

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Vers une mise en forme contrôlée à basse température

Résumé Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou « argiles anioniques » sont composés de feuillets qui peuvent intercaler diverses espèces ioniques ou moléculaires d'intérêt (dépollution, énergie, santé...). Cependant, ils sont généralement obtenus sous forme non cohésive, poudres ou suspensions, ce qui limite leurs domaines d'utilisation. Des approches de consolidation à basse température peuvent désormais être exploitées pour obtenir des monolithes 3D cohésifs ou encore des matrices poreuses, ouvrant la voie vers de nouvelles perspectives applicatives.

Mots-clés Hydroxydes doubles lamellaires (HDL), argiles, consolidation à froid, congélation-sublimation, monolithes, matrices poreuses, intercalation.

Abstract Layered double hydroxides (LDHs): towards controlled shaping at low temperature

Layered double hydroxides (LDHs) or « anionic clays » are composed of sheets that can intercalate various ionic or molecular species of interest (depollution, energy, healthcare...). However, they are generally obtained in non-cohesive forms, such as powders or suspensions, limiting their actual applications. Approaches by low temperature consolidation (through cold sintering or freeze casting) may now be exploited to obtain cohesive 3D monoliths or porous scaffolds, unlocking a wealth of novel applicative perspectives.

Keywords Layered double hydroxides (LDHs), clays, cold sintering, freeze casting, monoliths, porous scaffolds, intercalation.

Des matériaux lamellaires « intercalants » aux propriétés multiples

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) représentent une famille de composés inorganiques d'intérêt pour plusieurs domaines applicatifs comme en dépollution, santé, énergie, retardateurs de flammes, capteurs, etc. [1]. Leur structure lamellaire met en jeu des feuillets parallèles d'hydroxydes métalliques (métaux bivalents et trivalents) formant des espaces interfoliaires accueillant des anions et molécules d'eau (figure 1). Leur composition générale peut être écrite sous la forme $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m}(H_2O)_n]^{x-}$. Leur intérêt provient en particulier d'une composition largement modulable et d'une grande capacité à accommoder des espèces chimiques variées, ioniques ou moléculaires, en intercalation entre les feuillets.

De nos jours, ces composés trouvent des applications essentiellement sous la forme de suspensions de nano- et microparticules, de films minces ou encore d'aérogels, mais très peu de travaux ont porté sur l'obtention de monolithes d'HDL. En effet, les procédés à base de séchage de particules ou de gels/xérogels ont mené à des assemblages non cohésifs [2]. La mise en forme de composés thermiquement métastables tels que les HDL reste en effet un défi technologique, car les méthodes de frittage usuelles, à relativement haute température, ne sont alors pas utilisables. Pourtant, l'obtention de pièces 3D, manipulables, découpables et disposant de géométrie bien définie pourrait ouvrir la voie à de nombreuses nouvelles opportunités, notamment en catalyse hétérogène, ou encore pour la mise au point d'électrolytes solides, de substituts osseux, de membranes de dépollution ou de séparation chromatographique, etc. Pour répondre à ce défi, il est alors nécessaire de développer des approches de mise en forme à « basse température ».

Des apatites biomimétiques aux HDL : l'apport du « cold sintering »

Dans un contexte similaire, les phosphates de calcium analogues au minéral osseux ou « apatites biomimétiques » sont une autre famille de composés réactifs très pertinents pour diverses applications et en particulier biomédicales ; mais ces composés hydratés, nanocristallins et hors équilibre thermodynamique sont métastables, ce qui empêche l'utilisation de procédés de consolidation/frittage conventionnels pour les mettre en forme.

Depuis 2006, il a été démontré que de tels composés pouvaient au contraire être efficacement consolidés pour former des pièces massives par une approche de frittage basse température ou « cold sintering » [3]. Pour cela, une méthodologie a été mise au point par frittage flash (« spark plasma sintering » (SPS)) typiquement à 150 °C sous 100 MPa pendant 13 min par application de pulses de courant générant des montées et descentes en température très rapides (peut-être plusieurs centaines de degrés par minute), permettant de limiter le temps passé sous chauffe et ainsi les altérations possibles des nanocristaux. Pour ces composés, la forte mobilité ionique en surface des nanocristaux d'apatites biomimétiques et la présence d'eau structurale superficielle pourraient permettre des diffusions ioniques suffisantes sans nécessité d'une activation thermique, et ainsi générer la formation de joints de grains [3].

