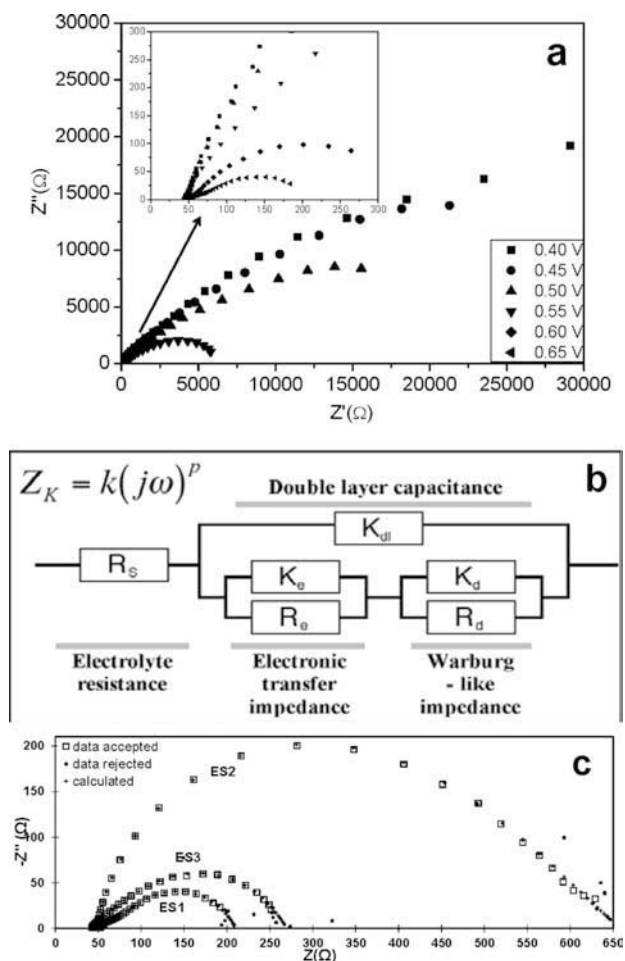
To better understand the contribution of electronic and ionic conduction in the present oxidation processes, a series of EIS measurements were also performed with Pt electrodes modified with the three samples at different applied potentials ( $E_{app}$ ) and under open circuit conditions ( $\text{OCP}_i$  and  $\text{OCP}_f$ ) (Supporting Information). Nyquist plots of the resulting EIS spectra for ES1 are shown in Figure 8. These impedance data were fitted using the equivalent circuit model, depicted in Figure 8b, that is inspired from the representation of a faradic pseudocapacitance.<sup>50</sup> The calculated IES parameters have been plotted as a function of the applied potentials (Supporting Information). The behaviors of the three samples are different, as shown in Figure 7c for  $E_{app} = 0.65 \text{ V}$ . From a general point of view, the evolutions of resistance and capacitance elements with  $E_{app}$  are similar for ES1 and ES3, whereas they are quite different for ES2. For unoxidized ES1 and ES3 films, the calculated  $C_{dl}$  is approximately constant ( $\sim 100 \mu\text{F cm}^{-1}$ ) and slightly decreases to  $30 \mu\text{F cm}^{-1}$  when the oxidation process starts ( $E_{app} \geq 0.55 \text{ V/SCE}$ ). For ES2,  $C_{dl}$  remains constant at  $300 \mu\text{F cm}^{-1}$  over the entire potential range. These values can be compared to the values of 40 and  $60 \mu\text{F cm}^{-1}$  adopted as references for a double-layer capacitance of a smooth oxide-covered electrode.<sup>51</sup>