Une telle approche a alors démontré la possibilité de préserver la quasi-totalité de l'eau présente en surface des nanocristaux (qui participe à leur bioactivité) et aussi leur caractère nanocristallin. Plus récemment, cette approche a aussi été appliquée à des phosphates de calcium amorphes avec succès, permettant – via un enrichissement avec des ions Mg^{2+} et CO_3^{2-} – de maintenir la phase amorphe, même après mise en forme [4].

Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

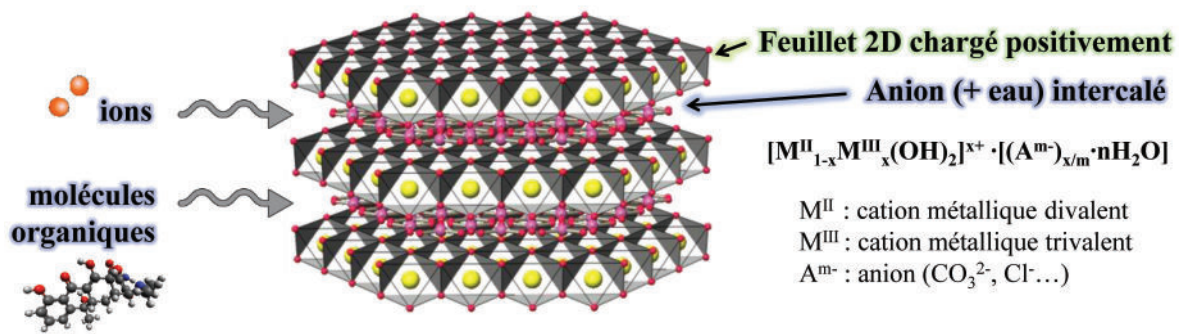


Figure 1 - Description schématique des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) mettant en avant leur capacité d'intercalation ionique ou moléculaire.