For ES1 and ES3, both resistant components decrease in a parallel way during the oxidation process to reach minimal values at 0.65 V/SCE:  $R_e = 130 \Omega$  and  $R_d = 30 \Omega$  for ES1 and  $R_e = 150 \Omega$  and  $R_d = 80 \Omega$  for ES3. This suggests that electron transfer resistance and mass transport resistance decrease with

an increase in the nickel oxidation state, the resulting conductivity being slightly higher for ES1 than for ES3, as observed in the cyclic voltammetry experiments. At  $\text{OCP}_f$  where the driving force for the oxidation is off,  $R_e$  returns to its initial value but  $R_d$  remains unchanged, showing a certain permanent modification in the ionic conductivity of the material after its oxidation. Associated constant phase elements  $K_e$  and  $K_d$  follow the same tendency as a function of  $E_{app}$  with a break in their values at the potential corresponding to the foot of the oxidation wave observed in cyclic voltammetry. It should be noted that the exponent of  $K_e$  fluctuates between  $-0.8 \leq p_e \leq -0.6$  over the entire potential range. It is not surprising that intergranular roughness should be involved in the electron percolation process, leading to a modulation of  $p_e$ .

For ES2,  $R_e$  and  $K_e$  show minimal values in the potential range 0.45–0.50 V, and then at higher potentials their values increase. It should be noted that this potential range is consistent with that corresponding to peak B in the CV curve. At 0.65 V, the values of  $R_d$  and  $R_e$  are 280 and 330  $\Omega$ , respectively.  $p_e$  remains stable at  $-0.8$ , and the variation amplitudes of  $K$  elements are lower over the potential window than for other samples. These data suggest that the ES2 film is more resistive than the other samples and that electron transfer within the film is mainly governed by the oxidation process occurring at 0.45 V in the CV curve (peak B).

To gain further insight into the phase modification occurring during the oxidation process, the resulting oxidized films were characterized by XRD. Figure 6b shows the XRD patterns recorded on ES1–ES3/Pt electrodes after 10 potential scans. Note that, owing to the low signal at high  $2\theta$  angle, it was not possible to detect any change of the cell parameter  $a$  associated with a modification of the Ni/Al ratio within LDH layers upon potential cycling. The XRD pattern of the ES1 modified electrode does not differ from that of the freshly prepared film; therefore, potential cycling on ES1 has no effect on the LDH structure. On the other hand, significant modifications are



**Figure 8.** (a) Nyquist plots obtained for the ES1 Pt-modified electrode in 0.1 M NaOH as a function of the applied potential ( $t_{\text{eq}} = 300$  s). (b) Equivalent circuit used for fitting the plots. (c) Experimental ( $E_{\text{app}} = 0.65$  V) and fitted data for ES1, ES2, and ES3.

observed with ES2 and ES3. First, the crystallinity of ES2 is considerably improved, as visible with the decrease of the fwhm of the 001 reflection. This reflection is also slightly shifted toward high values of the  $2\theta$  angle, which may indicate the departure of sulfate anions from the interlayer space, subsequently displaced by hydroxide anions from the electrolyte and then carbonate anions in contact with air. Besides, we observe the growth of sharp reflections at  $\sim 4.35$  Å ( $2\theta = 20.7^\circ$ ) and  $\sim 1.53$  Å (not shown) that were also attributed to  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (001 and 110 reflections, respectively) at the early stage of its formation as reported by Wronski et al.<sup>12</sup> For ES3, the  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> phase, present in the freshly prepared film (4.90 Å), disappears upon potential cycling. At the same time, one notices the appearance of two new reflections at  $\sim 7.13$  Å ( $2\theta = 12.4^\circ$ ) and  $\sim 3.55$  Å ( $2\theta = 25.1^\circ$ ), which are probably the first- and second-order reflections of the same phase. This latter phase is quite unstable since it disappears within less than 1 h in air. We believe that this phase also probably occurs in ES1 and ES2 and that we were quite lucky to have observed it in the case of ES3. This unstable phase may result either from the exchange of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> by OH<sup>-</sup> anions within the LDH film under potential scanning as already suggested by Villemure et al.<sup>13</sup> or from the conversion of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in  $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> under potential cycling according to the electrochemical mechanism proposed by Bode et al.<sup>52</sup> It is noteworthy that

all these phases are relatively unstable in air and display a nearly identical interlayer distance, close to 7 Å.<sup>37,53</sup>

**3.5. Correlation between the Structure/Microstructure and the Electrochemical Behavior.** In light of these results, one can try to establish a correlation between the structure/microstructure and the electrochemical performance of NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs. We recall that S refers to the as-prepared powder samples and ES to the corresponding thin-film modified electrodes.

To ascertain the independent effect of particle size and stacking faults, the electrochemical results are also compared to those obtained with the reference sample S4 prepared by the urea method and presenting a negligible amount of stacking faults, a very large coherent domain size ( $L_{110}/L_{001} = 98.0$  nm/55.5 nm) as determined by PXRD, and a morphology very close to that of sample S1 with similar TEM particle sizes (Table 1).

The influence of stacking faults on the electrochemical response can be assessed by comparing ES1 and ES3. Indeed, notwithstanding the differences between particle sizes and aggregation states, samples S1 and S3 display similar coherent domain sizes (the difference in size is lower than 10%) and very close Ni/Al ratios of  $\sim 2.9$ . Furthermore, the cation distribution within the hydroxide layers is the same in both samples as evidenced by the PDF analysis of XRD data. Therefore, one can assert that the main difference between the two samples is that S3 is a pure rhombohedral polytype 3R<sub>1</sub> while S1 contains  $\sim 50\%$  2H<sub>1</sub> stacking motifs in the 3R<sub>1</sub> matrix. As can be seen in Figure 7a,c, the presence of the hexagonal polytype 2H<sub>1</sub> in ES1 brings about a significant increase in the current intensity of oxidation peak A compared to that of ES3.

From the comparison between samples ES3 and ES4, both displaying nearly similar coherent domain sizes (the difference in size is lower than 15%) and almost no structural defect but different Ni/Al molar ratios (respectively 2.91 and 1.94), it is clear that the increase of the Ni “bulk” concentration in LDH layers brings about an increase of the current intensity of the anodic peak (A) recorded in CV corresponding to the oxidation of Ni cations (Figure 7). This increase can be evaluated by calculating the ratio  $Q(\nu=5, \text{ES3})/Q(\nu=5, \text{ES4}) \sim 21$ . Although the coherent domain size is similar, SEM measurements revealed the actual particle size to be much larger for S3 than S4, suggesting, in the present case, a minor effect of the particle size/morphology factor and therefore a minor effect of the LDH material/electrode interface on the electrochemical signal.

It is noteworthy that the independent effects observed here of the Ni/Al ratio (bulk concentration) and stacking faults on the electrochemical signal are comparable,  $Q(\nu=5, \text{ES3})/Q(\nu=5, \text{ES4}) = Q(\nu=5, \text{ES1})/Q(\nu=5, \text{ES3}) \sim 21$ , in the range of variation examined.

The interpretation of the S2 electrochemical behavior is biased by the heterogeneity of the sample as evidenced by the PXRD and SEM analysis. If one only considers the LDH contribution, i.e., the A/A' couple observed at  $E_{\text{p}_a} = 0.6$  V, ES2 exhibits the lowest electrochemical signal although it has very small coherence lengths  $L_{001}/L_{110}$  compared to S1 and S3 and it is the one with certainly the highest degree of defects. Indeed, although the mechanisms are not probed, the effect of nanosized particles and structural defects on the enhancement of electrochemical activity has been reported by several authors.<sup>10,12</sup> This apparent discrepancy with the above results must be related to the occurrence of a second peak couple (B/

B') situated at a more anodic potential (0.45 V) and assigned to the presence of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. This is further supported by EIS measurements which clearly show that the cyclic voltammetry signal for ES2 is mainly governed by the redox process occurring at 0.45 V (Figures 7 and 8).

Finally, the comparison between ES1 and ES4 (Figure 7a,d) displaying similar particle sizes and morphologies, also similar coherent domain sizes, enables us to reveal the synergic effect between the Ni/Al ratio (bulk concentration) and stacking disorders, resulting in a considerable increase of the oxidation peak current with  $Q(\nu=5,ES1)/Q(\nu=5,ES4) \sim 415$ .