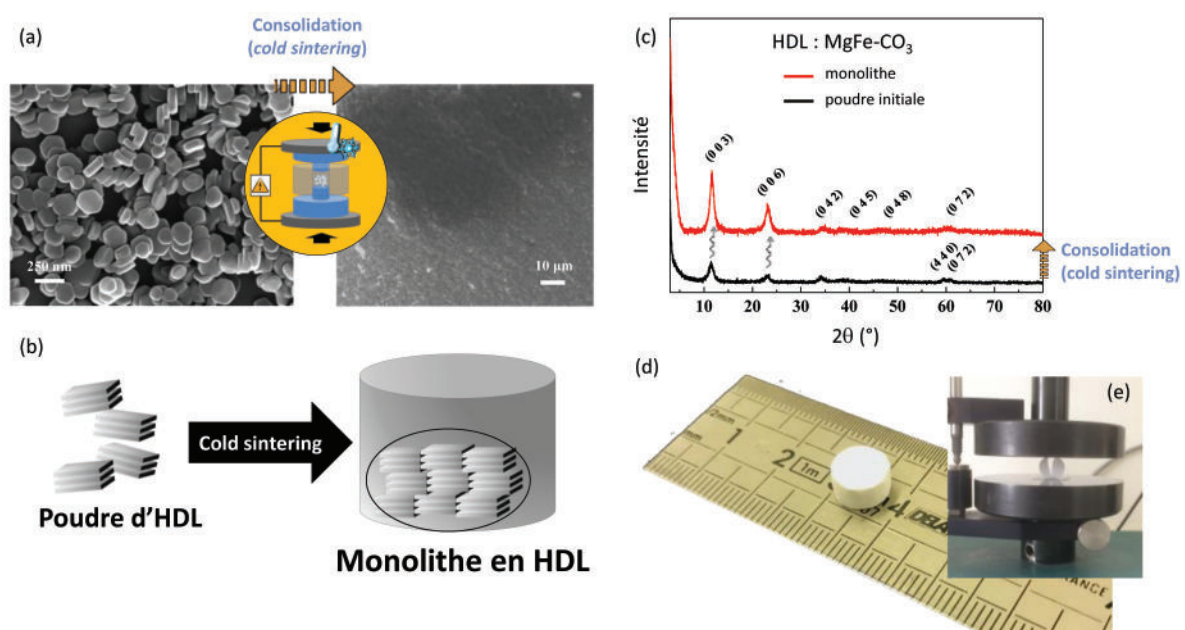


Figure 2 - Consolidation d'HDL à basse température (« cold sintering » par frittage flash SPS : 15 min à 130 °C sous 100 MPa) : (a) analyse morphologique d'une poudre d'HDL MgAl- CO_3 et du monolithe obtenu après consolidation ; (b) schéma de principe ; (c) diffractogrammes X avant et après consolidation (HDL MgFe- CO_3) ; (d) exemple de monolithe obtenu ; (e) mise en évidence du caractère mécaniquement cohésif des monolithes d'HDL par compression diamétrale (la rupture se fait de manière nette sans réduction à l'état de poudre).

D'autres travaux ont aussi été reportés sur divers matériaux, illustrant de nouveau l'intérêt de l'approche « cold sintering » [5]. Compte tenu du caractère également métastable et hydraté des HDL, l'application de cette approche a été très récemment explorée sur ces composés lamellaires [6] (figure 2).

Premiers monolithes cohésifs d'HDL...

Les travaux de « cold sintering » sur HDL [6] ont d'abord porté sur des composés de structure hydrocalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dénotés MgAl- CO_3 , impliquant des hydroxydes de magnésium et d'aluminium dans la composition des feuillets de la structure lamellaire et des ions carbonates dans les espaces inter-feuillets (écartement inter-feuillets d'environ 0,76 nm d'après les données de diffraction des rayons X (DRX)). Plusieurs tailles de particules ont été préparées, de l'ordre de 50, 160 et 2 600 nm. Plusieurs conditions SPS ont été testées, prenant en compte la stabilité

thermique de tels HDL déterminée par analyses thermiques. Des conditions optimisées de 15 min à 130 °C sous 100 MPa ont été retenues pour obtenir des monolithes d'HDL (figure 2a et d), préservant leur structure initiale sans modification détectable de l'espacement interfoliaire et demeurant hydratés (absence de dégazage pendant le traitement SPS). Le suivi du déplacement du piston SPS a clairement permis de démontrer l'existence d'une véritable étape de frittage malgré la température modérée, en plus de l'étape de compaction initiale des poudres. Le suivi par DRX a permis de mettre en évidence la texturation des monolithes obtenus, avec une forte exacerbation des raies de type (00 l) indiquant une tendance à l'alignement des particules d'HDL de manière perpendiculaire à la direction d'application de la pression mécanique sous SPS. Une telle texturation sans altération des particules et de la structuration des feuillets d'HDL est un atout majeur pour les applications visées de tels monolithes, afin de favoriser l'accès latéral aux espaces interfoliaires en vue de la possible intercalation ou libération d'ions/molécules.

Les effets de la densification par consolidation basse température peuvent clairement être observés par microscopie (ex. : microscopie électronique à balayage, MEB), mettant en évidence le caractère fortement connecté des particules adjacentes au sein des monolithes (*figure 2a*). Un taux de densification entre 67 et 99 % en fonction de la taille des particules initiales d'HDL a ainsi pu être évalué par mesure des densités apparentes. Comme attendu, les HDL présentant les particules initiales les plus petites ont mené à la densification la plus élevée. Cependant, certaines applications (ex. : substituts osseux, dépollution...) peuvent bénéficier d'une densification partielle, mettant en avant des porosités résiduelles pouvant être exploitées pour le piégeage ou la libération d'ions ou molécules d'intérêt. La tenue mécanique des monolithes obtenus dans cette étude pilote a été évaluée, menant typiquement à des valeurs de résistance en compression diamétrale de l'ordre de $\sigma = 6$ MPa, offrant une manipulabilité aisée des pièces (*figure 2e*).