As already indicated by Kamath et al.,<sup>30</sup> stacking faults in layered materials are very particular defects for the atoms involved in the faulted layers have the same coordination symmetry and coordination number as those in the ordered domains of the crystal. Consequently, stacking faults contribute to the thermodynamic stability by increasing the entropy of the crystal while the enthalpy component remains unchanged. This general assumption is corroborated here by the contrast between samples ES1 and ES3. Indeed, the fact that the dimensions of the coherent domains in samples S1 and S3 are comparable may suggest similar free energies, i.e., similar enthalpies, of the crystals. On the other hand, ES1 shows no sign of degradation in 0.1 M NaOH up to the end of the electrochemical tests, while ES3 decomposes, and this clearly indicates a higher thermodynamic stability for S1 enhanced by the presence of stacking disorders. The presence of the 2H<sub>1</sub> polytype clearly leads to enhanced electroactivity of Ni centers even though one cannot say whether it is the location of metal cations in 2H<sub>1</sub> directly on top of each other in consecutive layers or the defects associated with the intergrowth of 2H<sub>1</sub>–3R<sub>1</sub> polytypes which prevail.

Finally, the values of the outer charge  $Q_{out}(\nu \rightarrow \infty)$  (proportional to the outer active surface) can be used to tentatively investigate the effect of the morphology, i.e., the way that LDH platelets aggregate. This effect is estimated from the comparison of samples ES1 and ES3 using the normalized values of  $Q_{out}/Q_T$ . In S1, particles are detached from each other while in S3 they aggregate, forming ball-like assemblies. Although this aggregation state is disturbed upon LDH film preparation for ES3, one can assume that it is in great part maintained. Accordingly, one could relate the higher ratio obtained for ES3 ( $3 \times 10^{-1}$ ) compared to ES1 ( $2 \times 10^{-2}$ ) to an enhanced ion transport through the LDH film due to the open 3D architecture of S3 aggregates.

#### 4. CONCLUSION

By means of Rietveld refinements of high-resolution synchrotron powder X-ray diffraction data with the SPH implemented FullProf program, we were able to obtain the structural and microstructural parameters for a series of NiAl–CO<sub>3</sub> LDHs of various degrees of crystallinity, prepared by a glycine-assisted hydrothermal method. By comparing the XRD results with TEM observations, we have shown that the coherent length in the *c*-stacking direction of the hydroxide layers is the main source of peak broadening for the 00*l* series of reflections in these compounds while both size and microstrain effects must be considered for explaining the anisotropic broadening of the other *hkl* reflections. The large TEM diameter of LDH platelets compared to the coherent lengths in the 110 direction can be explained by a noncoherent coalescence of domains during crystal growth which occurs preferentially in the basal plane. The DIFFAX program was also used to model CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

interstratification and 3R<sub>1</sub>–2H<sub>1</sub> polytypism. The cation distribution within the hydroxide layers was investigated by means of PDF analysis. The electrochemical characterization of these samples as thin-film modified electrodes reveals complex behaviors due to competing effects between the coherent domain size, the particle size, the aggregation state of LDH particles, the Ni bulk concentration, and the presence of structural defects. Remarkably, the presence of the 2H<sub>1</sub> stacking motifs in the 3R<sub>1</sub> LDH matrix results in a net increase of the electrochemical signal. Either the location of metal cations exactly on top of the others in the 2H<sub>1</sub> polytype or the defects associated with the intergrowth of 2H<sub>1</sub>–3R<sub>1</sub> polytypes may be responsible for the enhanced electroactivity of Ni centers.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

IR and TGA measurements, more details on DIFFAX and Rietveld refinements, experimental pair distribution functions up to 50 Å, and additional data for electrical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry measurements. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: [Christine.TAVIOT-GUEHO@univ-bpclermont.fr](mailto:Christine.TAVIOT-GUEHO@univ-bpclermont.fr).

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the scientists of the CRISTAL beamline (SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France) for their technical support.