La possibilité d'étendre cette approche de consolidation à basse température à d'autres compositions chimiques d'HDL, et notamment mettant en jeu des ions plus biocompatibles (ex. : Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a alors été démontrée, avec les exemples d'HDL MgFe-CO_3 (structure pyroaurite, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) et CaFe-Cl (structure type hydrocalumite, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [6]. Outre la sélection d'ions plus ou moins adaptés à une application visée, la composition chimique des feuillettes des HDL considérés et la nature des ions intercalants peuvent aussi impacter les propriétés mécaniques intrinsèques des HDL et leur réactivité/capacité à se consolider. Par chimie théorique (théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)), il est notamment possible de remonter aux valeurs de modules d'Young intrinsèques des feuillettes d'HDL, par exemple $E = 169$ GPa pour MgAl-CO_3 et $E = 93$ GPa pour CaFe-Cl , significativement distinctes.

Expérimentalement, il a été montré que des anions intercalants divalents (tels que CO_3^{2-}) impactaient notamment la structure et la réactivité des espaces interfoliaires en interagissant plus fortement avec les feuillettes cationiques que des anions monovalents (tels que Cl^-), et limitaient ainsi les capacités de « gonflement » des sites d'intercalation en modifiant leur rigidité locale.

De manière intéressante, des monolithes cohésifs ont de nouveau pu être obtenus par « cold sintering » malgré des compositions/structures variées, et sans altération notable après consolidation, à l'exception d'une exacerbation des raies de diffraction X (00 ℓ), témoignant de nouveau d'une texturation des monolithes (*figure 2c*). Ici, utilisant les mêmes conditions de traitement SPS que précédemment, à 130 °C, les monolithes se sont avérés présenter des résistances en compression diamétrale σ de l'ordre de 11,5 et 8,5 MPa respectivement pour MgFe-CO_3 et CaFe-Cl , donc supérieures à celles mesurées précédemment sur MgAl-CO_3 , confirmant que la composition chimique de l'HDL (et les modifications physico-chimiques qui en découlent) permet de moduler les propriétés mécaniques finales des monolithes obtenus. Notons qu'il s'agit là par exemple des mêmes ordres de grandeurs que ceux mesurés sur des monolithes d'apatites biomimétiques envisagés pour des applications osseuses en sites non porteurs (ex. : membres supérieurs).

Comme mentionné précédemment, l'intérêt des HDL provient essentiellement de leur capacité à intercaler des ions ou molécules d'intérêt (*figure 3a*). Ainsi, il est important de s'assurer que les espaces interfoliaires demeurent accessibles après consolidation. Pour ce faire, des mesures d'adsorption d'eau ont été réalisées afin de sonder les sites effectivement accessibles en conditions d'immersion en solution aqueuse [6]. Les isothermes d'adsorption d'eau se sont avérées similaires pour une composition chimique donnée, quelle que

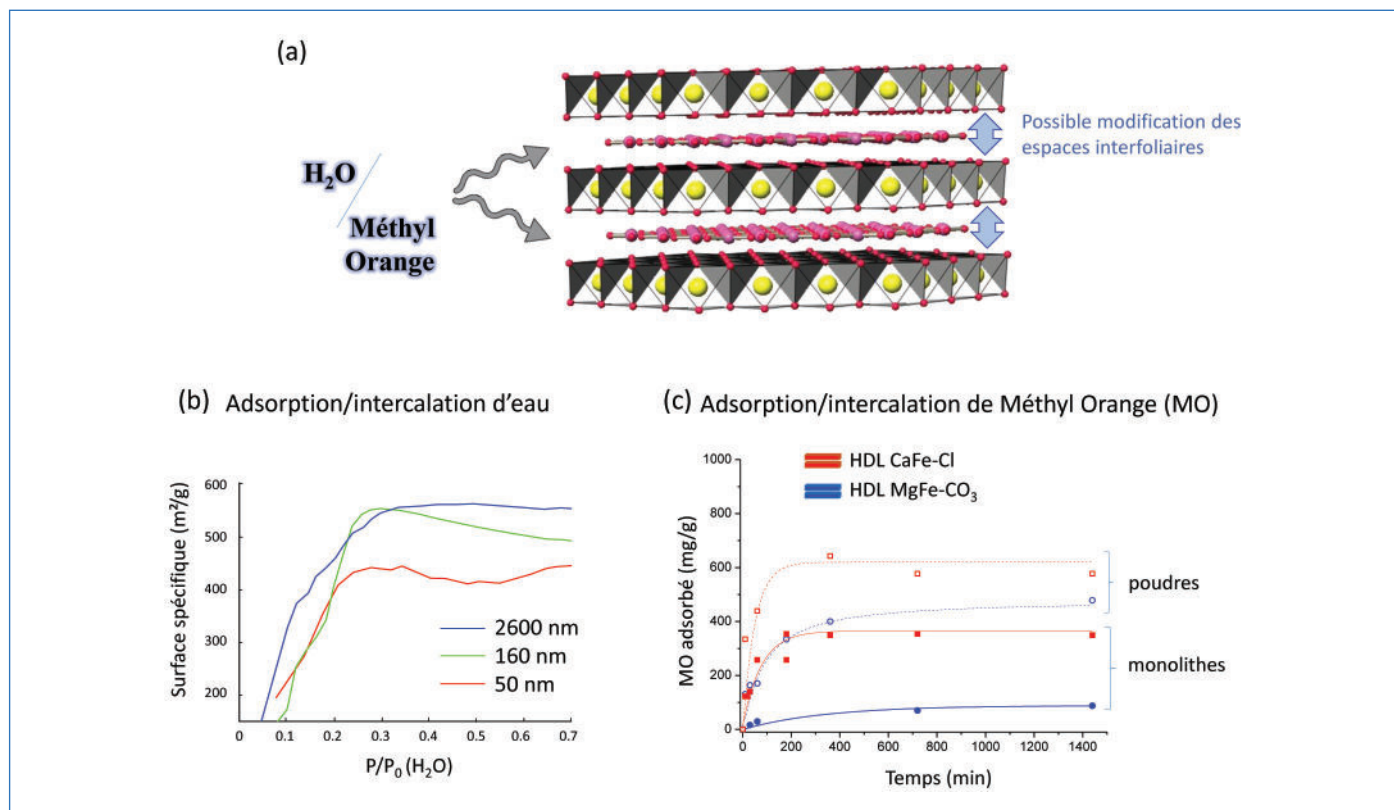


Figure 3 - Intercalation d'espèces chimiques dans les espaces interfoliaires des HDL : (a) représentation schématique ; (b) évolution de la surface spécifique accessible à la vapeur d'eau en fonction de la pression relative ; (c) exemple d'intercalation de méthyl orange (MO) comme molécule modèle.