#### ■ REFERENCES

- (1) Layered Double Hydroxides. In *Structure and Bonding*; Duan, X., Evans, D.G., Eds.; Mingos, D. M. P., Series Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2006; Vol. 119.
- (2) Olf, H. W.; Torres-Dorante, L. O.; Eckelt, R.; Kosslick, H. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 459–464.
- (3) Mousty, C. *Appl. Clay Sci.* **2004**, *27*, 159–177.
- (4) Mousty, C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 315–325.
- (5) Choi, S. J.; Oh, J. M.; Choy, J. H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117*, 543–549.
- (6) Káfuňková, E.; Lang, K.; Kubát, P.; Klementová, M.; Mosinger, J.; Šlouf, M.; Troutier-Thuilliez, A. L.; Leroux, F.; Verney, V.; Taviot-Guého, C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9423–9432.
- (7) Leroux, F.; Verney, V.; Taviot-Guého, C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9423–9432.
- (8) Leroux, F. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 303–315.
- (9) Geraud, E.; Rafqah, S.; Sarakha, M.; Forano, C.; Prevot, V.; Leroux, F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1116–1125.
- (10) Sugimoto, A.; Ishida, S.; Hanawa, K. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1251–1255.
- (11) Dai, J.; Li, S. F. Y.; Xiao, T. D.; Wang, D. M.; Reisner, D. E. *J. Power Sources* **2000**, *89*, 40–45.
- (12) Caravaggio, G. A.; Detellier, C.; Wronski, Z. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 912–921.
- (13) Roto, R.; Yu, L.; Villemure, G. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 263–268.
- (14) Hu, M.; Lei, L. *Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 847–852.
- (15) Ramesh, T. N.; Kamath, P. V. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 763–771.
- (16) Lei, L.; Hu, M.; Gao, X.; Sun, Y. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 671–676.

- (17) Casa-Cabanas, M.; Rodriguez-Carvajal, J.; Canales-Vasquez, J.; Rosa-Palacin, M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2925–2939.
- (18) Prevot, V.; Caperaa, N.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3646–3654.
- (19) Costantino, U.; Curini, M.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Rosati, O. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *195*, 245–252.
- (20) Rodriguez-Carvajal, J. *Comm. Powder Diffraction (IUCr) Newsl.* **2001**, *26*, 12–19.
- (21) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hasting, J. B. *Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- (22) Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527–8534.
- (23) Jarvinen, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 525–531.
- (24) Langford, J. I.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 20–26.
- (25) Stephens, P. W. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281–289.
- (26) Billinge, S. J. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1695–1700.
- (27) Qiu, X.; Thompson, J. W.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 678.
- (28) Proffen, T.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 572–575.
- (29) Treacy, M. M. J.; Newsman, J. M.; Deem, N. W. *Proc. R. Soc. London* **1991**, *A 443*, 449–520.
- (30) Thomas, G. S.; Kamath, P. V. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 127–133.
- (31) Thomas, G. S.; Rhada, A. V.; Kamath, P. V.; Kannan, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12365–12371.
- (32) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3411–3418.
- (33) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. *Acta Crystallogr.* **2007**, *B63*, 243–250.
- (34) Khaldi, M.; De Roy, A.; Chaouch, M.; Besse, J. P. *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 66–73.
- (35) Herrero, M.; Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 873–884.
- (36) Khaldi, M.; De Roy, A.; Chaouch, M.; Besse, J. P. *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 66–73.
- (37) Ratke, L.; Voorhees, P. W. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Materials Processing (Engineering Materials)*; Springer: New York, 2002.
- (38) Brindley, G. W. Order-disorder in clay mineral structure. In *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*; Brindley, G. W., Brown, G., Eds.; Mineralogical Society: London, 1980; pp 125–195.
- (39) Rajamathi, M.; Subbanna, G. N.; Vishnu, P. V. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2293–2296.
- (40) Mavis, B.; Akinc, M. *J. Power Sources* **2004**, *134*, 308–317.
- (41) Ballarin, B.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Zanardi, C. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 434–441.
- (42) Scavetta, E.; Tonelli, D.; Giorgetti, M.; Nobili, F.; Marassi, R.; Berrettoni, M. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1347–1355.
- (43) Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2451–2461.
- (44) Liu, B.; Wang, X. Y.; Yuan, H. T.; Zhang, Y. S.; Song, D. Y.; Zhou, Z. X. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 855–860.
- (45) Roto, R.; Villemure, G. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *527*, 123–130.
- (46) Joo, P. *Colloids Surf., A* **1998**, *141*, 337–346.
- (47) De Pauli, C. P.; Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 161–168.
- (48) Han, X. J.; Xu, P.; Xu, C. Q.; Zhao, L.; Mo, Z. B.; Liu, T. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2763–2769.
- (49) Jayalakshmi, M.; Rao, M. M.; Kim, K.-B. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2006**, *1*, 324–333.
- (50) Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1–14.
- (51) Lyons, M. G.; Bradon, M. P. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1386–1424.
- (52) Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 1079–1087.
- (53) Dai, J.; Li, S.; Xiao, T.; Wang, D.; Reisner, D. *J. Power Sources* **2000**, *89*, 40–45.