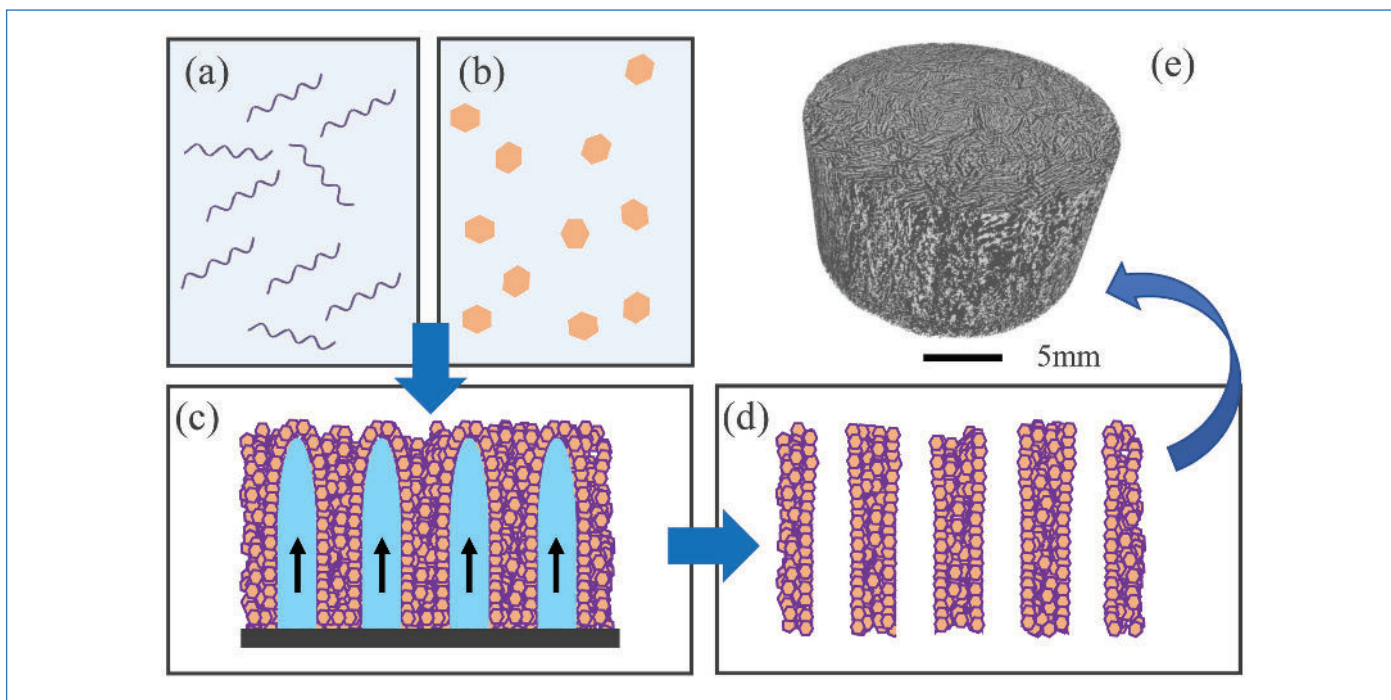


Figure 4 - Schéma de principe du procédé de « freeze-casting » : (a) et (b) les polymères et (nano)particules d'intérêt sont mis en solution/suspension dans le solvant ; (c) la congélation orientée permet la formation de cristaux de solvant autour desquels des murs composites se forment ; (d) la sublimation des cristaux de solvant permet de générer une porosité grâce à leur empreinte. La figure (e) est une reconstruction d'image tridimensionnelle issue de la microtomographie X. Les zones claires représentent la porosité alors que les zones plus sombres correspondent aux murs composites.

soit la taille moyenne des particules testées. À faible pression relative de vapeur d'eau, la forme des isothermes peut être reliée à l'affinité de l'eau pour la surface des particules d'HDL. Une hystérésis a pu être observée dans tous les cas entre les étapes d'adsorption et de désorption, témoignant de l'affinité de l'eau pour les espaces inter-feuillets. Les monolithes d'HDL ont adsorbé de fortes quantités d'eau, proches de 15 % à saturation, soulignant la possibilité d'accéder aux sites d'intercalation, même après consolidation, et donc de maintenir la réactivité des HDL. Cela a par ailleurs été confirmé en déterminant l'évolution de la surface spécifique accessible aux molécules d'eau en fonction de l'humidité relative (figure 3b), suivant une méthodologie préalablement mise au point pour l'étude de composés intercalants/gonflants de type argiles [7]. L'une des applications possibles des monolithes d'HDL pourrait être en dépollution. Afin d'illustrer cela, des expérimentations d'adsorption/intercalation d'un polluant modèle, le colorant méthyl orange (MO), ont été réalisées à la fois sur les poudres initiales et sur les monolithes obtenus par « cold sintering » comme décrit précédemment (figure 3c). Les résultats indiquent qu'à la fois les poudres et les monolithes peuvent effectivement retenir le MO. Si des capacités moindres ont été obtenues pour les monolithes par rapport aux poudres, ce qui est attendu pour tout matériau consolidé dû à une diminution de la surface d'échange, ces expérimentations démontrent clairement la possibilité d'utiliser ces monolithes pour leurs capacités d'adsorption/intercalation encore significatives.

Composites organiques-inorganiques poreux...

En fonction des caractéristiques souhaitées pour les pièces 3D, il peut être pertinent de disposer de matériaux poreux permettant une mise en contact contrôlée avec un fluide. Dans ce cadre, l'utilisation d'une matrice polymère permet

une mise en forme relativement aisée tout en générant une macroporosité (quelques centaines de microns) interconnectée. De plus, des particules inorganiques de type HDL peuvent être associées afin de conférer des fonctionnalités additionnelles (bioactivité, délivrance de principes actifs) et d'optimiser les propriétés mécaniques de tels composites organiques-inorganiques. De nouveau, une approche à basse température est requise pour ne pas altérer d'une part le réseau polymérique et d'autre part les cristaux d'HDL. À cette fin, la technique de congélation-sublimation ou « freeze-casting » apparaît particulièrement adaptée, d'autant qu'il est possible – moyennant un appareillage adapté – de contrôler la direction et la vitesse du flux de congélation (ex. : cristallisation de la glace) afin d'obtenir des matrices à porosité directionnelle particulièrement adaptées à la percolation de fluides.

Cette technique de « freeze-casting » requiert dans un premier temps la mise en solution d'un polymère dans un solvant adéquat de manière concomitante à la mise en suspension des particules d'HDL, suivie de leur homogénéisation (figure 4a et b). Dans un second temps, la congélation orientée de la suspension permet de contrôler le front de solidification du solvant (l'eau le plus souvent) par une maîtrise du gradient de température (figure 4c). Au cours de cette étape, les chaînes polymériques et les particules inorganiques sont repoussées autour des cristaux de solvant (ex. : glace). S'ensuit une étape de sublimation de ces cristaux qui agissent comme une empreinte induisant la génération d'une porosité colonnaire interconnectée (figure 4d).

La preuve de concept avec les HDL s'est inspirée de travaux précédents ayant mené à la fabrication de composites organiques-inorganiques impliquant des charges minérales en phosphate de calcium ou en verre bioactif [8]. Elle a été réalisée avec des particules d'HDL de composition $MgFe-CO_3$ et utilisant l'alginate de sodium comme polymère modèle. Les matrices obtenues après mise en forme par « freeze-casting »

présentent effectivement une structure macroporeuse, comme attesté par des analyses par MEB et par microtomographie X (figure 4e). Les micrographies MEB ont par ailleurs permis de mettre en évidence la présence de particules d'HDL enchâssées dans les murs constituant la porosité, et dont certaines sont exposées en surface, les rendant ainsi disponibles pour interagir avec un fluide percolant à travers la porosité. L'analyse structurale par DRX a par ailleurs montré que cette approche à basse température n'altérerait pas les caractéristiques des particules d'HDL initialement introduites. Ces résultats permettent donc d'envisager des applications variées, notamment dans le domaine biomédical, par exemple pour la régénération osseuse.

Une large variété de nouvelles applications

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des composés thermiquement métastables, requérant donc des approches de mise en forme à basse température. La méthodologie de consolidation à froid (« cold sintering ») préalablement mise au point sur des apatites biomimétiques a permis d'obtenir, pour la première fois, des monolithes d'HDL cohésifs et texturés, et ce pour différentes compositions et structures d'HDL. De telles pièces tridimensionnelles continuent à présenter une forte réactivité au niveau des espaces interfoliaires et peuvent ainsi mettre en œuvre des propriétés d'intercalation pertinentes.

L'obtention à basse température de matrices 3D poreuses minérales-organiques associant un polymère et des particules d'HDL enchâssées dans les murs de la porosité a également été explorée, par congélation-sublimation (« freeze-casting »). Il est ainsi possible d'obtenir des composites architecturés macroporeux et à porosité directionnelle permettant d'envisager la percolation de fluides, et ainsi une mise en contact avec les particules d'HDL exposées en surface des murs polymériques.