**Résumé :** Ce travail est consacré à la synthèse de phases d'Hydroxydes Doubles Lamellaire (HDL) [NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] à morphologies contrôlées et à l'étude de la relation entre leurs propriétés structurales/microstructurales et leurs propriétés électrochimiques. Les phases HDL sont préparées par un nouveau procédé de synthèse, basé sur un traitement hydrothermale en présence d'acides aminés. Nous avons mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres de synthèse tels que la quantité d'acide aminé, la concentration de sels métalliques, le pH du milieu ainsi que la température et le temps du traitement hydrothermal ou encore la nature de l'acide aminé. Trois phases présentant différents degrés de cristallinité et différentes morphologies et représentatives des échantillons synthétisés, ont été plus particulièrement étudiées. Leur structure et microstructure ont été déterminées par affinement Rietveld en utilisant des données de diffraction des rayons X à haute résolution enregistrées au synchrotron. Ces résultats de DRX combinés avec les observations en microscopie électronique à transmission (MET) indiquent que l'élargissement des raies de diffraction 00l est principalement dû à des effets de taille, tandis que les effets, à la fois de taille et de micro-contrainte contribuent à l'élargissement anisotrope des autres réflexions *hkl*. Les micro-contraintes sont attribuées à un phénomène d'interstratification (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et d'intercroissance de deux polytypes 2H<sub>1</sub> et 3R<sub>1</sub>, confirmés et quantifiés à l'aide du logiciel DIFFaX. L'étude des propriétés électrochimiques de ces phases par voltammétrie cyclique a permis de montrer que la présence du motif d'empilement 2H<sub>1</sub> induit une nette augmentation du signal électrochimique.

**Mots clés:** *Hydroxydes Doubles Lamellaires- Acide Aminé- Méthode Rietveld- Structure/ Microstructure -DIFFaX- Polytype- Interstratification- Propriétés électrochimiques- Voltamétrie cyclique.*

**Abstract :** This work is devoted to the synthesis of NiAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Layered Double Hydroxide phases (LDH) with controlled morphology and to the study of the relationship between the structural/microstructural and electrochemical properties. The LDH phases are prepared by a new synthetic method, based on the hydrothermal synthesis in presence of amino acids. We have highlighted the influence of various synthetic parameters such as the amount of amino acid, the concentration of metal salts, the pH of the medium, the temperature and time of hydrothermal treatment as well as the amino acid nature. Three phases of different degrees of crystallinity and different morphologies, representative of synthesized samples were particularly studied. Their structures and microstructures were determined by Rietveld refinement using high-resolution synchrotron powder X-ray diffraction (XRD) data. These XRD results combined with transmission electron microscopy (TEM) observations indicate that the broadening of 00l diffraction lines is mainly due to size effects, while both size and micro-strain effects contribute to the anisotropic broadening of the other *hkl* reflections. The micro-strain are attributed to an interstratification phenomena (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and intergrowth between rhombohedral 3R<sub>1</sub> and hexagonal 2H<sub>1</sub> polytypes, confirmed and quantified using the software DIFFaX. The electrochemical properties of these phases are also studied by cyclic voltammetry showing that the presence of the 2H<sub>1</sub> stacking motifs results in a net increase of the electrochemical signal.

**Keywords:** *Layered Double Hydroxides- Amino Acid- Rietveld method- Structure/ Microstructure- DIFFaX- Polytype- Interstratification- Electrochemical properties- Cyclic voltametry.*