De telles approches « basse température » sont particulièrement adaptées à des composés réactifs et métastables comme les HDL et permettent d'envisager une large variété de nouvelles applications, de la catalyse à la dépollution, en passant par les substituts osseux et autres électrolytes solides.

Ce travail a été réalisé via une collaboration franco-coréenne en partie financée dans le cadre de projets Hubert Curien STAR, gérés par Campus France et par l'International Cooperation Program de la National Research Foundation of Korea (NRF-2017K1A3A1A21013758).

- [1] L.P.F. Benício *et al.*, Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2015**, 39, p. 1-13; S. Tang *et al.*, Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: a review, *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1103, p. 32-48; G.H. Gwak, M.K. Kim, J.M. Oh, Composites of quasi-colloidal layered double hydroxide nanoparticles and agarose hydrogels for chromate removal, *Nanomaterials*, **2016**, 6, p. 1-12.
- [2] S. Han *et al.*, Hierarchically porous cobalt aluminum layered double hydroxide flowers with enhanced capacitance performances, *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52, p. 6081-92; N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Fukui, K. Nakanishi, M. Takahashi, Fabrication of hierarchically porous monolithic layered double hydroxide composites with tunable microcages for effective oxyanion adsorption, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 57187-192; Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced sorption affinity for anionic species, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, p. 7702-08.
- [3] C. Drouet *et al.*, Bioceramics: spark plasma sintering (SPS) of calcium phosphates, *Adv. Sci. Technol.*, **2006**, 49, p. 45-50; C. Drouet *et al.*, Nanocrystalline apatites: from powders to biomaterials, *Powd. Technol.*, **2009**, 190, p. 118-122; D. Grossin *et al.*, Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects, *Acta Biomater.*, **2010**, 6, p. 577-585.
- [4] M. Luginina *et al.*, First successful stabilization of consolidated amorphous calcium phosphate (ACP) by cold sintering: toward highly-resorbable reactive bioceramics, *J. Mat. Chem. B*, **2020**, 8, p. 629-635.
- [5] J. Guo *et al.*, Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2019**, 49, p. 275-295; S. Grasso *et al.*, A review of cold sintering processes, *Adv. Appl. Ceram.* **2020**, 119, p. 115-143; S.H. Bang, T. Herisson De Beauvoir, C.A. Randall, Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2019**, 39, p. 1230-36.
- [6] H.J. Kim *et al.*, Cold sintering yields first layered double hydroxides (LDH) monolithic materials, *Mat. Sci. Eng. B*, **2022**, 280, art. 115704.
- [7] F. Salles *et al.*, Hydration sequence of swelling clays: evolutions of specific surface area and hydration energy, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 333, p. 510-522.
- [8] M. Schardosim *et al.*, Freeze-casting for PLGA/carbonated apatite composite scaffolds: structure and properties, *Mat. Sci. Eng. C*, **2017**, 77, p. 731-738; P. Lagarrigue *et al.*, Poly(d,l-lactide)-grafted bioactive glass nanoparticles: from nanobricks to freeze-cast scaffolds for bone substitution, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5, p. 5278-91.

Christophe DROUET^{*1}, directeur de recherche CNRS, **Jérémy SOULIÉ**^{*1}, maître de conférences, **Precillia LAGARRIGUE**¹, chercheuse postdoctorale, **Fabrice SALLES**², chargé de recherche CNRS, **Philippe TRENS**³, professeur, et **Jae-Min OH**⁴, associate professor.

¹CIRIMAT, Université de Toulouse.

²Institut Charles Gerhardt (ICGM), Université de Montpellier.

³École nationale supérieure de chimie de Montpellier, ICGM-ENSCM, Université de Montpellier.

⁴Dongguk University, Séoul (Corée du Sud).

* christophe.drouet@cirimat.fr ; jeremy.soulie@toulouse-inp.fr



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr